



**SERBEST VE İMMOBİLİZE *Saccharomyces cerevisiae* İLE REMAZOL
SARI (RR) TEKSTİL BOYASI BİYOSORPSİYONUNUN
İNCELENMESİ**

Fatma ERDEM

**DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

ARALIK 2015

Fatma ERDEM tarafından hazırlanan “SERBEST VE İMMOBİLİZE *Saccharomyces cerevisiae* İLE REMAZOL SARI (RR) TEKSTİL BOYASI BİYOSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ ” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof.Dr. Mübeccel ERGUN
Kimya Mühendisliği, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum

.....

Başkan : Prof.Dr. Afife GÜVENÇ
Kimya Mühendisliği, Ankara Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum

.....

Üye : Prof.Dr. H. Canan CABBAR
Kimya Mühendisliği, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum

.....

Üye : Doç. Dr. Hikmet TÜRK KATIRCIOĞLU
Biyoloji Eğitimi, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum

.....

Üye : Yrd. Doç. Dr. Nihan KAYA
Kimya Mühendisliği, Hitit Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum

.....

Tez Savunma Tarihi: 21/12/2015

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Doktora Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....
Prof. Dr. Metin GÜRÜ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Fatma ERDEM

18.12.2015

SERBEST VE İMMOBİLİZE *Saccharomyces cerevisiae* İLE REMAZOL SARI (RR)
TEKSTİL BOYASI BİYOSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ

(Doktora Tezi)

Fatma ERDEM

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Aralık 2015

ÖZET

Yapılan bu çalışmanın ilk kısmında reaktif tekstil boyalarından Remazol Sarı (RR) giderimi ısıtma işlemiyle ölü forma getirilmiş *Saccharomyces cerevisiae* ile kesikli sistemde pH, sıcaklık, başlangıç boya ve biyosorbent konsantrasyonu gibi çeşitli parametrelere bağlı olarak incelenmiştir. pH=2; C₀= 400 ppm; C_b= 2 g/L; T = 25 °C ve karıştırma hızı = 140 rpm koşullarında % 88 giderim ve 163 mg/g biyosorpsiyon kapasitesine ulaşılmıştır. Biyosorbente EtOH ve NaCl ile ön işlem yapıp biyosorpsiyona etkisi incelenmiştir. Biyosorpsiyon deneylerinde kullanılan boya yüklü *S. cerevisiae*'ya desorpsiyon çalışmaları 0,5 M NaOH ve pH değeri 8'e ayarlı su ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen deneysel veriler Langmuir, Freundlich, Temkin ve Harkins-Jura izoterm modellerine uygulanarak model sabitleri belirlenmiştir. Biyosorpsiyon prosesine ait termodinamik parametreler hesaplanmıştır. Sistemin kinetik hız modellerine uyumluluğu araştırılmıştır. Ölçüm belirsizliği çalışmaları gerçekleştirilmiştir. *S. cerevisiae*'nın biyosorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR ve SEM analizleri yapılmıştır. Çalışmanın ikinci kısmında immobilizasyon çalışmaları gerçekleştirilerek pomza taşı ve sentezlenen silika jel immobilizasyon destek matrisi olarak kullanılmıştır. Sentezlenen silika jele sentez aşamasında *S. cerevisiae* eklenerek elde edilen immobilize biyosorbent ile biyosorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Diğer immobilizasyon matrisi pomzaya çeşitli ön işlemler yapıp (HCl, Distile su, NaOH) sprey, dehidratasyon ve üreme ortamına ekleme gibi farklı immobilizasyon teknikleri uygulanmıştır. En yüksek Remazol Sarı (RR) boya giderim değerine HCl ile ön işlem görmüş pomzanın üreme ortamına eklenmesi ile elde edilen immobilize biyosorbent ile ulaşılmıştır. 0,5M NaOH ve pH değeri 8'e ayarlı su ile desorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. pH, başlangıç biyosorbent ve boya konsantrasyonunun Remazol Sarı (RR) giderimine etkisi Box-Wilson deneysel tasarım yöntemiyle incelenip optimum çalışma koşulları pH 3, C_b 2,5 g/L ve C₀ 400 ppm olarak belirlenerek % 99 giderim ve 140 mg/g biyosorpsiyon kapasitesine ulaşılmıştır. Karakterizasyon çalışmaları kapsamında HCl ile ön işlem görmüş pomzanın üreme ortamına eklenmesi ile elde edilen immobilize biyosorbente biyosorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR ve SEM analizleri yapılarak biyosorpsiyon mekanizması incelenmiştir.

Bilim Kodu : 912.1.023
Anahtar Kelimeler : Remazol Sarı(RR), Biyosorpsiyon, Immobilizasyon
Sayfa Adedi : 165
Danışman : Prof. Dr. Mübeccel ERGUN

INVESTIGATION OF REMAZOL YELLOW (RR) BIOSORPTION WITH FREE AND
IMMOBILISED *Saccharomyces cerevisiae*

(Ph. D. Thesis)

Fatma ERDEM

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

December 2015

ABSTRACT

In the first part of this study biosorption of Remazol Yellow (RR) textile dye from the waste water was investigated onto thermally dried *S. cerevisiae* in a batch system as a function of pH, temperature, initial dye and biomass concentration. At pH=2; C_0 = 400 ppm; C_b = 2 g/L; T = 25 °C with a stirring rate = 140 rpm the highest removal 88% and biosorption capacity 163 mg/g was found. Ethanol and NaOH was used as pretreatment agent for the biosorbent and desorption studies were done with water pH 8 and 0,5 M NaOH. The Freundlich, Langmuir, Temkin, Harkins-Jura adsorption models were used for the mathematical description of the biosorption equilibrium and isotherm constants were evaluated. Kinetic model was investigated for the biosorption process and thermodynamic parameters were also calculated. For measurement uncertainty studies repeatability, reproducibility, limit of detection (LOD) and limit of quantity (LOQ) were investigated. For characterization studies SEM and FTIR analyses were done for *Saccharomyces cerevisiae* before and after the biosorption. Second part, immobilization studies were done with pumice stone and synthesized silica gel. For silica gel acid-base two step method was used and *Saccharomyces cerevisiae* was added at synthesis step. For pumice stone some pretreatment studies were made with water, HCl and NaOH and with different immobilization technics like dehydration, spray and added to growth medium were used. The best removing (99%) was caught with HCl pretreatment pumice stone adding to growth medium of *S. cerevisiae*. Desorption studies were carried out with water of pH 8 and 0,5 M NaOH. pH, initial biosorbent and dye concentration were examined with Box-Wilson experimental design method and optimum working conditions were found pH 3, C_b 2,5 g/L ve C_0 400 ppm with 99% dye remove and 140 mg/g biosorption capacity. For characterization studies SEM and FTIR analyses were done to the biosorbent before and after the biosorption.

Science Code : 912.1.023

Key Words : Remazol Yellow (RR), Biosorption, Immobilization

Page Number : 165

Supervisor : Prof. Dr. Mübeccel ERGUN

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışması boyunca çok kıymetli bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, hayatımın en önemli dönemeçlerini yaşadığım bu çalışma sürecinde her daim beni anlayış ve sıcaklığı ile karşılayıp kucak açan çok değerli hocam Prof. Dr. Mübeccel ERGUN'a, her başım sıkıştığında hiç çekinmeden dertleşebildiğim, yaşadığım her olumsuzlukta gözlerindeki gülücükle içime umut dolduran, akademisyenliğinden, dostluğundan, ahlalığından nasiplenebildiğim çok değerli hocam Doç. Dr. Ayşe TOSUN'a, lisans eğitimim boyunca kendisinden hiç ders alma şansım olamadığı için üzüldüğüm ancak gerçekleşen her toplantıda katkılarıyla bana yeni bir bakış açısı kazandıran çok değerli hocam Prof. Dr. H. Canan CABBAR'a, farklı bir disipline ait bilgi ve donanımı ile çalışmamı zenginleştirip her daim yardımseverliği ile bana eşlik eden çok değerli hocam Doç. Dr. Hikmet TÜRK KATIRCIOĞLU'na çok teşekkür ederim.

Bu çalışma boyunca en küçüğünden en büyüğüne değerli katkılarıyla bana yardımcı olan tüm arkadaşlarıma, yaptığım her işte manevi desteklerini hep yanımda hissettiğim anne ve babama çok teşekkür ederim.

Hayattaki şükür sebebim, varlığıyla hayatımı çiçeklendiren canım eşim Arda ERDEM'e ve bu tez sürecinde dünyaya gözlerini açan, bana anneliği tattıran, hayatımın tezi, gözlerinde hayata birkez daha umutla, mutlulukla bakma fırsatına eriştiğim, minik keleşim Zeynep Sena'ma çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	xii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xiv
RESİMLERİN LİSTESİ	xviii
SİMGELER VE KISALTMALAR	xix
1. GİRİŞ	1
2. BOYA ve TEKSTİL ATIK SUYU.....	5
2.1. Boyar Maddeler ve Sınıflandırılması	5
2.1.1. Çözünürlüklerine göre boyar maddelerin sınıflandırılması.....	5
2.1.2. Kimyasal yapılarına göre boyar maddelerin sınıflandırılması	5
2.1.3. Boyama özelliklerine göre boyar maddelerin sınıflandırılması.....	7
2.2. Remazol Boyalar	8
2.3. Remazol Sarı (RR) Özellikleri	9
2.4. Atık Su Arıtım Teknikleri.....	10
2.4.1. Kimyasal yöntemler.....	12
2.4.2. Fiziksel yöntemler	14
2.4.3. Biyolojik yöntemler	15
2.5. Rejenerasyon (Desorpsiyon).....	19
2.6. Biyosorbente Yapılan Ön İşlemler.....	19
2.7. İzoterm Modelleri.....	20

Sayfa

2.7.1. Langmuir izotermi.....	20
2.7.2. Freundlich izotermi.....	21
2.7.3. Temkin izotermi.....	22
2.7.4. Harkins-Jura izotermi.....	23
2.8. Biyosorpsiyon Kinetiği.....	23
2.8.1. Yalancı birinci derece kinetik model.....	24
2.8.2. Yalancı ikinci derece kinetik model.....	24
2.8.3. Partikül içi difüzyon modeli.....	25
2.8.4. İzoterm verilerinin kullanımı.....	25
2.9. Biyosorpsiyon Termodinamiği.....	26
2.10. Ölçüm Belirsizliği Çalışmaları.....	26
2.10.1. Ölçüm sonuçlarının değerlendirilmesi.....	26
2.10.2. Tayin limiti (LOD).....	28
2.10.3. Ölçüm limiti (LOQ).....	28
2.11. İstatistiksel Analiz ve Matematiksel Modelleme.....	29
2.11.1. Cevap yüzey yöntemi.....	29
2.11.2. Cevap yüzey yöntemi tasarımı.....	30
2.11.3. Model uygunluğunun test edilmesi	33
3. İMMOBİLİZASYON.....	35
3.1. İmmobilizasyon Yöntemleri.....	36
3.1.1. Yüzeye tutunma.....	36
3.1.2. Kovalent bağlama.....	37
3.1.3. Çapraz bağlama.....	37
3.1.4. Mikrokapsülleme.....	37

Sayfa

3.1.5. İnert bir desteğe tutuklama (immobilizasyon).....	37
3.2. İmmobilizasyon Destek Malzemeleri.....	38
3.2.1. Silika jel.....	38
3.2.2. Pomza.....	41
4. KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	43
4.1. Kesikli Sistem Biyosorpsiyon Çalışmaları.....	43
4.2. İmmobilizasyon Çalışmaları.....	47
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	53
5.1. Metaryal ve Metod.....	53
5.2. Kesikli Sistem Biyosorpsiyon Deneylerinin Yapılışı.....	55
5.2.1. Mikroorganizma hazırlanışı.....	55
5.2.2. Eğik agar ortamı.....	55
5.2.3. Ön aktiveleştirme işlemi.....	55
5.2.4. Üreme ortamının hazırlanışı.....	56
5.2.5. Biyosorpsiyon deneyleri.....	56
5.2.6. Boya analizi.....	57
5.3. Desorpsiyon Çalışmaları.....	57
5.4. Ön işlem Çalışmaları.....	58
5.4.1. Etanol ile ön işlem.....	58
5.4.2. NaCl ile ön işlem.....	58
5.5. İmmobilizasyon Deneylerinin Yapılışı.....	58
5.5.1. Silika jel sentezi.....	58
5.5.2. Silika jel karakterizasyonu.....	59
5.5.3. <i>S. cerevisiae</i> 'nın silika jele immobilizasyonu.....	59

5.5.4. Pomza.....	60
5.6. Karakterizasyon Çalışmaları.....	63
5.6.1. FTIR analizi.....	63
5.6.2. SEM analizi	63
6. DENEYSEL SONUÇLAR ve DEĞERLENDİRME.....	65
6.1. UV-Vis Dalga Boyu Taraması Çalışmaları.....	65
6.2. UV-Vis Kalibrasyon Grafiği.....	66
6.3. Biyosorpsiyon denge süresi belirleme çalışması.....	66
6.4. pH Etkisinin Belirlenmesi.....	70
6.5. Başlangıç Biyosorbent Konsantrasyonunun Etkisi.....	72
6.6. Başlangıç Remazol Sarı (RR) Konsantrasyonunun Etkisi.....	75
6.7. Sıcaklık Etkisi.....	77
6.8. Ölçüm Sonuçları Değerlendirme Çalışmaları.....	79
6.8.1. Tekrarlanabilirlik ve tekrarüretilebilirlik çalışmaları.....	79
6.8.2. UV-Vis spektrofotometre için tespit (LOD) ve tayin (LOQ) limiti	81
6.9. İzoterm Modelleri.....	82
6.9.1. Langmuir izotermi.....	82
6.9.2. Freundlich izotermi.....	84
6.9.3. Temkin izotermi.....	85
6.9.4. Harkins-Jura izotermi.....	86
6.10. Biyosorpsiyon Termodinamiği.....	87
6.10.1. Biyosorpsiyon ısısı.....	87
6.11. Kinetik Modelleme.....	89
6.11.1. Yalancı birinci derece kinetik model.....	89

Sayfa

6.11.2. Yalancı ikinci derece kinetik model.....	90
6.11.3. Partikül içi difüzyon modeli.....	91
6.11.4. İzoterm verilerinin kullanımı.....	92
6.12. Ön İşlem Çalışmaları.....	92
6.13. Desorpsiyon Çalışmaları.....	94
6.14. Karakterizasyon Çalışmaları.....	94
6.14.1. FTIR analizi.....	94
6.14.2. SEM analizi.....	96
6.15. İmmobilizasyon Çalışmaları.....	97
6.15.1. Silika jel sentezi ve immobilizasyon çalışmaları.....	97
6.15.2. Pomza ve immobilizasyon çalışmaları.....	100
6.15.3. Desorpsiyon çalışmaları.....	112
6.15.4. Box Wilson tasarım çalışması.....	112
6.15.5. Karakterizasyon çalışmaları.....	119
7. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	123
KAYNAKLAR.....	129
EKLER.....	139
EK-1. Remazol Sarı (RR) boyası için DyeStar firmasından alınan güvenlik bilgi formu	140
EK-2. Student t tablosu.....	145
EK-3. Biyosorpsiyon deneylerinden elde edilen % giderim ve q (mg/g) değerlerinin zamanla değişim grafikleri.....	146
EK-4. Design Expert 9.0 Program Verileri.....	162
ÖZGEÇMİŞ.....	165

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Remazol Sarı (RR) tekstil boyası özellikleri.....	10
Çizelge 2.2. Karakteristik tekstil atık suyu bileşimi.....	11
Çizelge 2.3. Biyosorpsiyona etki eden faktörler	17
Çizelge 2.4. Biyosorbentler ve örnekleri	18
Çizelge 2.5. Üç faktörlü tasarım için plan matrisi.....	32
Çizelge 2.6. Anova testinde kullanılan değerler	33
Çizelge 3.1. Silika arojellerin genel özellikleri	38
Çizelge 3.2. Pomzanın genel kimyasal bileşimi.....	41
Çizelge 5.1. Silika jel sentezinde kullanılan kimyasallar ve miktarları.....	59
Çizelge 6.1. Farklı pH değerlerinde elde edilen % giderim ve q (mg/g) değerleri	70
Çizelge 6.2. Farklı başlangıç biyosorbent konsantrasyonu değerlerinde elde edilen % giderim ve q (mg/g) değerleri.....	73
Çizelge 6.3. Farklı başlangıç boya konsantrasyonu değerlerinde elde edilen % giderim ve q (mg/g) değerleri.....	75
Çizelge 6.4. Farklı sıcaklık değerlerinde (25 °C, 35 °C, 45 °C, 55 °C) elde edilen % giderim ve q (mg/g) değerleri	77
Çizelge 6.5. Belirlenen deney koşullarında gerçekleştirilen tekrarlanabilirlik ve tekrarüretilebilirlik çalışma sonuçları.....	80
Çizelge 6.6. LOD, LOQ çalışmalarına ait veriler ve istatistiksel sonuçlar	81
Çizelge 6.7. Seçilen farklı sıcaklık ve boya konsantrasyonu değerlerinde elde edilen (C_e) ve q_e (mg/g) değerleri.....	83
Çizelge 6.8. Langmuir model parametreleri.....	83
Çizelge 6.9. Freundlich model parametreleri	84
Çizelge 6.10. Temkin model parametreleri	85
Çizelge 6.11. Harkins-Jura izoterm model parametreleri.....	86
Çizelge 6.12. Farklı sıcaklık değerlerinde elde edilen termodinamik parametreler	88

Çizelge	Sayfa
Çizelge 6.13. Yalancı birinci derece kinetik model için bulunan sabitler.....	90
Çizelge 6.14. Yalancı ikinci derece kinetik model için bulunan sabitler	91
Çizelge 6.15. Partikül içi difizyon modeli için bulunan sabitler.....	92
Çizelge 6.16. Biyosorbent FTIR spektrumunda gözlenen piklerdeki değişim	95
Çizelge 6.17. Pomzaya ölü ve canlı formdaki <i>S. cerevisiae</i> 'nın sprej immobilizasyonu sonucu elde edilen sonuçların özeti	103
Çizelge 6.18. Su, HCl ve NaOH ile ön işlem görmüş pomzaların biyosorpsiyon deneylerinde doğrudan kullanılması sonucu elde edilen sonuçların özeti.....	107
Çizelge 6.19. Ön işlemsiz ve ön işlemlili pomzaların üreme ortamına eklenmesi ile elde edilen immobilize biyosorbentler ile elde edilen sonuçların özeti.....	111
Çizelge 6.20. Plan matrisindeki bağımsız değişkenlerin gerçek değerleri.....	113
Çizelge 6.21. Design Expert 9.0 programı ile elde edilen modele ait değerler.....	114
Çizelge 6.22. Deneysel ve teorik elde edilen % giderim değerleri ile buna bağlı olarak hesaplanan % hata değerleri	115
Çizelge 6.23. İmmobilize biyosorbent FTIR spektrumunda gözlenen pikler	120
Çizelge 7.1. Deneysel olarak elde edilen sonuçlar tablosu	123

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Remazol yapısı.....	9
Şekil 2.2. Boyar madde içeren atıksuların arıtımında kullanılan prosesler diyagramı...	12
Şekil 3.1. Biyolojik materyalin silika jele immobilizasyon işlemi akış şeması	42
Şekil 6.1. Remazol Sarı (RR) için dalga boyu taraması.....	65
Şekil 6.2. Remazol Sarı (RR) için kalibrasyon grafiği.....	66
Şekil 6.3. Remazol Sarı (RR) derişiminin zamanla değişimi ($C_0=200$ ppm; $C_b = 2$ g/L; pH = 2; T = 25 °C; Karıştırma hızı = 140 rpm).....	67
Şekil 6.4. Remazol Sarı (RR) biyosorpsiyonunda % giderim değerinin zamanla değişimi ($C_0=200$ ppm; $C_b = 2$ g/L; pH = 2; T = 25 °C; Karıştırma hızı = 140 rpm).....	67
Şekil 6.5. Remazol Sarı (RR) biyosorpsiyonunda biyosorpsiyon kapasitesinin zamanla değişimi ($C_0=200$ ppm; $C_b = 2$ g/L; pH = 2; T = 25 °C; Karıştırma hızı = 140 rpm).....	68
Şekil 6.6. Remazol Sarı (RR) derişiminin zamanla değişimi ($C_0=400$ ppm; $C_b = 2$ g/L; pH = 2; T = 25 °C; Karıştırma hızı = 140 rpm).....	68
Şekil 6.7. Remazol Sarı (RR) biyosorpsiyonunda % giderim değerinin zamanla değişimi ($C_0=400$ ppm; $C_b = 2$ g/L; pH = 2; T = 25 °C; Karıştırma hızı = 140 rpm).....	69
Şekil 6.8. Remazol Sarı (RR) biyosorpsiyonunda biyosorpsiyon kapasitesinin zamanla değişimi ($C_0=400$ ppm; $C_b = 2$ g/L; pH = 2; T = 25 °C; Karıştırma hızı = 140 rpm).....	69
Şekil 6.9. Farklı pH değerlerinde Remazol Sarı (RR) derişiminin zamanla değişimi ($C_0= 400$ ppm; $C_b= 2$ g/L; T = 25 °C; Karıştırma hızı = 140 rpm).....	70
Şekil 6.10. Farklı pH değerlerinde ulaşılan % giderim ve biyosorpsiyon kapasite değerleri.....	71
Şekil 6.11. Farklı başlangıç biyosorbent konsantrasyonu değerlerinde Remazol Sarı (RR) derişiminin zamanla değişimi ($C_0= 400$ ppm; pH=2; T = 25 °C; Karıştırma hızı = 140 rpm)	73
Şekil 6.12. Farklı başlangıç biyosorbent konsantrasyonu değerlerinde ulaşılan % giderim ve q (mg/g) değerleri	74

Şekil	Sayfa
Şekil 6.13. Farklı başlangıç boya konsantrasyonu değerlerinde derişimin zamanla değişimi (pH=2, $C_b = 2$ g/L; $T = 25$ °C; Karıştırma hızı = 140 rpm).....	76
Şekil 6.14. Farklı başlangıç boya konsantrasyon değerlerinde ulaşılan % giderim ve biyosorpsiyon kapasite değerleri (pH=2, $C_b = 2$ g/L; $T = 25$ °C; Karıştırma hızı = 140 rpm).....	76
Şekil 6.15. Farklı sıcaklık değerlerinde (25 °C, 35 °C, 45 °C, 55 °C) Remazol Sarı (RR) derişiminin zamanla değişimi ($C_0 = 400$ ppm; pH=2; $C_b = 2$ g/L; Karıştırma hızı = 140 rpm).....	78
Şekil 6.16. Remazol sarı (RR) boyası için farklı sıcaklıklardaki (25, 35, 45 ve 55 °C) Langmuir izotermi	83
Şekil 6.17. Remazol sarı (RR) boyası için farklı sıcaklıklardaki (25, 35, 45 ve 55 °C) Freundlich izotermi	84
Şekil 6.18. Remazol sarı (RR) boyası için farklı sıcaklıklardaki (25, 35, 45 ve 55 °C) Temkin izotermi	85
Şekil 6.19. Remazol sarı (RR) boyası için farklı sıcaklıklardaki (25, 35, 45 ve 55 °C) Harkins-Jura izotermi	86
Şekil 6.20. Langmuir modelinden elde edilen b sabitleri kullanılarak çizilen biyosorpsiyon ısısı grafiği	87
Şekil 6.21. Denge sabitleri kullanılarak çizilen biyosorpsiyon ısısı grafiği.....	88
Şekil 6.22. Farklı sıcaklık değerlerinde elde edilen yalancı birinci derece kinetik model eğrileri	89
Şekil 6.23. Farklı sıcaklık değerlerinde elde edilen yalancı ikinci derece kinetik model eğrileri	90
Şekil 6.24. Farklı sıcaklık değerlerinde elde edilen partikül içi difzyon model eğrileri	91
Şekil 6.25. Etanol, NaCl ve ısıtım görmüş mikroorganizma ile yapılan biyosorpsiyon deneylerinde derişimin zamanla değişimi	93
Şekil 6.26. Biyosorpsiyon öncesi ve sonrası ölü formdaki <i>Saccharomyces cerevisiae</i> için FTIR pikleri (a- biyosorpsiyon sonrası b- biyosorpsiyon öncesi)....	95
Şekil 6.27. Silika jele immobilize biyosorbent ile Remazol Sarı (RR) biyosorpsiyonunda derişiminin zamanla değişimi (pH=2; $C_0 = 400$ ppm; $C_b = 4$ g/L; $T = 25$ °C; Karıştırma hızı = 140 rpm).....	98

Şekil	Sayfa
Şekil 6.28. Pomzaya dehidratasyon yöntemi ile immobilize edilen biyosorbent ile Remazol Sarı (RR) biyosorpsiyonunda derişiminin zamanla değişimi (pH=2; C ₀ = 400 ppm; C _b = 4 g/L; T = 25 °C; Karıştırma hızı = 140 rpm)...	100
Şekil 6.29. Pomzaya canlı <i>S. cerevisiae</i> 'nın sprey yöntemi ile immobilizasyonu ile edilen biyosorbent ile Remazol Sarı (RR) biyosorpsiyonunda derişiminin zamanla değişimi (pH=2; C ₀ = 400 ppm; C _b = 4 g/L; T = 25 °C; Karıştırma hızı = 140 rpm).....	101
Şekil 6.30. Pomzaya ölü <i>S. Cerevisiae</i> 'nın sprey immobilizasyonu sonucu elde edilen immobilize biyosorbent ile Remazol Sarı (RR) biyosorpsiyonunda derişiminin zamanla değişimi (pH=2; C ₀ = 400 ppm; C _b = 4 g/L; T = 25 °C; Karıştırma hızı = 140 rpm)	102
Şekil 6.31. Ön işlem görmemiş pomzanın üreme ortamına eklenmesi ile elde edilen immobilize biyosorbent ile Remazol Sarı (RR) biyosorpsiyonunda derişiminin zamanla değişimi (pH=2; C ₀ = 400 ppm; C _b = 4 g/L; T = 25 °C; Karıştırma hızı = 140 rpm).....	104
Şekil 6.32. Su ile ön işlem görmüş pomza ile Remazol Sarı (RR) biyosorpsiyonunda derişiminin zamanla değişimi (pH=2; C ₀ = 400 ppm; C _b = 4 g/L; T = 25 °C; Karıştırma hızı = 140 rpm).....	105
Şekil 6.33. HCl ile ön işlem görmüş pomza ile Remazol Sarı (RR) biyosorpsiyonunda derişiminin zamanla değişimi (pH=2; C ₀ = 400 ppm; C _b = 4 g/L; T = 25 °C; Karıştırma hızı = 140 rpm).....	106
Şekil 6.34. NaOH ile ön işlem görmüş pomza ile Remazol Sarı (RR) biyosorpsiyonunda derişiminin zamanla değişimi (pH=2; C ₀ = 400 ppm; C _b = 4 g/L; T = 25 °C; Karıştırma hızı = 140 rpm).....	107
Şekil 6.35. Su ile ön işlem görmüş pomzanın üreme ortamına eklenmesi ile elde edilen immobilize biyosorbent ile Remazol Sarı (RR) biyosorpsiyonunda konsantrasyonun zamanla değişimi (pH=2; C ₀ = 400 ppm; C _b = 4 g/L; T = 25 °C; Karıştırma hızı = 140 rpm).....	109
Şekil 6.36. HCl ile ön işlem görmüş pomzanın üreme ortamına eklenmesi ile elde edilen immobilize biyosorbent ile Remazol Sarı (RR) biyosorpsiyonunda konsantrasyonun zamanla değişimi (pH=2; C ₀ = 400 ppm; C _b = 4 g/L; T = 25 °C; Karıştırma hızı = 140 rpm).....	109
Şekil 6.37. NaOH ile ön işlem görmüş pomzanın üreme ortamına eklenmesi ile elde edilen immobilize biyosorbent ile Remazol Sarı (RR) biyosorpsiyonunda % giderimin zamanla değişimi (pH=2; C ₀ = 400 ppm; C _b = 4 g/L; T = 25 °C) Karıştırma hızı = 140 rpm)..	110
Şekil 6.38. Teorik olarak hesaplanan değerlere karşı deneysel değerlerin ilişkisi.....	116

Şekil	Sayfa
Şekil 6.39. % giderim değerinin pH ve C_b 'nin fonksiyonu olarak üç boyutlu gösterimi.....	117
Şekil 6.40. % giderimin pH ve C_0 'ın fonksiyonu olarak üç boyutlu gösterimi.....	117
Şekil 6.41. % giderimin C_b ve C_0 'ın fonksiyonu olarak üç boyutlu gösterimi	118
Şekil 6.42. Optimum çalışma koşullarında çözeltide kalan boya derişiminin zamanla değişimi (pH=3; C_0 = 400 ppm; C_b = 2,5 g/L; T = 25 °C; Karıştırma hızı = 140 rpm).....	119
Şekil 6.43. HCl ile işlem görmüş pomzanın üreme ortamına eklenmesi ile immobilize edilmiş biyosorbentin immobilizasyon öncesi ve sonrası FTIR pikleri (a- biyosorpsiyon öncesi b- biyosorpsiyon sonrası) .	120

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 5.1. Çalkalamalı su banyosunda biyosorpsiyon çalışması.....	56
Resim 5.2. Silika jele <i>Saccharomyces cerevisiae</i> immobilizasyon aşamaları.....	60
Resim 5.3. Pomzaya dehidratasyon ile immobilize <i>S. cerevisiae</i>	61
Resim 5.4. Sprey immobilizasyon aşamaları.....	61
Resim 6.1. <i>S. cerevisiae</i> ’nın biyosorpsiyon öncesi SEM görüntüleri (a) x2000, (b) x5000 <i>S. cerevisiae</i> ’nın Remazol Sarı (RR) biyosorpsiyonu sonrası SEM görüntüleri (c) x2000 (d) x5000.....	96
Resim 6.2. Sentezlenen silika jel.....	97
Resim 6.3. Silikajele sentez basamağında <i>S. cerevisiae</i> eklenmesi ile elde edilen immobilize biyosorbentin biyosorpsiyon öncesi SEM görüntüleri (a) x2000, (b) x5000 biyosorpsiyon sonrası SEM görüntüleri (c) x2000 (d) x5000.....	99
Resim 6.4. HCl ile ön işlem görmüş pomzanın üreme ortamına eklenmesi ile elde edilen immobilize biyosorbentin biyosorpsiyon öncesi SEM görüntüleri (a) x2000, (b) x5000 biyosorpsiyonu sonrası SEM görüntüleri (c) x2000 (d) x5000.....	121

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklamalar
A ve B	Harkins Jura izoterm sabitleri
b	Langmuir sabiti (L/mg)
β_o	Kayma
β_i	Doğrusal modelin katsayıları
β_{ij}	Karesel modelin katsayıları
C	Kör örnek ortalaması (g/L)
C_{ads}	Denge anında boyar madde konsantrasyonu (mg/L)
C_b	Biyosorbent miktarı (g/L)
C_{des}	Desorpsiyon çözeltisindeki ölçülen boya (g/L)
C_e	Çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)
C	Oluşan tabakanın kalınlığı hakkında bilgi veren sabit
C_t	t anındaki boya derişimi (mg/L)
C_0	Boya miktarı (ppm)
C_1	Adsorpsiyon sonrası çözeltideki adsorbat miktarı (mg/L)
$^{\circ}C$	Santigrat derece
dk	Dakika
g	Gram
Kc	Denge sabiti
K_f	Deneyssel olarak hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi
k_i	Partikül içi difüzyon hız sabiti (mg/g. dk ²),
k_1	Hız sabiti (dk ⁻¹)
k_2	Hız sabiti (g/mg.dk)
L	Litre
mg	Miligram
n	Ölçüm sayısı

Simgeler	Açıklamalar
n	Adsorpsiyon yoğunluğu
R	Gaz sabiti (J/(mol K))
R^2	Korelasyon katsayısı
R^2_{adj}	Düzeltilmiş regresyon katsayısı
T	Sıcaklık (°C)
t	Güvenirlilik derecesine ve ölçüm sayısına bağlı bir sabit
U_i	Parametrelerin kodlaştırılmış değeri
X	Ölçülen değer
X_{ort}	Ölçümlerden elde edilen ortalama değer
X_{io}	Parametrelerin ortalama değeri
X_i	Parametrelerin gerçek değeri
ΔX_i	Parametrelerin adım aralığı
$x_1, x_2, \dots, x_n$	Bağımlı değişkende etkili olan bağımsız değişkenler
q_e	Dengede birim adsorbanda adsorplanan madde (mg/g)
Q_{max}	Maksimum adsorplama kapasitesi (mg/g)
q_t	Adsorbentin gramında adsorplanan madde (mg/g)
Q_0	Adsorpsiyon öncesi adsorplanmış adsorbat miktarı (g/g)
Q_1	Adsorpsiyon sonrası adsorplanmış adsorbat miktarı (g/g)
V	Çözelti hacmi (ml)
Y	Bağımlı değişken
W	Adsorban miktarı (g)
ΔG	Standart gibbs serbest enerjisi (kJ/mol)
ΔH	Standart entalpi (kJ/mol)
ΔS	Standart entropi (J/mol K)
% RSD	Yüzde relatif standart sapma
ϵ	Hata
% Giderim	% biyosorplanan boya miktarı

Kısaltmalar**Açıklamalar**

BET	Emet ve Teller
BOD	Biyolojik oksijen ihtiyacı
CYY	Cevap yüzey yöntemi
C.V	Varyasyon katsayısı
COD	Kimyasal oksijen ihtiyacı
d_f	Serbestlik derecesi
FTIR	Fourier transform infrared spectroscopy
G.S.	Güven seviyesi
H	Cevap yüzeyi
KOİ	Kimyasal oksijen ihtiyacı
LOD	Tespit limiti (LOD)
LOQ	Tayin limiti (LOQ)
MSE	Hata karelerinin oranı
MSM	Model karelerinin oranı
MTA	Maden tetkik arama enstitüsü
PRESS	Tahminlenmiş kalıntı hata kareler toplamının
PEDS	Polietoksidisiloksan
R.G.	Resmi gazete
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
SSE	Hata karelerinin toplamı
SSM	Model karelerinin toplamı
SST	Toplam hata karelerinin toplamı
SD	Standart Sapma
TSS	Askıda katı madde
TDS	Toplam çözünmüş katı madde
TEOS	Tetraetilortosilikat
TMOS	Tetrametilortosilikat

1. GİRİŞ

Artan hızlı nüfus artışı ve gelişen teknoloji ile birlikte endüstriyel faaliyetlerde de hızlı bir artış gözlenmiştir. Sanayi devriminden günümüze kadar endüstri dallarında gözlenen gelişime paralel olarak ortaya çıkan endüstriyel kirlenme, ekolojik dengenin bozulmasına yol açmaktadır. Özellikle sanayi tesislerinden alıcı ortamlara dolaylı ve dolaysız olarak bırakılan kirleticiler sebebiyle su kaynakları olumsuz etkilenmektedir. Bu nedenle son yıllarda yapılan bilimsel çalışma ve araştırmalar su kaynaklarının kirlenmesinin önlenmesi ve mevcut su kirliliği yükünün azaltılması konusuna odaklanmaktadır. Endüstri tesisleri aynı alt kategoride olsalar bile hiçbir zaman birbirinin aynı olmaması nedeni ile her endüstri için spesifik atık su arıtımı, endüstriyel atık su arıtımının temel prensibidir. Diğer yandan her endüstri için özel çözüm üretmek ancak o endüstriyi çok iyi tanımakla ve kullanıldığı maddelerden hangilerinin atık oluşturabileceğini belirlemekle mümkün olmaktadır [1].

Endüstriyel kirlenmenin boyutlarının ortaya konması aşamasında tekstil endüstrisi önemli bir paya sahiptir. Tekstil endüstrisi dünyada gelişmiş ülkelerin ekonomisinde olduğu kadar, gelişmekte olan ülkelerin ekonomisinde de büyük rol oynamaktadır.

Boyarmaddeler; tekstil, deri, kozmetik, kâğıt, matbaacılık, plastik, farmasötik, gıda vb. endüstrilerde ürünleri renklendirmek için kullanılırlar. Tekstil endüstrisindeki boyama işlemlerinde büyük miktarlarda su kullanılır ve yüksek hacimlerde renkli atık su oluşur. Boyarmaddelerin üretimleri sırasında yaklaşık % 1-2; kullanımları sırasında ise % 1-10 boyarmadde kaybı meydana gelir. Tekstil endüstrisinin atık sularında bulunan, çok düşük derişimdeki boyarmaddeler bile önemli su kirletici maddeler konumundadırlar. Boyarmadde üretim ve tekstil endüstrilerinden gelen boyarmadde atık suları canlılar üzerinde zehirli veya kanserojen etki gösterebilir. Ayrıca suda bulunmaları, hem görünüm yönünden hoş değildir; hem de ışık nüfuzunu engellediğinden suda yaşayan bitkilerin yaşamında fotosentetik aktiviteyi önemli ölçüde etkilemektedir [2].

Ticari boyalar, özgün ve stabil kimyasal yapıları nedeniyle, geleneksel aerobik arıtmılardaki mikrobiyal atağa karşı dirençlidirler. Bu nedenle klasik arıtım sistemleri, boyar maddelerin gideriminde yetersiz kalmaktadır. Tekstil sektöründe birçok yardımcı

kimyasal maddenin yanında, sayısız renk ve türde boyar madde kullanılmakta ve buna bağlı olarak gerek üretim, gerekse kullanım esnasında çok miktarda renkli su açığa çıkmaktadır [3].

Tekstil atık suları yüksek hacimli ve bileşimi büyük değişimler gösterebilen atık sular olarak tanımlanmaktadır. Biyolojik olarak parçalanamayan boyar maddeler ve toksik bileşikler içermesi olasılığının yüksek olması, alıcı sular açısından risk oluşturma potansiyelini de beraberinde getirmektedir. Bu nedenle tekstil endüstrilerinden kaynaklanan atık suların uygun ve etkili yöntemlerle giderilmesi büyük önem taşımaktadır. Çevre Orman Bakanlığından; R.G. 24/04/2011-227914 sayılı Resmi Gazetede Alıcı ortamlarda renk kirliliğini minimize etmek için Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'nde 24.04.2011 tarihinde Renk kirliliği ile ilgili bir düzeltme gerekli görülmüştür [4]. Alıcı ortama deşarj edilen endüstriyel atıksuda renk kontrolünün ulusal ve uluslar arası önemi her geçen gün artmakta olup, renk parametresi ve limit değeri Avrupa Birliği (AB), İngiltere, Hindistan, Çin gibi ülkelerde uzun zamandır uygulanmaktadır [5].

Remazol boyalar ile boyama, boya molekülü ile lif arasında dayanıklı bir kovalent bağ oluşumu ile gerçekleşmektedir. Remazol boyaların reaktif grubu selüloz substratı üzerindeki iyonize olmuş hidroksil grupları ile ilişkilidir. Alkali boyama şartlarında boya banyosunda bulunan hidroksil iyonları selüloz substratı ile birlikte lifle kolayca reaksiyona giremeyen hidrolize olmuş boyalar oluşturmaktadır. Böylece, başlangıç boya yükünün % 10-15'lik kısmı boya banyolarından atık sulara verilen Remazol boyalar oldukça renkli atık sular oluşturmaktadır.

Atık su artıma yöntemlerinden fiziksel ve kimyasal atık su arıtım tekniklerinin her boyaya uygulanamıyor olması boya arıtımında alternatif bir teknik arayan araştırmacıları biyolojik yöntemlere yönlendirmiş ve bu çalışmada boya giderimi biyosorpsiyonla gerçekleştirilmiştir.

Bu tez kapsamında yapılan çalışmanın ilk aşamasında elyaf, polyester, selüloz, pamuk, yün gibi birçok maddenin boyamasında sıkça kullanılan reaktif boyalardan Remazol Sarı (RR) boyasının sulu çözeltilerden giderimi ölü mikroorganizma *Saccharomyces cerevisiae* ile kesikli sistemde incelenmiştir. pH, sıcaklık, başlangıç biyosorbent ve boya konsantrasyonu gibi çeşitli parametrelere bağlı olarak incelenmiştir. Ön işlemin biyosorpsiyona etkisini

görmek amacıyla *Saccharomyces cerevisiae*'ya Etanol ve NaCl ile ön işlem yapılmıştır. Biyosorpsiyon deneylerinin ardından 0,5 M NaOH ve pH değeri 8'e ayarlı su ile desorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Kesikli sistemden elde edilen biyosorpsiyon verileri Langmuir, Freundlich, Temkin ve Harkins-Jura izoterm modellerine uygulanarak model sabitleri belirlenmiştir. Biyosorpsiyon prosesine ait termodinamik parametreler hesaplanmıştır. Sistemin kinetik hız modellerine uyumluluğu araştırılmıştır. Biyosorpsiyon sistemi ile ilgili ölçüm kesinliğinin belirlenmesi için belirlenen çalışma parametrelerinde tekrarlanabilirlik, tekrar üretilebilirlik, tespit limiti (LOD) ve tayin limiti (LOQ) çalışmaları yapılmıştır. Ölü *Saccharomyces cerevisiae*'nın biyosorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR ve SEM analizleri yapılarak karakterizasyon çalışmaları tamamlanmıştır.

Çalışmanın ikinci aşamasında ölü *Saccharomyces cerevisiae* için immobilizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Immobilizasyon destek matrisi olarak sentezlenen silika jel ve pomza taşı kullanılmıştır. Silika jel asit-baz iki basamak yöntemine göre sentezlenip mikroorganizma silika jele sentez aşamasında eklenerek immobilizasyon işlemi gerçekleşmiştir. HCl, distile su ve NaOH ile ön işlem gören pomzaya dehidratasyon, sprey ve üreme ortamına ekleme gibi üç farklı immobilizasyon tekniği uygulanmıştır. En yüksek Remazol Sarı (RR) giderim değerine HCl ile işlem görmüş pomzanın üreme ortamına eklenmesi ile elde edilen immobilize biyosorbent ile ulaşılmıştır. Bu immobilize biyosorbente ait desorpsiyon çalışmaları 0,5 M NaOH ve pH değeri 8'e ayarlı su ile gerçekleştirilerek biyosorbentin tekrar kullanılabilirliği araştırılmıştır. pH, başlangıç biyosorbent ve boya konsantrasyonunun Remazol Sarı (RR) boyasının giderimine etkisi Box-Wilson deneysel tasarım yöntemine göre incelenerek Design Expert 9.0 programında Anova analizi ile değerlendirilmiştir. Karakterizasyon çalışmaları kapsamında biyosorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR ve SEM analizleri gerçekleştirilerek biyosorpsiyon mekanizması incelenmiştir.

2. BOYA ve TEKSTİL ATIK SUYU

2.1. Boyar Maddeler ve Sınıflandırılması

Sentetik boyar madde üretimi, 1856'da İngiliz kimyacı W. H. Perkin'in mavi boyar madde yerine kullanılacak olan ve daha sonraları anilin mor veya mauve diye anılan kuinini keşfi ile başlamıştır. Bu buluşu yenileri takip etmiş ve 20. yüzyılın başlarında sentetik boyar maddeler tamamen doğal boyar maddelerin yerini almıştır. Bugün yaklaşık 10 000 farklı boyar madde ve pigment endüstriyel olarak kullanılmakta ve yıllık olarak 7×10^5 ton sentetik boyar madde üretilmektedir [6].

Boylar farklı kimyasal yapılar içermektedirler. Fakat genel olarak kromofor ve fonksiyon grubu olmak üzere iki kısımdan oluşmaktadırlar. Kromofor, boyanın rengi için önemli bir bileşiktir. Bir ya da birden çok bağ içermektedir. Bu bağlar değişkendir ve ışığı absorplayarak, boyanın parlak renkli görünümünü sağlamaktadırlar. Boyalarda en yaygın kullanılan kromofor grubu, azo grubudur. Fonksiyonel grup, boyanın pamuk ya da yün ipliğine bağlanmasını sağlamaktadır. Farklı tip tekstil materyallerinin boyanması için farklı tip fonksiyonel gruplar kullanılmaktadır [7].

Boyar maddeleri renk, kullanım yeri, ticari isim, kimyasal yapı, çözünürlük ve uygulama şekli gibi çok çeşitli şekillerde sınıflandırmak mümkündür fakat çözünürlüklerine, kimyasal yapılarına ve boyama özelliklerine göre sınıflandırılmaları en yaygın olanıdır.

2.1.1. Çözünürlüklerine göre boyar maddelerin sınıflandırılması

Çözünürlüklerine göre boyar maddeler suda çözünen veya çözünmeyen boyar maddeler olmak üzere iki kısımda incelenir.

2.1.2. Kimyasal yapılarına göre boyar maddelerin sınıflandırılması

Boyar maddeleri yapısal olarak sınıflandırırken, molekülün temel yapısı dikkate alınabildiği gibi, molekülün kromojen ve renk verici özellikteki kısmı da esas kabul

edilebilir. Boyar maddeler, sentez ve pratik uygulamaları göz önüne alınarak aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir;

Azo boyar maddeler, organik boyar maddelerin en önemli sınıfını oluşturan azo boyar maddelerinin sayısı, hemen hemen diğer bütün sınıflardaki boyar maddelerin toplamına eşittir. Bu gruptaki azot atomları sp^2 hibritleşmesi ile karbon atomlarına bağlanır. Azo grubuna bağlanan karbon atomlarından biri aromatik (benzen, naftalin ve türevleri) veya heterosiklik halka, diğeri ise enolleşebilen alifatik zincire bağlı bir grup olabilir.

Nitro ve nitrozo boyar maddeler, kimyasal yapılarında nitro veya nitrozo grubu ile birlikte -OH, -NR₂ gibi elektron verici gruplar içeren boyar maddelerdir.

Polimetin boyar maddeler, renkli bileşikler içinde büyük bir grup oluşturur. Heterosiklik grupların geniş seçim olanakları, polimetin zincirinin uzunluğu ve süstitüeyent türleri nedeniyle bu boyar maddelerin sentezini ayrıntılı olarak tanımlamak mümkün değildir.

Arilmetin boyar maddeler, genel olarak Ar-X=Ar şeklinde gösterilmektedir. Burada X, -CH veya -N olabilir. Arilmetin boyar maddelerinin çok sayıda karakteristik reaksiyonu mevcuttur.

Karbonil boyar maddeler, molekül yapısında konjuge çiftte bağlar ve bu bağlara konjuge durumda en az iki karbonil grubu içeren boyar maddelerdir.

Aza (18) annulen boyar maddeler, 18 π elektronlu ve konjuge durumda çift bağlar içeren siklik bir renk verici yapıya sahip boyar maddelerdir.

Kükürt boyar maddeler, aromatik aminlerin ve fenollerin, kükürt ve sodyum sülfür veya sodyum polisülfür ile reaksiyonundan meydana gelen, suda çözünmeyen, makromoleküler yapı ve renkli organik bileşikler kükürt boyar maddelerdir.

Aminoketon boyar maddeler, esasen az sayıda sülfonik asit içeren küpe boyar maddeler, dispers ve mordan tipleridir.

Onyum boyar maddeler, çabuk değişen, amonyum, sülfonyum, fosfonyum ya da oksonyum yerine geçen bir kimyasal madde ile çözünen ve fiksaj sırasında ayrışarak, elyafıta renk oluşturan katyonik boyar maddelerdir.

Ftalosiyenin türevli boyar maddeler, hiç metal içermeyebilirler veya dört merkezi azot atomu ile koordine olmuş metal içerebilir. Bu grubun en önemli üyeleri suda çözünmeyen pigmentlerdir.

Kinolin boyar maddeler, 2-4 metilkinolin türevleri ve benzerlerinin ftalik anhidrit ve benzeri maddelerle kondense edilmesiyle elde edilir. Bu tür boyar maddeler, solvent ve bazik tip boyar maddelerle sarı ve kırmızı renk verir ve sülfone edildiklerinde de önemli asit boyar maddelerini oluşturur.

Ksanten boyar maddeler, ksantenin amino, aminohidroksi ve hidroksi türevleri bazik boyalardır [8].

2.1.3. Boyama özelliklerine göre boyar maddelerin sınıflandırılması

Boyama özelliklerine göre boyar maddeler, bazik, asidik, direkt, reaktif, kükürt, küpe, mordan, metal-kompleks, pigment ve dispers boyar maddeler olmak üzere çeşitli kısımlara ayrılır. Bu boyar maddelerden en yaygın olarak kullanılanları bazik, asidik, direkt ve reaktif boyar maddelerdir.

Bazik (katyonik) boyar maddeler

Bazik boyar maddeler, organik bazların hidroklorürleri veya asetat tuzları şeklindedir. Renkli kısım katyon olup, pozitif yük taşıyıcı olarak N ve S atomu içerir. Bazik boyar maddelerin sulu çözeltide bulunan boyar madde katyonu, elyafın anyonik grupları ile elyaf-boyar madde tuzunu oluşturur. Bazik boyar maddelerin en karakteristik özellikleri parlak olmaları ve geniş renk şiddetlerine sahip olmalarıdır.

Asidik (anyonik) boyar maddeler

Asidik boyar maddeler moleküllerinde sülfonil ($-\text{SO}_3\text{H}$) veya karboksilli asit ($-\text{COOH}$) grupları içerir. Bu boyar maddeler yünün, ipeğin, poliamitin (naylon), katyonik modifiye akrilik elyafın, derinin ve besin maddelerinin boyanmasında kullanılır.

Asidik boyar maddeler genellikle 60-80 °C'de düşük pH veya nötr pH değerlerinde kullanılır. Asidik boyar maddelerin hemen hemen hepsi organik asitlerin tuzlarıdır ve anyonik boyar maddeler grubuna girer. Sülfonik grubu içeren direkt, metal-kompleks ve reaktif boyar maddeler de anyonik yapıdadır, fakat farklı yöntemlerle boyama yapmaları nedeni ile asidik boyar maddelerden ayrılır.

Direkt boyar maddeler

Direkt boyar maddeler genellikle sülfonik asitlerin, bazı çeşitlerinde de karboksilli asitlerin sodyum tuzlarıdır. Renkli kısmı oluşturan iyon, anyon şeklindedir. Yapı bakımından pek çoğu azo boyar maddeler grubuna girer ve boyar madde fonksiyonel grubu $-\text{SO}_3-\text{Na}^+$ genel formülüyle ifade edilir. Direkt boyar maddeler, ucuz olmaları, boyama işlemlerinin basit oluşu ve boyama sırasında elyafın yıpranmaması gibi özelliklerinden dolayı tercih edilir.

Reaktif boyar maddeler

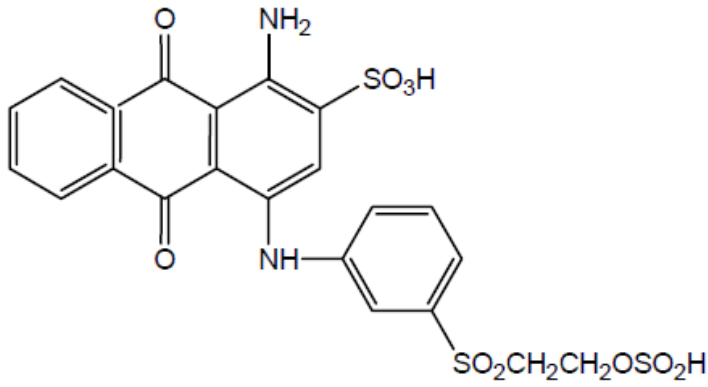
Elyaf üzerine kovalent bağla bağlanan reaktif boyar maddeler selülozik elyaf, yün, ipek ve poliamit boyamada yaygın olarak kullanılan anyonik bileşiklerdir. Kimyasal reaksiyon sonucu kovalent bağ oluşturdıklarından, elde edilen boyanın yıkamaya karşı dayanıklılığı yüksek ve renkleri de çok parlaktır. Işığa, ısıya, oksidasyona ve biyolojik parçalanmaya karşı dirençlidirler. Reaktif boyar maddeler sınıfının reaktif ismiyle anılmasının sebebi, doğal ve bazı kimyasal yapıları liflerdeki fonksiyonel gruplarla kuvvetli kovalent bağlar oluşturan $-\text{Cl}$, $-\text{F}$, $-\text{SO}_2$ ve $-\text{CH}=\text{CH}_2$ gibi atom veya atom gruplarını içermesindendir [9].

2.2. Remazol Boyalar

Reaktif tekstil boyalarından en fazla kullanılan Remazol tekstil boyaları Dystar firması tarafından üretilen boyalardır.

2-hidroksi etil sülfonun sülfat esterinden elde edilen Remazol türü boyarmaddelerinde doğrudan reaktif grup bulunmaz, ancak ortamda sülfat grubunun ayrılmasıyla reaktif grup olan vinil sülfon grubu oluşturulur ve bu grubun elyaf ile etkileşmesiyle boyarmaddenin elyafa bağlanması sağlanır. Ticari olarak vinil sülfon fiber reaktif boyalar olarak da adlandırılır. Çalışma sıcaklık aralığı 40 °C - 60 °C'dir [10].

Bu boyalar; kovalent bağ, parlak renk tonları, yüksek düzeyde renk kalıcılığı, boyama prosesinin basitliği, selülozik veya lifli maddelere boyanmasında çok yaygın bir şekilde kullanımı gibi özelliklere sahiptir. Şekil 2.1'de Remazol yapısı verilmiştir [11].



Şekil 2.1. Remazol yapısı

2.3. Remazol Sarı (RR) Özellikleri

Remazol Sarı (RR) boyasına ait özellikler Ek-1'de sunulan DyeStar firmasından alınan güvenlik bilgi formuna göre Çizelge 2.1'de özetlenmiştir.

Çizelge 2.1. Remazol Sarı (RR) tekstil boyası özellikleri

Kimyasal tanımlama: Azo-Reaktif boya
Açık Adı: Benzensülfonik asit, 2-amino-4-(cyanoamino)-6-[(3-sulfofenil)amino]-1,3,5-triazin-2-yl]amino]-5-[[4[[2(sülfoksi)etil]sülfonil]fenil]azo]-, lityum sodyum tuzu
Fiziksel ve kimyasal özellikler: Form: Toz Renk: Koyu sarı Koku: Kokusuz Erime noktası: > 200 °C Kaynama noktası: tespit edilmedi Alevlenme noktası: uygulanamaz Tutuşma sıcaklığı: > 300 °C Akım yoğunluğu: 480 kg/m³ Suda çözünürlük: 100 g/l (20 °C) pH - değeri : 5 - 6 (20 °C, 10 g/l)

2.4. Atık Su Arıtım Teknikleri

Tekstil endüstrisi; birbiriyle ilişkili ve birçok farklı hammaddeler kullanarak, büyük sayıda üretim yapan birçok endüstrinin oluşturduğu bir sanayi dalıdır. Tekstil endüstrisinin ana bölümleri; elyaf üretimi (doğal, yarı sentetik, tam sentetik), iplik üretimi (pamuk, yün, sentetik), kumaş üretimi (dokuma veya örme) ve iplik veya kumaşların terbiye (kasar, boya, baskı, apre) işlemleridir [12].

Tekstil sanayisinden kaynaklanan başlıca çevresel sorunlar suya ve havaya olan emisyonlar ve enerji tüketimidir. Atık su deşarjı ve su tüketimi sektörün öncelikli çevre sorunlarıdır. Tekstil sanayisinde su, kirleticilerin uzaklaştırılmasında, boyama ve kimyasal apre uygulamalarında ve buhar üretiminde kullanılmaktadır. Üretim prosesinde ürün tarafından tutulan ve kurutma sırasında buharlaşan su miktarı ihmal edilebilir düzeyde olup kullanılan

suyun büyük kısmı atık su olarak deşarj edilir. Atık suyun miktarı ve taşıdığı kirletici yükü bu sektöre ilişkin önemli çevresel sorunlardır.

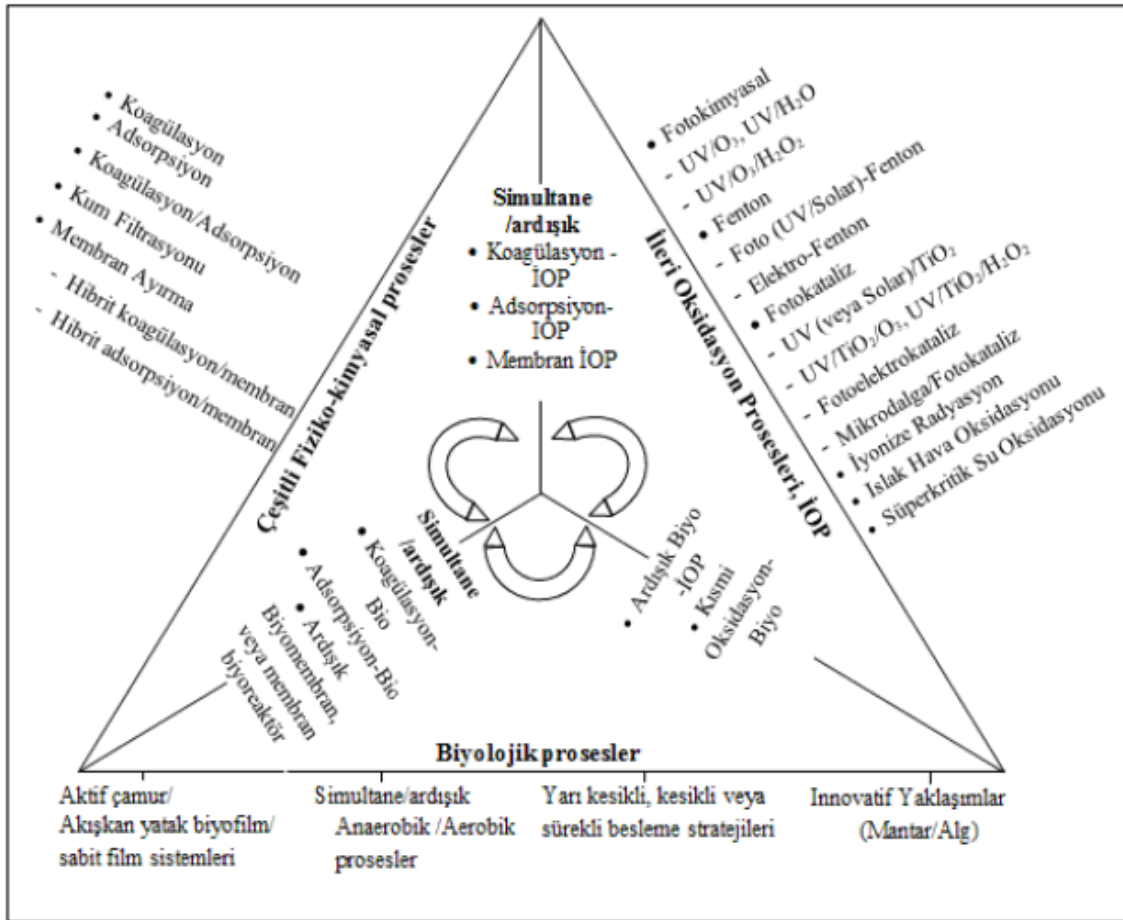
Sentetik boyalar tekstil, boya, kağıt ve baskı endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Günümüzde 100 000'in üzerinde sentetik boya ticari olarak kullanılmakta ve yılda 700 000 ton boya üretimi yapılmaktadır. Gerek üretim, gerekse kullanım sırasında arta kalan boya miktarı göz önünde bulundurulduğunda renkli atık suların çevresel açıdan ne kadar önemli olduğu gerçeği ortaya çıkmaktadır. Renkli atık suların doğrudan alıcı ortama deşarj edilmesinin kontrolsüz anaerobik şartlarda toksik-karsinojenik aromatik aminlerin oluşması gibi birincil çevresel etkisinin yanında estetik açıdan çevreye zarar vermesi gibi ikincil bir etkisi de vardır [13]. Ülkemizde tekstil sanayi atık sularının alıcı ortama deşarj standartları Su Kirliliği ve Kontrolü Yönetmeliği'nde yer almaktadır. İzlenen parametreler arasında KOİ, pH, askıda katı madde, amonyum azotu, serbest klor, toplam klor, sülfür, sülfid, zehirlilik seyreltme faktörü, yağ ve gres, fenol yer almaktadır. Su kirliliğinin kontrolü ve azaltılması için yapılan diğer bir çalışma da 14 Aralık 2011 tarihinde yayımlanan Tekstil Sektöründe Entegre Kirlilik Önleme ve Kontrol Tebliği olup bu kapsamda mevcut tesislerin temiz üretim planlarını hazırlayarak yetkili mercie sunmaları istenmiştir [14].

Karakteristik tekstil atık su bileşimi Çizelge 2.2'de verilmiştir [15].

Çizelge 2.2. Karakteristik tekstil atık suyu bileşimi

pH	6 – 10
Sıcaklık, (°C)	35 – 45
BOD, (mg/L)	100 – 4000
COD, (mg/L)	150 – 10000
TSS, (mg/L)	100 – 5000
TDS, (mg/L)	1800 – 6000
Toplam alkalinite, (mg/L)	500 – 800
Total Kjeldahl Azot, (mg/L)	70 – 80

Suların çeşitli kullanımlar sonucunda atıksu haline dönüşerek yitirdikleri fiziksel, kimyasal ve bakteriyolojik özelliklerinin bir kısmını veya tamamını tekrar kazandırabilmek, ve boşaltıldıkları alıcı ortamın doğal fiziksel, kimyasal, bakteriyolojik ve ekolojik özelliklerini değiştirmeyecek hale getirebilmek için uygulanan fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma işlemlerinin birine veya birkaçına atıksu arıtma işlemi adı verilmektedir. Atık suyun niteliğine göre kullanılacak arıtma prosesleri de farklılık göstermektedir. Bu prosesler Şekil 2.2’de özetlenmiştir [16].



Şekil 2.2. Boyar madde içeren atıksuların arıtımında kullanılan prosesler diyagramı

2.4.1. Kimyasal yöntemler

Tekstil atıksularının kimyasal yöntemlerle arıtılması uzun yıllardan beri en çok rağbet gören yöntem olmuştur. Bunun en büyük nedeni şüphesiz atıksu kalitesinde meydana gelen değişikliklerin kullanılan kimyasalda veya uygulanan dozda yapılan değişikliklerle kolayca tolere edilebilir olmasıdır.

Oksidasyon: Kimyasal oksidasyon sonucu boya molekülündeki aromatik halkanın kırılarak boyar maddenin atıksudan giderilmesi olarak tarif edilebilir.

H₂O₂ – Fe (II) tuzları (fenton ayırıcı): Fenton ayırıcı (Fe (II) tuzlarıyla aktive edilmiş hidrojen peroksit) biyolojik arıtmayı inhibe etme ya da toksik atıksuların oksidasyonu için çok uygundur. Bu yöntemle, metal-kompleks türündeki boyalardan kaynaklanan ağır metaller, demir oksitlerle birlikte nötralizasyon basamağında çöktürülebilmektedir. Süreç floklaşma işlemini de içerdiği için atıksudaki kirleticiler arıtmada kullanılan çamura transfer olurlar ve yöntemin dezavantajı da bu çamurun bertarafının zorluğu ve pahalılığıdır.

Ozon: Ozonlama sonucu elde edilen renk giderimi boyanın cinsine göre farklılık göstermektedir. Bu yöntem, boyar maddeler dışında atıksularda bulunan yüzey aktif maddeler ve taşıyıcılar gibi diğer kirleticilerin giderilmesine de yardımcı olmaktadır. Ancak ozonun yarı ömrünün kısa oluşu (tipik olarak 20 dakika) ve buna bağlı olarak ozonlamanın sürekli olması gerekliliği ve yüksek maliyet yöntemin dezavantajlarıdır.

Fotokimyasal yöntem: Bu yöntem boya moleküllerini, hidrojen peroksit varlığında UV radyasyonu ile CO₂ ve H₂O'ya dönüştürür. Bu tekniğin en önemli avantajı ise süreç sonunda atık çamur oluşmaması ve kötü kokulara neden olan organiklerin önemli derecede azaltılmasıdır.



Sodyum hipoklorit (NaOCl): Bu metoddaki NaOCl, klor iyonu ile boya molekülünün amino grubuna etki eder ve azo bağının kırılmasını sağlar. Klor konsantrasyonundaki artışla birlikte renk giderimi de artar.

Elektrokimyasal yöntem: Elektrokimyasal bir reaksiyonda yük, elektrod ile iletken sıvı içindeki reaktif türler arasındaki arayüzeyde transfer olur. Oldukça etkili ve ekonomik bir boya giderimi sağlar, renk gideriminde ve dirençli kirleticilerin parçalanmasında yüksek verim gösterir. Yöntemin en büyük dezavantajı tehlikeli bileşiklerin oluşma olasılığıdır.

Kimyasal yoğunlaştırma ve çöktürme yöntemi: Bu yöntemde yoğunlaşma ve çökeltme kimyasal maddeler yardımıyla sağlanır. Atıksuya katılan kimyasal maddeler yardımıyla meydana gelen flokleşme ile çözünmüş maddeler ve kolloidler giderilirler. En çok kullanılan kimyasallar arasında, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, FeCl_3 , FeSO_4 ve kireç sayılabilir.

Elektro-koyulaşma: Kolloidal karışımları destabilize etmek, çözünmüş metal ve diğer inorganik kirleticileri sulu fazdan katı faza geçirmek ve oluşan katı fazı filtreleme ile ayırmak için kimyasal koyulaşma yöntemleri kullanılmaktadır. Kimyasal koyulaşmada arıtılmış su çıkışının, toplam çözünmüş katı konsantrasyonu yüksek olduğundan, endüstriyel uygulamalarda tekrar kullanımı mümkün değildir.

2.4.2. Fiziksel yöntemler

Membran filtrasyonu: Bu yöntemle boyanın sürekli olarak arıtılması, konsantre edilmesi ve en önemlisi atıksudan ayrılması mümkün olmaktadır. Diğer yöntemlere göre en önemli üstünlüğü sistemin sıcaklığa, beklenmedik bir kimyasal çevreye ve mikrobiyal aktiviteye karşı dirençli olmasıdır. Membran teknolojileri, ayırmadan sonra kalan konsantre atığın bertaraf problemlerine neden olması, sermaye giderlerinin yüksek olması, membranın tıkanma olasılığı ve yenilenme gerekliliği gibi dezavantajlara da sahiptir.

İyon değişimi: Boya içeren atıksuların arıtılmasında iyon değiştiricilerin kullanılması henüz yeterince yaygın değildir. Bunun ana nedeni, iyon değiştiricilerle arıtılarak olumlu sonuç alınan boya sınıfının kısıtlı olduğu düşüncesidir.

Adsorpsiyon: Adsorpsiyon, atık su arıtımında maliyet düşüklüğü ve çevre dostu olması nedeni ile tercih edilen ileri bir arıtım yöntemidir. Ekonomik açıdan makul bir yöntemdir ve yüksek kalitede boya giderimi sağlar. Adsorpsiyonun, atıksuda zararlı kalıcı küçük parçacıklar bırakan bazı temizleme yöntemlerine göre en belirgin avantajı; boyayı bölmeden, parçalamadan atıksudan tamamen ayırmasıdır. Bu da boyar maddenin giderilme aşamasında kanserojenik madde oluşma riskini ortadan kaldırır [17].

2.4.3. Biyolojik yöntemler

Biyolojik arıtım, endüstriyel proseslerden alıcı sistemlere transfer olan organikler için en önemli giderim prosesidir. Tekstil endüstrisi atıksuları için önerilen fiziksel ve kimyasal yöntemlerin yüksek maliyet gerektirmeleri ve her boya için kullanılamıyor olmaları, uygulanmalarının sınırlı olmasına neden olmuştur.

Son zamanlarda yapılan çalışmalar birçok boya türünü atıksudan giderebilme yeteneğine sahip yaygın mikroorganizma türlerinin mevcudiyetini vurgulamış ve biyoteknolojik metodları ön plana çıkarmıştır. Yani, teorik olarak biyolojik arıtma sistemleri kimyasal ve fiziksel arıtma yöntemlerine göre daha az çamur üretmesi, maliyetinin daha düşük olması veya alıcı ortamlar için zararlı yan ürünlerin oluşmaması gibi özelliklerinden dolayı tekstil endüstrisi atıksularının arıtımı için ideal çözüm olarak kabul edilmektedir [18].

Biyobirikim: Biyobirikim, akışkan fazda çözünmüş halde bulunan belirli bileşenlerin aynı ortamdaki bir canlı hücre zarından geçerek, hücre içerisinde biriktirilmesi olayıdır [19].

Canlı hücrelerin ürettiği ortamdaki belirli bileşenlerin hücre içine alımı, hücre içi ve dışı derişim farkından dolayı oluşan sürücü güç ile bu maddelerin hücre zarından geçerek, hücre içinde birikmesi şeklinde olmaktadır. Hücre içerisine giren bu maddelerin bir kısmının yüklerine ve stoplazmanın izoelektrik noktasına göre stoplazmada yer alan bazı proteinlere veya yağ asitlerine bağlandığı varsayılmaktadır. Hücre içerisinde madde biyobirikimini etkileyen en önemli faktör o maddenin sudaki çözünürlüğüyle ilgilidir. Biyobirikim oldukça kompleks bir süreçtir ve bugüne kadar mekanizması tam olarak anlaşılamamıştır [20].

Biyodegradasyon: Mikroorganizmaların metabolik aktiviteleriyle organik kirleticileri tehlikesiz forma dönüştürmelerine biyodegradasyon denilmektedir. Biyodegradasyonda biyolojik olarak parçalanabilen bileşikler, mikroorganizmanın hücre dışı enzimlerine bağlanıp hücre membranından geçerek, hücre içerisine taşınmaktadır. Hücre içerisinde bir seri dönüşüm reaksiyonları ile daha küçük ara ürünlere parçalanma gerçekleşir [21].

Biyosorpsiyon: Kimyasal maddelerin mikrobiyal kütle tarafından adsorpsiyonu veya kütlede birikimi biyosorpsiyon olarak ifade edilmektedir. Ölü bakteriler, maya ve

mantarlar boyar madde içeren atıksuların renginin giderilmesinde kullanılabilmektedir. Boyar madde içeren atıksu çok toksik olduğunda biyosorpsiyon avantajlı olmaktadır.

Biyosorbent yüzeyinde tutulacak olan çözünmüş maddelerin öncelikle biyokütle etrafını saran çözücü sıvı film içerisinden geçmesi gerekmektedir. Bu geçişe film difüzyonu denir. Biyosorbent yüzeyine gelen maddeler, gözeneklerin iç kısımlarına girebilmeleri için por difüzyonu adı verilen bir geçişi daha tamamlamaları gerekir. Bu iki aşamayı geçen çözünmüş maddenin biyosorbent madde üzerine bağlanması ise son işlemdir [22].

Biyobirikim, biyodegradasyon ve biyosorpsiyon ile atık su arıtımı aerobik ve anaerobik olmak üzere iki farklı koşulda gerçekleştirilebilir.

Aerobik yöntem: Suda iyi çözünen bazik, direkt ve bazı azo boya atıklarının olması durumunda mikroorganizmalar bu tür bileşikleri biyolojik olarak indirgeyememekle birlikte boyanın bir kısmını adsorbe ederek atıksuyun rengini almakta ve renk giderimi sağlanabilmektedir.

Anaerobik yöntem: Anaerobik arıtımın ilk basamağında asidojenik bakteriler karbonhidratlar, yağlar veya proteinler gibi organikleri düşük moleküler ağırlıklı ara ürünlere dönüştürürler. Bu fermentasyon ürünleri daha sonra asetojenik bakteri tarafından kullanılır ve asetat, karbondioksit ve moleküler hidrojen açığa çıkar. Son olarak metanojenik bakteriler asetat ve karbondioksiti metana indirgerler. Metan ve karbondioksit içeren biyogaz, anaerobik parçalanma testlerinde parçalanmanın seviyesini belirleme amacıyla kullanılabilmektedir.

Anaerobik olarak renk gideriminin gerçekleştirilmesi için ilave karbon kaynağına ihtiyaç vardır. İlave karbon metan ve karbondioksit dönüştürülmekte ve elektronlar açığa çıkmaktadır. Bu elektronlar elektron taşıma zincirinden son elektron alıcısına yani azo-reaktif boyaya taşınmakta ve boyayla reaksiyona girerek azo bağını indirgemektedir [23].

Biyosorpsiyonu etkileyen parametreler

Biyosorpsiyon prosesini etkileyen faktörlerin artışının kirlenici biyosorpsiyonunu nasıl etkilediği Çizelge 2.3'te özetlenmiştir [24].

Çizelge 2.3. Biyosorpsiyona etki eden faktörler

Proses Faktörü	Kirletici biyosorpsiyonuna etkisi
Çözelti pH değeri ↑	Katyonik metal ve bazik boyaların biyosorpsiyonu artarken anyonik metal ve asidik boyaların giderimi azalır.
Sıcaklık ↑	Adsorbantın kinetik enerjisini ve yüzey aktivitesini artırması nedeni ile giderim miktarı genelde artar ancak artan sıcaklık biyosorbent yüzeyinde hasara sebep olabilir.
Başlangıç kirletici konsantrasyonu ↑	Birim biyosorbent gramı başına giderim artar ancak giderim verimi düşer.
Biyosorbent miktarı ↑	Birim biyosorbent gramı başına giderim azalır ancak giderim verimi artar.
Karıştırma hızı ↑	Kütle transfer direncini minimize ederek giderim oranını artırır ancak biyosorbent yüzeyinde hasara sebep olabilir.

Biyosorbent

Biyosorbentler genel olarak bakteri, fungi, alg, endüstriyel atıklar, tarımsal atıklar, doğal kalıntılar ve diğer biyomateryaller olarak Çizelge 2.4 'teki gibi kategorize edilebilir [24].

Çizelge 2.4. Biyosorbentler ve örnekleri

Kategori	Örnek
Bakteri	Gram pozitif bakteri, gram negatif bakteri
Fungi	Molds, mantarlar, mayalar
Alg	Mikro alg, makro alg, kahverengi deniz yosunu, kırmızı deniz yosunu
Endüstriyel atıklar	Fermentasyon atıkları, yiyecek-içecek atıkları, aktif çamur
Tarımsal atıklar	Meyve-sebze atıkları, pirinç atığı, buğday kabuğu, soya fasulyesi kabuğu
Doğal kalıntılar	Bitki artıkları, talaş, ağaç kabukları, yabani otlar
Diğerleri	Kitosan odaklı maddeler, selüloz odaklı maddeler

Biyosorbent olarak S. cerevisiae

Biyosorpsiyon işleminde kullanılacak biyosorbent *S. Cerevisiae* ilk olarak ucuz bir üreme ortamında üreyebilir, biyokütle üretim verimi oldukça yüksektir ve yüksek kapasitede üretilmesi kolaydır. İkinci avantajı çeşitli fermentasyon proseslerinin atığıdır. Diğer atık mikrobiyal biyosorbentlere göre eldesi daha kolaydır. Enzimatik ya da farmakolojik prosesler sonucunda çıkan atığın üründen ayrılması kolay değilken, *S. cerevisiae* bu anlamda stabildir ve basit işlemlerle ayrılma gerçekleşir. Üçüncü avantajı *S. cerevisiae* birçok çalışmada kabul görmüş bir biyosorbenttir. *S. cerevisiae*, biyosorpsiyonda boya–mikroorganizma yüzeyindeki etkileşimin aydınlatılması konusunda biyolojik açıdan iyi bilinen bir model organizmadır ve gerçekleşen biyosorpsiyon mekanizmasının aydınlatılmasında mikroorganizmanın moleküler yapısının bilinmesi çok önemli ve kolaylaştırıcı bir etkidir.

Diğer taraftan *S. cerevisiae* morfolojik ve genetik olarak kolayca manipüle edilebilmesi nedeni ile farklı boya giderim proseslerine de kolayca kullanılabilmekte bu da biyosorpsiyon çalışmalarını kolaylaştırmaktadır [25].

2.5. Rejenerasyon (Desorpsiyon)

Fazla miktarda biyosorbent kullanmak suretiyle oldukça fazla miktarda atıksu arıtmanın yanında mikroorganizmanın geri kullanımı da mümkündür. Desorpsiyon adı verilen bu işlem ile, mikroorganizmaların çeşitli asit çözeltileriyle yıkanması sonucu hem mikroorganizmanın tekrar kullanılabilirliğinin belirlenmesi hem de eğer değerli bir metal giderimi yapılıyorsa metalin geri kazanımı oldukça önem teşkil etmektedir [24]. Ayrıca desorpsiyon kullanılmış materyalin tekrar kullanıma kazandırılması bakımından ekosistem için de önemli bir prodestir [26].

Fungilerle yapılan tekstil boya arıtım çalışmalarında da bir sonraki biyosorpsiyon prosesinde geri kullanılmak üzere mikroorganizmanın desorpsiyon basamağı önemli bir basamaktır. Alkali gibi çeşitli kimyasallarla işleme tabi tutulan biyosorbentler ile desorpsiyon işlemi neticesinde boya giderim işlemi daha ekonomik hale gelebilmektedir. Literatürde yapılan desorpsiyon işlemleri incelendiğinde ortama alkali eklenmesi ile pH değeri artmakta ve bu durumda anyonik boya çözeltisi ile mikroorganizmanın negatif yüklü alanları arasındaki elektrostatik itme mümkün olabilmekte böylece boyanın mikroorganizmadan desorpsiyonu gerçekleşebilmektedir. Ancak yapılan çalışmalarda desorpsiyon işleminde ortamda yüksek alkalilik oluşursa sıkıntılar yaşanacağı gözlenmiştir. Bu nedenle örneğin 1 N NaOH kullanıldığı durumda ancak % 32 gibi düşük bir desorpsiyon değerine ulaşılmıştır. Bu durumdan hareketle desorpsiyon işlemindeki alkaliliğin daha hafif alkaliler ya da etanol gibi çeşitli organik bileşenlerle sağlanması gerektiği belirlenmiştir [27].

2.6. Biyosorbente Yapılan Ön İşlemler

Bir biyokütlenin biyosorpsiyon özellikleri çeşitli ön işlem veya modifikasyon teknikleri kullanılarak artırılabilir veya değiştirilebilir [28].

Biyokütlenin türüne göre değişim gösterebilen ön işlemler fiziksel ve kimyasal olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Fiziksel ön işlemlerde ısıtma, otoklavlama, dondurucu etki ile kurutma ve kaynatma teknikleri kullanılırken, kimyasal ön işlemlerde ise asit, alkali ve organik kimyasallar kullanılmaktadır.

Fiziksel ya da kimyasal ön işlem uygulamalarının, uzaklaştırılacak boya molekülünün kimyasal yapısına bağlı olarak, biyokütleinin biyosorpsiyon kapasitesini değiştirebildiği çok sayıda araştırmacı tarafından bildirilmiştir. Bu ön işlem metodları; kurutma, otoklavlama gibi fiziksel uygulamaları veya formaldehit gibi organik kimyasallarla, ya da NaOH, H₂SO₄, NaHCO₃, HCl, HNO₃ ve CaCl₂ gibi inorganik kimyasallarla temas ettirmeyi içermektedir [29].

2.7. İzoterm Modelleri

Adsorplanabilen madde miktarı, bu maddenin çözelti içindeki konsantrasyonu ve sıcaklığının bir fonksiyonudur. Genel olarak adsorplanan madde miktarı, sabit sıcaklıkta konsantrasyonun bir fonksiyonu olarak tayin edilir ve ortaya çıkan fonksiyona '*adsorpsiyon izotermi*' adı verilir.

Fizikokimyasal modeller kaç tane adsorpsiyon tabakası olduğunu, boya ile hücre aktif bölgeleri arasındaki etkileşim çeşidi ve katı-sıvı faz için denge sabitinin kullanılabilirliği gibi noktaları aydınlatır.

Adsorpsiyon denge durumunu açıklığa kavuşturmak için çok sayıda adsorpsiyon izoterm modelleri geliştirilmiştir. Langmuir, Freundlich, Emet ve Teller (BET) yaygın olarak kullanılan modellerdir [30].

2.7.1. Langmuir izotermi

Tek tabaka adsorpsiyon için en basit teorik model Langmuir modelidir.

Langmuir modeli çeşitli varsayımlar içerir:

- Katı yüzeyindeki bütün noktalar aynı adsorpsiyon aktivitesi göstermektedir. Yüzey homojen enerjiye sahiptir.
- Adsorplanmış moleküller arasında karşılıklı etkileşim yoktur. Bu nedenle birim yüzeyde adsorplanmış madde miktarının adsorpsiyon hızına herhangi bir etkisi yoktur.
- Adsorpsiyon işlemi aynı mekanizmaya göre oluşur ve adsorplanmış kompleksler aynı yapıya sahiptir.

- Adsorpsiyon tek tabaka halinde oluşur ve maksimum adsorpsiyon, adsorplayıcı yüzeyine bağlanan moleküllerin doygun bir tabaka oluşturduğu andaki adsorpsiyondur. Desorpsiyon hızı sadece yüzeyde adsorplanmış madde miktarına bağlıdır.

Bu varsayımlara göre yapılan modelin matematiksel eşitliği Eş. 2.2’de verilmiştir.

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

Eş.2.2’nin doğrusallaştırılması ile Eş.2.3 elde edilmektedir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_{\max}} + \left(\frac{b}{Q_{\max}}\right) C_e \quad (2.3)$$

C_e / q_e değerinin, C_e değerine karşı değişiminin grafiğe geçirilmesiyle ortaya çıkan doğrunun eğimi $b / Q_{\max}$ sabitinin değerini verirken, kesim noktası da $1 / Q_{\max}$ sabitinin değerini verecektir. Özellikle tek tabakalı adsorpsiyonun meydana geldiği heterojen adsorpsiyon sistemlerinde bu izoterm denge durumunu net olarak açıklayamaz.

2.7.2. Freundlich izotermi

Bu model Langmuir modelinde bulunan b ’nin q_e ’nin bir fonksiyonu olarak değiştiği heterojen yüzey enerjileri için özel bir durum ifade etmektedir. Bunun gibi durumlar için Freundlich izoterm modeli Eş. 2.4’te verilmiştir.

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (2.4)$$

Eş.2.4’ün doğrusallaştırılması ile Eş.2.5 elde edilmektedir.

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (2.5)$$

Bu eşitlikte K_f ve n sabitleri sıcaklığa, adsorban ve adsorbat maddeye bağlıdır. n değeri 1'den büyük olmalıdır. Bu durum ($n > 1$) adsorpsiyon işleminin elverişli olduğunu göstermektedir.

$\ln q_e$ 'nin $\ln C_e$ 'ye karşı değişimi grafiğe geçirilirse K_f ve n sabitleri bulunur. Grafikten elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktası $\ln K_f$ 'i ve eğimi de $1/n$ değerini vermektedir.

2.7.3. Temkin izotermi

Temkin ve Pyzhev (1940) adsorbe olan maddeler arasındaki etkileşimlerin adsorpsiyon izotermine etkilerini göz önünde bulundurmuşlar ve bu etkileşimlerden dolayı tabakadaki tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısının, yüzeyin kaplanmasıyla doğrusal olarak azalacağını öne sürmüşlerdir. Temkin izotermi Eş. 2.6 'daki gibi ifade edilmektedir.

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(AC_e) \quad (2.6)$$

Eş.2.6'nın doğrusallaştırılması ile Eş.2.7 elde edilmektedir.

$$q_e = B \ln A + B \ln C_e \quad (2.7)$$

Bu ifadede $B = RT/b$ şeklindedir.

$\ln C_e$ 'ye karşı çizilen q_e grafiği A ve B sabitlerinin belirlenmesini sağlamaktadır.

Bir adsorpsiyonun hangi izotermle daha iyi açıklandığının bulunması için deneysel olarak elde edilen veriler tüm izoterm denklemlerine uygulanıp grafiğe dökülür. Verilerin doğrusal bir grafik oluşturduğu izoterm çeşidi o adsorpsiyon için en uygun olanıdır [31].

2.7.4. Harkins-Jura izotermi

Harkins-Jura izoterm modeli Eş. 2.8 ile verilmiştir.

$$\frac{1}{q_e^2} = \left(\frac{B}{A} \right) - \left(\frac{1}{A} \right) \log C_e \quad (2.8)$$

Harkins-Jura izoterm modeli çok tabakalı adsorpsiyonu işaret ederek heterojen gözenek dağılımından bahseder [32].

2.8. Biyosorpsiyon Kinetiği

Biyosorpsiyon kinetiğinin irdelenmesi biyosorpsiyon işleminin hızına etki eden biyosorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemli bir adımdır. Biyosorbent ile biyosorplanan madde arasındaki mekanizma dört ana basamak altında açıklanır:

- 1) Gaz ya da sıvı fazda bulunan çözünen madde, biyosorbenti çevreleyen bir film tabakası sınırına doğru difüzyonla ilerler. Bu aşama, biyosorpsiyon süreci uygulamalarında karıştırma uygulandığı için çoğu zaman ihmal edilir.
- 2) Film tabakasına gelen çözünen madde buradaki durgun kısımdan biyosorbentin gözeneklerine doğru ilerler.
- 3) Biyosorbentin gözeneklerinde hareket ederek biyosorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler.
- 4) Daha sonra çözünen madde biyosorbentin gözenek yüzeyine tutunur.

Eğer biyosorbentin bulunduğu faz hareketsiz ise, 1. basamak en yavaş ve biyosorplama hızını belirleyen basamak olabilmektedir. Bu nedenle, akışkan hareket ettirilirse, yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için biyosorplama hızı artacaktır. Son basamak ölçülemeyecek kadar hızlı olduğundan ve ilk basamak da iyi bir karıştırma olduğu düşünülerek biyosorplama hızına aksi bir etki yapmayacakları için 2. ve 3. basamaklar hız belirleyicidir. 2. basamak biyosorplama işleminin ilk birkaç dakikasında, 3. basamak ise biyosorplama işleminin geri kalan daha uzun bir süresinde meydana geldiği için, biyosorplama hızını tam olarak etkileyen basamak 3. basamaktır. Biyosorpsiyon üzerinde etkin mekanizmayı araştırmak ve dış kütle aktarımı, tanecik içi difüzyon ve sorpsiyon

basamaklarından hangisinin hız sınırlayıcı basamak olduğunu belirlemek amacıyla geliştirilen kütle aktarım ve kinetik modeller vardır [33].

2.8.1. Yalancı birinci derece kinetik model

Yalancı birinci dereceden kinetik model Lagergren tarafından geliştirilmiştir ve aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2.9)$$

Eş. 2.9 $t=0$ da $q_t = 0$ için integre edilirse Eş. 2.10 elde edilir.

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303} t \quad (2.10)$$

Hız sabiti k_1 , $\log(q_e - q_t)$ 'nin t 'ye karşı çizilen grafiğin eğiminden teorik q_e değeri ise y eksenini kesim noktasından hesaplanır.

2.8.2. Yalancı ikinci derece kinetik model

Yalancı ikinci dereceden kinetik model Y.S. Ho tarafından geliştirilmiştir.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (2.11)$$

Eş. 2.11 $t = 0$ 'da $q_t = 0$ için integre edilirse Eş. 2.12 elde edilir.

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

$$\text{Başlangıç adsorpsiyon hızı ise } h = k_2 \cdot q_e^2 \text{ dir.} \quad (2.13)$$

Hız sabiti k_2 ve teorik q_e değerleri sırasıyla t/q_t 'nin t 'ye karşı çizilen grafiğin y eksenini kesim noktasından ve eğiminden hesaplanır.

2.8.3. Partikül içi difüzyon modeli

Partikül içi difüzyon modeli Weber ve Morris tarafından geliştirilmiştir ve aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$q_t = k_i \cdot t^{1/2} + C \quad (2.14)$$

Hız sabiti k_i , q_t 'nin $t^{1/2}$ 'ye karşı çizilen grafiğinin eğiminden hesaplanır. C sabiti ise y eksenini kestiği noktadaki değere eşittir.

2.8.4. İzoterm verilerinin kullanımı

Adsorpsiyon izotermi kesikli adsorpsiyon sistemlerinin tanımlanmasında kullanılmaktadır. Sisteme giren ve sistemden çıkan maddelere göre kütle eşitliği yazılırsa;

$$V(C_0 - C_1) = W(Q_1 - Q_0) = WQ_0 \quad (2.15)$$

Eşitlik düzenlenecek olursa q_e yerine deneysel olarak bulunan ve adsorpsiyonu en iyi açıklayan izotermin q_e değeri yazılırsa eşitlik şu şekle dönüşür:

$$\frac{W}{V} = \frac{(C_0 - C_1)}{q_e} \equiv \frac{C_0 - C_e}{\left(\frac{Q_{\max} b C_e}{1 + b C_e}\right)} \equiv \frac{C_0 - C_e}{(K_F C_e^{\frac{1}{n}})} \quad (2.16)$$

Bu eşitlik yardımı ile belirli hacimdeki (V ml) atık suda bulunan kirleticinin istenilen derişime kadar düşürülmesi için adsorban miktarı bulunabilir. Deneysel veriler sayesinde ön bir tahminde bulunarak tasarım yapılması kolaylaşır [34].

2.9. Biyosorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon prosesi için entalpi, entropi ve serbest enerji değişimleri denge sabiti yardımıyla belirlenebilir. Bu termodinamik parametreler aşağıdaki eşitliklerde gösterilmiştir.

$$\Delta G = -RT \ln K_c \quad (2.17)$$

$$\ln K_c = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (2.18)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.19)$$

ΔH ve ΔS sırasıyla, $\ln K_c$ 'ye karşı $1/T$ 'nin grafiğinin eğiminden ve y eksenini kestiği noktadan hesaplanır [35].

Adsorpsiyon denge sabiti ise Eş. 2.20 ile hesaplanır.

$$K_c = \frac{C_{ads}}{C_e} \quad (2.20)$$

2.10. Ölçüm Belirsizliği Çalışmaları

2.10.1. Ölçüm sonuçlarının değerlendirilmesi

Kesinlik

Kesinlik, homojen bir örneğin çoklu analizinden elde edilen sonuçların birbirine yakınlığıdır. Standart sapma ile bulunabilir. Standart sapma ne kadar küçükse değerler o kadar kesindir. Kesinlik; tekrarlanabilirlik ve tekrarüretilebilirlik olmak üzere iki bileşene sahiptir.

Tekrarlanabilirlik

Bir maddenin aynı ölçüm koşullarında (aynı kişi, aynı cihaz ve ekipmanlar, aynı laboratuvar şartları), kısa zaman aralığında yapılan ölçüm sonuçlarının birbirine yakınlığını değerlendirmek amacıyla standart sapmanın hesaplanmasıdır.

$$SD = \sqrt{\frac{\sum (X - X_{ort})^2}{n - 1}} \quad (2.21)$$

Standart sapmayı ölçüm sonucundan bağımsız ve birimsiz olarak raporlamak için relatif standart sapma (% *RSD*) Eş. 2.22 ile hesaplanır.

$$\%RSD = \frac{SD}{X_{ort}} \quad (2.22)$$

Tekrarüretilebilirlik

Bir yöntemin farklı ölçüm koşullarında (farklı kişi, farklı cihaz, ekipman ve kimyasallar ile farklı çalışma şartlarında), geniş zaman aralığında (farklı günlerde) yapılan ölçüm sonuçlarının birbirine yakınlığını değerlendirmek amacıyla standart sapmanın belirlenmesidir.

Güven aralığı ve güven sınırı

Güven aralığı: Standart sapma ve ölçme sayısına bağlı gerçek ortalama değeri içine alan sınırların (güven sınırları) belirlediği aralıktır.

Güven seviyesi: Gerçek ortalama değer, belirlenen sınırlar içerisinde olma olasılığını belirleyen büyüklüktür.

Standart sapmanın hesaplanması analiz sonucunun doğruluğu hakkında bir tahmin yapmayı sağlasa da bulunan ortalama değer, gerçek değere ne kadar yakın olduğu bilinmez. Bu

nedenle sonucun doğruluğu hakkında deneysel ve matematiksel olmak üzere iki yolla daha tahminde bulunulabilir.

Matematiksel yöntemde gerçek değerin ortalama değere yakın bir aralıkta olduğu kabul edilir. Ortalama değere yakın bu aralığa güven aralığı denir. Bu aralık ne kadar geniş ise, gerçek değerin bu aralığa düşme olasılığı o kadar fazladır. Gerçek değerin yüzde olarak bu aralıkta olma olasılığına ise güven seviyesi denir. Güven seviyesi ile gerçek değer arasındaki ilişki Eş. 2.23'te verilmiştir.

$$G.S = X_{ort} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}} \quad (2.23)$$

Değişik güven aralıkları için t değerleri EK-2'de bulunmaktadır.

2.10.2. Tayin limiti (LOD)

Tayin limiti, numunede ölçülebilen (sinyal olarak okunabilen) fakat kesin olarak miktarı belirlenemeyen en düşük miktarı ifade etmektedir. % 95 güven aralığında körün ölçüm hatasından (rasgele hatadan) istatistiksel olarak daha büyük olduğu gösterilen en düşük analit miktarıdır.

$$LOD = C + 3SD \quad (2.24)$$

2.10.3. Ölçüm limiti (LOQ)

Ölçüm limiti, analitin kabul edilebilir düzeyde doğru ve kesin olarak metot koşullarında belirlenebildiği en düşük seviyedir.

$$LOQ = C + 10SD \quad (2.25)$$

Sisteme ait hata değerleri Eş. 2.26 ile hesaplanmıştır [36].

$$\%Hata = \left| \frac{(X_i - X_{ort})}{X_{ort}} \right| \quad (2.26)$$

2.11. İstatistiksel Analiz ve Matematiksel Modelleme

Endüstriyel boyutlarda bir işletmenin tasarımı, istenen kalitede ürünün üretimi, tesisin en uygun koşullarda işletimi ve ekonomik işletim maliyeti gibi önemli tasarım başarı kriterlerini sağlamalıdır. Bu koşulları sağlayan parametrelerin en uygun değerlerinin belirlenmesi için, çok sayıda deney yapmak gerekmektedir. Bu deneyler, başta zaman ve madde sarfıyatı ile sonuçta giderleri artırmaktadır.

Bilimsel çalışmalarda ve mühendislik problemlerinin çözümünde araştırmacılar tarafından kullanılan birçok tasarım yöntemi bulunmaktadır. Araştırmacılar bu yöntemlerden hangisinin seçileceğine deneylerinin amacına ve incelenmesi gereken parametrelerin sayısına göre karar vermektedirler. Matematiksel modelleme, konuyla ilgili deneysel çalışmaları yapma imkânının kısıtlı olduğu durumlarda, ya da çok fazla sayıda tekrerrür gerektiren şartlarda büyük fayda sağlamaktadır [37].

2.11.1. Cevap yüzey yöntemi

Matematiksel modellemenin bir uygulama alanı olan Cevap Yüzey Yöntemi (CYY), çeşitli faktörler altında elde edilen farklı gözlemler arasındaki bağlantıların incelenmesi için gereklidir. Bu metot, oldukça az sayıda deneysel veri kullanılarak gerçekte test edilmesi zor veya imkânsız olan değerler ve bunların kombinasyonları hakkında geçerli sayılabilecek tahminlerin yürütülmesine imkân sağlamaktadır.

Cevap Yüzey Yöntemi ilk olarak 1951 yılında Box ve Wilson tarafından geliştirilmiş ve tanımlanmıştır. Box ve Wilson, Cevap Yüzey Yönteminin temelini oluşturan eleme (screening), bölge araştırma (steepest ascent), işlemin/ürünün karakterize edilmesi ve optimizasyonunu kapsayan bir seri deneme felsefesini ortaya koymuştur.

Cevap Yüzey Yöntemi (CYY) proses değişkenlerinin deneysel uzayını araştırmak için deneysel stratejileri, sistemin yanıtı ve üzerinde etkili olan bağımsız değişkenler arasındaki ilişkiyi belirlemek için kullanılan deneysel modelleme tekniklerini ve proses değişkenlerinin sistemin yanıtında arzu edilen etkiyi gösterdiği seviyelerinin bulunması için kullanılan optimizasyon tekniklerini içermektedir. Dolayısıyla, denemelerin

tasarlanması, model geliştirilmesi (regresyon analizi), varyans analizi (Anova) ve optimizasyon CYY'nin başlıca kısımlarını oluşturmaktadır [38].

2.11.2. Cevap yüzey yöntemi tasarımı

Box-Wilson tasarım yönteminde deney sonuçları bir model eşitliği ile ifade edilir. Faktörler uygun aralıkta seçilerek quadratik bir fonksiyonla ifade edilir. Yöntemde ilk basamak, bağımlı değişken (response) ile bağımsız değişkenler (factors) arasında uygun bir bağıntının oluşturulmasıdır. Örneğin x_1 ve x_2 değişkenlerinin değeri y değişkeninin verimini arttırmak üzere tasarlanacak olursa;

$$y = f(x_1, x_2) + \epsilon \quad (2.27)$$

ϵ : y için hata, x_1, x_2 : bağımsız değişkenler

$$\eta = f(x_1, x_2)$$

$$E(y) = f(x_1, x_2) = \eta \quad (2.28)$$

Eğer bağımlı değişken bağımsız değişkenlerce lineer (doğrusal) fonksiyonla tanımlanabiliyorsa, fonksiyon birinci mertebe modelle tanımlanır.

$$Y = f(x) = \beta_0 + \sum_{i=1}^3 \beta_i X_i + \sum_{i<j}^3 \beta_{ij} X_i X_j + \epsilon \quad (2.29)$$

Eğer sistemde bir dönüm noktası varsa, daha yüksek mertebeden örneğin ikinci mertebeden (doğrusal olmayan) modelle tanımlanır.

$$Y = f(x) = \beta_0 + \sum_{i=1}^3 \beta_i X_i + \sum_{i<j}^3 \beta_{ij} X_i X_j + \sum_{i=1}^3 \beta_{ii} X_i^2 + \epsilon \quad (2.30)$$

Böylece, üç değişkenli bir problem için cevap fonksiyonu şöyle olacaktır:

$$Y=f(x)=\beta_0 + \beta_1X_1 + \beta_2X_2 + \beta_3X_3 + \beta_4X_1^2 + \beta_5X_2^2 + \beta_6X_3^2 + \beta_7X_1X_2 + \beta_8X_1X_3 + \beta_9X_2X_3$$

Modelin katsayılarını belirlemek için, araştırmacının amacı doğrultusunda bağımsız değişkenlerin herbiri beş düzeyde belirtilir. Herbir değişken için bu beş düzeyin değeri deneydeki değişkenlerin sayısına ve üzerindeki çalışılacak aralığa bağlıdır.

Doğrusal ve doğrusal olmayan modellerin parametrelerinin belirlenmesi optimal plan matrislerinin oluşturulmasıyla elde edilir. Plan matrisinde genel olarak parametrelerin kodlaştırılmış değerlerinden yararlanılır ve Eş. 2.31 ile hesaplanır.

$$U_i = \frac{X_i - X_{i0}}{\Delta X_i} \quad (2.31)$$

U_i ; parametrelerin kodlaştırılmış değeri

X_{i0} ; parametrelerin ortalama değeri

X_i ; parametrelerin gerçek değeri

ΔX_i ; parametrelerin adım aralığı

Burada faktörler (parametreler), önceden belirlenmiş seviyelerde değişir. Parametrelerin kodlaştırılmış değeri +1, 0 ve -1 olmak üzere üç seviyelidir. Burada (+1) yüksek seviyeyi, (-1) düşük seviyeyi ve (0) ise ortalama seviyeyi gösterir. Bu durum deney sonuçlarının boyutsuz şekilde işlenmesi imkanını sağlar. Plan matrislerinin kurulması için öncelikle araştırma bölgesi ve merkezi plan seçilir. Koordinat başlangıcı oraya geçirilir. Daha sonra her bir faktör için değişim aralığı seçilir. Planın merkezinin ve aralığın seçilmesi ancak

deney yapanın tecrübesinden, araştırılan proseslerin tanımlanmasından ileri gelir. Deneysel hatayı belirlemek üzere ortalama seviyede deney boyunca üç ya da beş kez tekrar edilir. Üç faktörlü bir tasarım için plan matrisi Çizelge 2.5’te verilmiştir.

Çizelge 2.5. Üç faktörlü tasarım için plan matrisi

Deney No	U_1	U_2	U_3	Y
1	+1	+1	+1	Y_1
2	+1	+1	-1	Y_2
3	+1	-1	+1	Y_3
4	+1	-1	-1	Y_4
5	-1	+1	+1	Y_5
6	-1	+1	-1	Y_6
7	-1	-1	+1	Y_7
8	-1	-1	-1	Y_8
9	$+\alpha$	0	0	Y_9
10	$-\alpha$	0	0	Y_{10}
11	0	$+\alpha$	0	Y_{11}
12	0	$-\alpha$	0	Y_{12}
13	0	0	$+\alpha$	Y_{13}
14	0	0	$-\alpha$	Y_{14}
15	0	0	0	Y_{15}
16	0	0	0	Y_{16}
17	0	0	0	Y_{17}
18	0	0	0	Y_{18}
19	0	0	0	Y_{19}
20	0	0	0	Y_{20}

Regresyon modelinde hataların beklenen değeri sıfırdır. Regresyon modelinin performansı R^2 ; Bağımsız değişken x ’in regresyon modeli ile bağımlı değişken Y ’i ne kadar açıklayabildiğini görmek için bir ölçüt olarak kullanılır.

Gerçekleştirilen tasarım yönteminde kullanılan model, Anova (Analysis of Variance) testi ile istatistiksel olarak değerlendirilir. Bu test, sistem için önerilen model ve hatanın serbestlik derecesi, karelerin toplamı ve karelerin oranını içerir.

Çizelge 2.6’da Anova testinde kullanılan değerler verilmiştir.

Çizelge 2.6. Anova testinde kullanılan değerler

Kaynak	Serbestlik derecesi	Karelerin toplamı	Karelerin oranı	F
Model	f_3	SSM	SSM/f_3	MSM/MSE
Hata	f_2	SSE	SSE/f_2	
Toplam	f_1	SST	SST/f_1	

$$R^2 = SSM / SST \quad (2.32)$$

olarak ifade edilir. R^2 , 1’e ne kadar yakınsa, regresyon o kadar anlamlıdır, belirleyicidir. Bu konuda bilimsel bir karar verebilmek için hipotez testi yapılır [39].

2.11.3. Model uygunluğunun test edilmesi

Regresyon modeli tahminlendikten sonra bu denklemin ilişkiyi ne derece açıkladığının ve bu denklemin kullanarak yapılacak tahminlerin ne derece hassas olacağının araştırılması gerekmektedir. Yapılan varsayımlardan biri olan, seçilen modelin matematiksel formunun uygun olduğu, dolayısıyla gerçek ortalama yanıtı temsil edebildiği de test edilmelidir. Bu amaçla, C.V hesaplanması, regresyon analizine hipotez testlerinin uygulanması, hipotez testlerinin regresyon katsayılarına bireysel olarak uygulanması, R^2 ve R^2_{adj} , PRESS değerinin hesaplanması, yeterli tahminleme (adequite precision) değerinin hesaplanması, model uygunsuzluğunun test edilmesi (lack of fit testi) ve kalıntı analizi gibi farklı test yöntemleri uygulanmaktadır [40].

3. İMMOBİLİZASYON

Katalizör özelliği taşıyan aktif enzimlerin ve mikroorganizmaların, özelliklerini geliştirme ve endüstride kullanılabilme olanaklarını artırmak amacıyla inorganik ya da organik taşıyıcılarda çeşitli yöntemlerle hapsedilmesi ve bağlanması işlemine immobilizasyon (tutuklama) denir [41].

Yüksek fiyata sahip olan biyokatalizörlerin değişik yöntemlerle immobilize edilmeleri ve defalarca kullanılabilmesi üzerine 1970'li yılların başından beri çalışmalar yapılmaktadır. Immobilize hücrelerin ilk kullanımı birçok kaynağa göre 19. yüzyılın başlarında damlatmalı filtre sisteminde odun yongası üzerine adsorbe edilmiş asetik asit bakterileri ile sirke üretimidir. Tutuklanma sonucunda biyokatalizörler, suda çözünmeyen bir taşıyıcıda değişik yöntemlerle tutuklanarak hareketleri engellenir, buna karşılık oluşan sistem substrat ve ürün hareketine olanak verir [42].

İmmobilizasyon sistemlerinin bazı avantajları şöyle sıralanabilir:

- Immobilize hücreler istenen biyodönüşüm sonucunda ortamdan kolayca ayrılabilirler ve tekrar tekrar kullanılabilirler.
- İmmobilizasyon hücreleri ortamdan ayrıldıkları için fermentasyon ortamını kirletmezler ve alt akım işlemleri kolaylaşır.
- Immobilize hücreler sürekli sistemde çalışmaya çok uygundurlar ve bunlarla daha yüksek hacimsel verimlilik değeri elde edilebilir. Substrat biyokütle oluşumu için harcanmayacağından aynı mikroorganizma kullanılarak serbest hücrelere göre daha fazla ürün elde edilebilmektedir.
- İmmobilizasyon hücre aktivitesini stabilize eder ve kontaminasyona daha az duyarlıdır.
- Hücreler tutuklanarak çevre koşullarına karşı korunurlar ve hücre için uygun çevre koşulları elde edilir. Tutuklanmış mikroorganizma sistemlerinin denetimi kolaydır.
- Tutuklanmış hücre yoğunluğu serbest halde bulunan hücre yoğunluğundan daha fazla olduğundan tutuklanmış hücre kullanımı ile daha yüksek reaksiyon hızlarına ulaşılır.

Bu avantajların yanında tutuklanmış mikroorganizma sistemlerinin bazı dezavantajları da mevcuttur:

- Tutuklama sırasında zamanla hücrelerin katalitik aktiviteleri azalabilir.
- Tutuklanmış tanecik içinde mikroorganizmanın büyümesi aktiviteyi düşürür.
- Yaşayan hücrelerin üremesi ve gaz çıkışı bazı tutuklanmış matris sistemlerinde mekanik parçalanma gibi önemli problemler doğurur.
- Tutuklanmış sistemlerde en önemli problem, difüzyon kısıtlamalarıdır. Bunu en aza indirmek için, sisteme en uygun tutuklama yöntemi seçilmelidir [43].

Eşit miktarda tutuklanmış ve serbest mikroorganizmanın aktiviteleri karşılaştırıldığında, hücre aktivitesinin serbest hücreden daha büyük veya daha küçük olabileceği görülmüştür. Aktivite azalmasının nedeni; tutuklamada kullanılan bazı maddelerin zehir etkisi ve heterojen sistemlerdeki difüzyon kısıtlamalarıdır. Aktivite artışının nedeni ise; tek enzim içeren sistemlerde geçirgenliğin artışı, çok enzim içeren sistemlerde ise protein sentezi veya hücre büyümesidir.

Bazı araştırmacılar ise aktivitenin ısı muamelesi, özel iyonlar, yüzey aktif maddeler ve bazı organik çözücüler ile artırılabilirliğini tespit etmiştir. Bu artış hücre duvarlarının kısmen veya tamamen kırılmasıyla açıklanabilir. Tutuklama sonrası yarı ömrün 10-20 kat artması mümkündür. Tutuklandıktan sonra hücrelerin canlılıklarını korudukları da saptanmıştır. Tutuklanmış *E.coli* hücresinin oksijen kullanımı ve agarlı besi yerinde üremesi, canlılığını kanıtlayan bulgulardır [44].

3.1. İmmobilizasyon Yöntemleri

Tutuklama yöntemleri beş grupta incelenir.

3.1.1. Yüzeye tutunma

Destek maddesi olarak sentetik veya biyolojik kökenli organik maddeler kullanılır. Bağlanma zayıf ve birim hacimdeki katalitik kapasite ile sınırlıdır. Fakat biyokatalizleyici hazırlamadaki kolaylık ve zehirleyici kimyasal maddelerin olmaması yöntemin avantajlı yönleridir.

3.1.2. Kovalent bağlama

Hücreler ile destek maddeleri arasında tersinmez kovalent bağ oluşur. Daha çok enzimlerin tutuklanmasında kullanılan bir yöntemdir. Kovalent bağlar, adsorpsiyon kuvvetlerinden daha güçlü ve daha karardır. Hücre yüzeyindeki karboksil gruplarını aktifleştirmek için ortama karboimit gibi bazı kimyasal maddeler eklenir. Bu reaktif grup içeren maddeler zehirli maddedir ve enzim aktivitesinin azalmasına neden olur.

3.1.3. Çapraz bağlama

Bağlanma tepkimesi tersinmezdir. Fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki tür çapraz bağlama vardır. Kimyasal çapraz bağlamada hücreler birbirine aldehit ve amin gibi çok fonksiyonlu maddeler ile bağlanırlar. Bu maddelerin zehirli olmaları yöntemin kararlılığını sınırlar. Fiziksel çapraz bağlama ise çöktürme ve küçük boyutlarda tabakalaşma ile yapılır.

3.1.4. Mikrokapsülleme

Bu yöntemde hücreler yarı geçirgen bir zarıdan oluşan mikrokapsüller içine tutuklanır. Sistemin temeli zarın seçiciliğine dayanır. Zarın gözenek çapından büyük olan hücre molekülleri zar dışına yayılamazlar. Bu yöntem ancak küçük molekül ağırlıklı ürün eldesinde kullanılabilir. Mikrokapsüller genellikle küreseldir.

3.1.5. İnert bir desteğe tutuklama

En çok kullanılan tutuklama yöntemlerinden biridir. Hücreler bir jel içine çeşitli yöntemlerle hapsedilirler. Poliakrilamid, metal hidroksitler, agar, kollajen, aljinat, karregen gibi maddeler ile jel oluşturulur. Jel oluşumu iyonik yük değişimi, çöktürme, kovalent veya çapraz bağlama ile sağlanır [45].

3.2. İmmobilizasyon Destek Malzemeleri

İmmobilizasyonda doğal veya sentetik birçok organik ve inorganik destek materyali kullanılmaktadır. İdeal bir destekte mekanik dayanıklılık, kimyasal dayanıklılık, ekonomik olması, ısısal dayanıklılık, yüksek immobilizasyon kapasitesi, ürün inhibisyonunu azaltması, pH'ı değiştirmemesi, tekrar kullanıma uygun olması, hidrofilik karakter, suda çözünmeme, gözenekli yapı ve zehirsizlik beklenen özellikler olarak sıralanabilir [46].

3.2.1. Silika jel

Silika jel gözenekli yapısı nedeni ile son zamanlarda immobilizasyon çalışmalarında destek malzemesi olarak sıkça tercih edilmektedir. Silika jel, 1861 yılında Sir Thomas Graham tarafından keşfedilmiştir. Graham, sodyum silikatın sudaki çözeltisi ile hidroklorik asidi karıştırarak elde ettiği silika solunu diyaliz ederek silika jeli hazırlamıştır. Silika jelin üretiminde reaksiyon sıcaklığı, jelleşme anında reaksiyon karışımının pH'sı, oluşan jelin yıkanma ve öğütülme şartları gibi faktörler elde edilen silika jelin gözenek çapını, gözenek hacmini, yüzey alanını, tanecik büyüklüğünü etkiler [47].

Silika jel, yüzeyinde hidroksil (silanol, Si-OH) grupları içeren, büyük bir yüzey alanına sahip, oldukça gözenekli bir materyaldir. Yüzeydeki hidroksil grupları fiziksel olarak adsorplanmış su molekülleri olmayıp, kimyasal olarak bağlıdır. Silika jelin yüzey kimyası ve reaktivitesi esas olarak bu yüzey hidroksil gruplarına bağlıdır [48]. Silika aerogellerin genel özellikleri Çizelge 3.1'de verilmiştir [49, 50].

Çizelge 3.1. Silika aerogellerin genel özellikleri

Özellik	
Yoğunluk	$\approx 0,003 \text{ g/cm}^3$
Yüzey alanı	500-1 000 m^2/g
Gözeneklilik	% 80-99,8
Gözenek çapı	20-150 nm
Primer parçacık çapı	2-5 nm

Silika jel sentezi

Silika aerogeller sol-jel tekniği kullanılarak jel hazırlama, jelin yaşılandırılması ve kurutulması olmak üzere üç aşamada sentezlenmektedir.

Silika jelinin hazırlanması

Silika kaynağı olan çözelti kullanılarak sol hazırlanmakta ve buna katalizör eklendiğinde jelleşme meydana gelmektedir. Oluşan jeller dağıtıcı ara maddesine göre hidrojel, aquajel, alkojel ve aerogel olarak adlandırılmaktadır. Katalizör eşliğinde gerçekleştirilen hidroliz esnasında asit katalizörü, baz katalizörü veya iki aşamalı asit-baz katalizörü kullanılmaktadır. Yapılan araştırmalar neticesinde asit katalizörü kullanıldığında genellikle hidroliz ve kondensasyon reaksiyonlarının zayıf dallanmalara ve mikro gözeneklere neden olduğu ve lineer veya rastgele zincirlenmiş yapılar olduğu görülmektedir. Asit katalizörlerine HCl, H₂SO₄, HNO₃, HF, oksalik asit, formik asit, asetik asit örnek olarak verilebilir. Baz katalizörü kullanıldığında sol içerisinde uniform bağlantılar kurulması daha kolay gerçekleşmektedir. Baz katalizörlerine örnek olarak NaOH, NH₃, NH₄OH verilebilir. İki aşamalı asit-baz katalizörü kullanıldığında ise oluşan çapraz bağların arttığı, mikro gözenekliliğin azaldığı ve silika jel içerisinde daha yoğun gözenek dağılımının gözleendiğı belirlenmiştir. Silika aerogeller TEOS, TMOS, PEDS gibi farklı başlangıç maddeleri kullanılarak sentezlenebilmektedir. TEOS gibi su ile kolay karışmayan maddeler kullanıldığında karışımı homojenize etmek için alkol, aseton, dioksan gibi farklı çözücüler kullanılmaktadır. Yapılan çalışmalar neticesinde farklı başlangıç maddeleri ve farklı parametrelerle çalışarak farklı özelliklerde silika aerogeller elde edildiğı gözlenmiştir.

Jelin yaşılandırılması

Yaşılandırma işlemi, silika ağına yeni monomerlerin eklenmesi ve siloksanın çapraz bağ derecesinin artmasıdır. Yaşılanma sırasında oluşan aerogelin katılık ve mukavemet değeri artmakta ve jel bağları kuvvetlenmektedir. Yaşılandırma süresi kuruma sırasında büzülmeler olmasın diye kısa tutulmaya çalışılır.

Yaşılandırma sırasında solün yapı ve özelliklerini etkileyen iki farklı mekanizma mevcuttur. Bu iki mekanizma aynı anda fakat farklı hızlarda oluşabilir. Bunlar:

- Çözülen silika partiküllerinin birleşerek çökmesiyle oluşan büyüme
- Küçük partiküllerin daha büyük çökelti üzerine eklenmesiyle oluşan büyüme

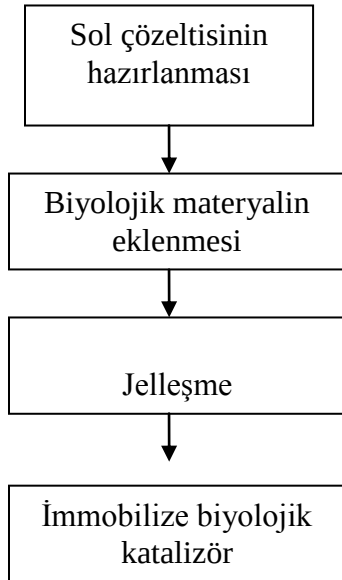
Yaşlandırma prosesi süresince çözücünün buharlaşması bağlantılar arasında küçük çöküntüler oluşmasına ve aerojelde büzölmelere neden olmaktadır. Bu etkiyi gidermek için iyonik sıvılar gibi düşük buhar basıncına sahip çözücüler kullanılması gerekmektedir.

Çözücünün uzaklaştırılması (Kurutma)

Kurutma işleminin yapılmasındaki amaç jel yapısının yığılmasına engel olmak, jelin iskelet yapısını korumak ve büzölmeyi en aza indirmektedir. Bu amaçla çözücüyü jelden uzaklaştırmak gerekir. Kurutma, atmosfer basıncında yapılan kurutma ve süper kritik kurutma olmak üzere iki şekilde gerçekleştirilir [51].

Sol jel prosesi ile silika jele immobilizasyon

Sol jel prosesi kullanılarak biyolojik materyalin silika jele immobilizasyon işlemi Şekil 3.1’de verilmiştir [52].



Şekil 3.1. Biyolojik materyalin silika jele immobilizasyon işlemi akış şeması

Sol jel prosesi kullanılarak elde edilen silika jele biyolojik materyalin immobilizasyonu için sol çözeltisinin hazırlanmasının ardından biyolojik materyal eklenir ve jelleşme basamağının ardından yeni immobilize biyosorbent elde edilir.

3.2.2. Pomza

Pomza, açık renkli, boşluklu, süngerimsi, volkanik olaylar neticesinde oluşmuş, fiziksel ve kimyasal etkenlere karşı dayanıklı, gözenekli, silisli volkanik bir kayadır. Bir başka deyişle, pomza çok poröz olan volkanik cam taşıdır. Ortalama ergime noktası 1343°C'dir. 760 °C'nin altında herhangi bir hacim değişikliğine uğramaz. Bu sıcaklıkta dış yüzeydeki lifler buruşur, çekilir. 480 °C ile 650 °C aralığındaki alevlerde yapısal bozulma ve parçalanmaya uğramaz. Pomza yaygın biçimde gaz boşlukludur. Oluşumu sırasında, bünyedeki gazların, ani olarak bünyeyi terketmesi ve ani soğuma nedeniyle, makro ölçekten mikro ölçeğe kadar sayısız gözenek içerir. Gözenekler arası genelde (özellikle mikro gözenekler) bağlantısız boşluklu olduğundan, geçirgenliği düşük, ısı ve ses yalıtımı oldukça yüksektir. Pomzanın kimyasal bileşimi Çizelge 3.2'de verilmiştir [53].

Çizelge 3.2. Pomzanın genel kimyasal bileşimi

Bileşen	İçerik (%)
SiO ₂	60-75
Al ₂ O ₃	13-15
Fe ₂ O ₃	1-3
CaO	1-2
MgO	1-2
Na ₂ O+K ₂ O	7-8
TiO ₂	Eser
SO ₂	Eser
Cl	Eser

4. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Bu kısım kesikli sistem biyosorpsiyon çalışmaları ve immobilizasyon çalışmaları olmak üzere iki bölümde ele alınmıştır.

4.1. Kesikli Sistem Biyosorpsiyon Çalışmaları

Yapılan bu çalışmanın ilk kısmında ölü *S. cerevisiae* ile kesikli sistemde Remazol Sarı (RR) giderimi çeşitli parametrelere bağlı olarak incelenip izoterm, kinetik, termodinamik, ölçüm belirsizliği ve karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Kesikli sistemde boya giderim çalışmalarına ait literatür taraması 4.1 başlığı altında sunulmuştur.

Bahramifar, Tavasolli ve Younesi çalışmalarında kesikli sistemde anyonik boyalardan Eosin Y ve Eosin B boyasının giderimini incelemişlerdir. Temas süresi, biyosorbent miktarı, pH, başlangıç boya konsantrasyonu ve sıcaklık sistemde incelenen biyosorpsiyon parametreleridir. Maksimum biyosorpsiyon kapasitesi Eosin Y için 200 mg/g ve Eosin B için 100 mg/g olarak bulunmuştur. Sistemi en iyi tanımlayan izoterm modeli Langmuir ve Temkin izoterm modelidir. Her iki boya için deneysel verilerle uyumlu olan kinetik model yalancı ikinci derece kinetik modeldir. Termodinamik parametreler araştırıldığında biyosorpsiyonun endotermik olduğu belirlenmiştir [54].

Balarak, Pirdadeh ve Mahdavi çalışmalarında *Lemna minor* ile kesikli sistemde Asit Kırmızı (AR88) giderimini incelemişlerdir. pH, başlangıç boya konsantrasyonu, temas süresi ve başlangıç biyosorbent konsantrasyonu araştırılan sistem parametreleridir. Optimum koşullar altında (pH 3, temas süresi 75 dk, başlangıç boya konsantrasyonu 25 mg/L ve başlangıç biyosorbent konsantrasyonu 6 g/L) % 98 boya giderimine ulaşılmıştır. Langmuir izoterm modeli ve yalancı ikinci derece kinetik model sistem verileri ile uyumlu olan modeller olarak belirlenmiştir [55].

Diouri, Kherbeche ve Chaqroune çalışmalarında endüstriyel bir atık olan mermer tozu ile Kongo Kırmızı giderimini adsorbent miktarı, temas süresi, başlangıç boya konsantrasyonu ve pH değeri gibi parametrelere bağlı olarak kesikli sistemde incelemişlerdir. Deneysel verilere çeşitli izoterm modelleri uygulanmış ve sistemi en iyi tanımlayan izoterm modelinin Langmuir ve Freundlich izoterm modeli olduğu belirlenmiştir. Başlangıç

mermer tozu miktarı arttıkça giderim artarken başlangıç boya konsantrasyonu arttıkça elde edilen % giderim azalmaktadır. pH ise sistem üzerinde az etkili olan bir parametredir. Sistem için denge süresi 90 dk olarak belirlenmiştir [56].

Zazouli ve Moradi çalışmalarında *Sargassum glaucescens* ile Asit Kırmızı 18 giderimini pH, başlangıç boya ve adsorbent miktarı ve temas süresi gibi parametrelere bağlı olarak kesikli sistemde incelemişlerdir. Asit Kırmızı 18 ölçümleri 506 nm’de gerçekleştirilmiştir. Sistem için denge süresi 120 dk olarak belirlenmiştir. % giderim temas süresi, başlangıç boya ve adsorbent konsantrasyonu arttıkça artmaktadır. Maksimum adsorpsiyon kapasitesine pH 6 değerinde ulaşılmıştır. Sistemi en iyi Freundlich izoterm modeli tanımlamaktadır [57].

Kumari ve Abraham çalışmalarında ölü *Aspergillus niger*, *Aspergillus japonica*, *Rhizopus nigricans*, *Rhizopus arrhizus* ve *Saccharomyces cerevisiae* ile tekstil boyalarından anyonik reaktif boyarmaddeler olan C.I. Reaktif Siyah 8, C.I. Reaktif Kahverengi 9, C.I. Reaktif Yeşil 19, C.I. Reaktif Mavi 38 ve C.I. Reaktif Mavi 3 giderimini başlangıç boya, biyosorbent konsantrasyonu, sıcaklık ve pH gibi parametrelere bağlı olarak incelemişlerdir. Deneyler 50, 100, 150 ve 200 mg/L başlangıç boya konsantrasyonunda gerçekleştirilmiştir. *S. cerevisiae* ve *R. Nigricans* 50 mg/L başlangıç boya konsantrasyonunda en iyi performans gösteren biyosorbentlerdir. C. R. *Nigricans* ile pH 6, 20 °C ve 15 dk’da % 90-96 boya giderimine ulaşılmıştır. Yapılan izoterm model çalışmaları neticesinde deneysel verilerin Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri ile uyumlu olduğu belirlenmiştir [58].

Farah ve El-Gendy çalışmalarında anyonik boyalardan Asit Kırmızı 14 (AR14) giderimini *Saccharomyces cerevisiae* ile kesikli sistemde başlangıç boya konsantrasyonu, sıcaklık, karıştırma süresi, biyosorbent konsantrasyonu, karıştırma hızı, pH ve tuz konsantrasyonu gibi çeşitli parametrelere bağlı olarak incelemişlerdir. Deneysel verilerin yalancı ikinci derece kinetik model ile uyumlu olduğu görülmüştür. Biyosorpsiyon prosesi kimyasal ve endotermik yapıdadır. ΔS , ΔH ve aktivasyon enerjisi (E_a) yaklaşık 49,51 J/mol K, 16,36 kJ/mol ve 10,44 kJ/mol olarak bulunmuştur. Pozitif bulunan ΔG değeri adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşmediğini göstermiştir. İzoterm model çalışmalarında Langmuir, Freundlich, Temkin, ve Halsey adsorpsiyon modelleri incelenerek sistemi en iyi tanımlayan modelin Langmuir izoterm modeli olduğu belirlenmiştir. Çalışmada biyosorpsiyon kapasitesi başlangıç boya konsantrasyonu ile artarken başlangıç biyosorbent

konsantrasyonu ile azalmaktadır. En yüksek boya giderim kapasitesine 150 rpm değerinde ulaşılmıştır. Çalışma sonunda boya giderimindeki tuz etkisi önemsiz görülmüştür [59].

Halipçi, Korhan ve Kertmen çalışmalarında *Saccharomyces cerevisiae* ile Remazol Turkuaz Mavi (RTB)'nin giderimini başlangıç boya konsantrasyonu, pH ve sıcaklığa bağlı olarak incelemiştir. Çalışma sonucunda RTB boyasının en yüksek giderim değerine (%95,48) 30 °C'de ve 30.dk' da ulaşılmıştır. Sistem için belirlenen optimum pH değeri 3'tür. 1 g mayanın, 150 mg/L boyar madde içeren ortamda maksimum 61,51 mg RTB adsorbe edebildiği tespit edilmiştir. RTB suda çözündüğünde su 7,6-7,8 pH aralığında bir değere sahiptir. Bu pH değerinde gerçekleştirilen deneyde %50'nin altında bir boya giderimi gözlenirken pH düşürüldükçe giderilen boya miktarı artmıştır [60].

Briller, Aytar, Gedikli ve Çabuk çalışmalarında kimyasal ve fiziksel modifikasyon yapılmış alkol fermentasyon atığı *S. cerevisiae* ile asidik boyalardan Kırmızı 3:1 ve Turuncu 13 boyasının giderimini incelemiştir. Ön işlem görmemiş biyokütle ile % 96,29, H₂O₂ ile ön işlem görmüş biyokütle ile % 97,31 Kırmızı 3:1 boya giderimi, ön işlem görmemiş biyokütle ile % 93,49 ve fosforik asit ve dimetil sülfoksit ile ön işlem görmüş biyokütle ile % 94,71 Turuncu 13 giderimi sağlanmıştır. Modifiye biyoküteller ile boya gideriminde oldukça iyi sonuçlar elde edilmiştir. Yapılan izoterm model çalışmaları neticesinde Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon modellerinin sistem ile uyumlu olduğu belirlenmiştir [61].

Asiagwu çalışmasında *S. cerevisiae* ile M-Anisidine giderimini karıştırma süresi, pH, sıcaklık, biyosorbent miktarı ve boya konsantrasyonu gibi parametrelere bağlı olarak incelemiştir. Deneysel veriler Langmuir izotermi ve ikinci derece yalancı kinetik model ile uyumludur. Sistem için yapılan termodinamik analiz sonucunda sistemin endotermik yapıda olduğu belirlenmiştir. Artan karıştırma süresi ile adsorpsiyon miktarı artmış ve 100 dakikalık karıştırma süresi ile % 88,8 giderim sağlandığı görülmüştür. Biyosorpsiyon prosesi için optimum çalışma değerlerinde (2 g biyosorbent ve 30 °C) % 86 giderim değerine ulaşılmıştır [62].

Akar ve diğerleri çalışmalarında *Agaricus bisporus* and *Thuja orientalis* ile makro-fungus bir karışım oluşturarak Reaktif Mavi 49 (RB49) giderimini kesikli ve sürekli sistemde

incelemişlerdir. Optimum biyosorpsiyon koşullarının belirlenmesi amacı ile pH, biyosorbent konsantrasyonu, ve denge süresi gibi parametrelere bağlı olarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Deneysel verilere yalancı birinci ve yalancı ikinci derece kinetik model ile Freundlich, Langmuir ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modelleri uygulanmıştır. Biyosorbent karışım ile ulaşılan maksimum biyosorpsiyon kapasitesi 45 °C’de $1,85 \times 10^{-4}$ mg/g olarak belirlenmiştir. Elde edilen negatif ΔG° ve pozitif ΔH° değeri prosesin kendiliğinden gerçekleşen ve endotermik yapıda olduğunu göstermiştir. Sürekli sistemde dinamik akış, biyosorpsiyon potansiyeli akış hızı, kolon boyutu ve boya giriş konsantrasyonuna bağlı olarak incelenmiştir. Biyosorpsiyon mekanizmasını açıklamak üzere FTIR ve SEM analizleri yapılmıştır [63].

Ramalakshmi, Muthuchelian ve Swaminathan çalışmalarında Reaktif Turuncu 107 giderimini ön işlem görmüş fungus *Alternaria raphani* ile karıştırma süresi, biyosorbent miktarı, boya konsantrasyonu ve pH gibi parametrelere bağlı olarak incelemişlerdir. Gerçekleşen biyosorpsiyon artan boya konsantrasyonu ile azalırken artan biyokütle miktarı ile artmıştır. Deneysel veriler Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri ile analiz edilmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi ön işlem görmemiş kütleye göre daha yüksek olup otoklavlanmış biyosorbent ile 28,74 mg/g’dır. Sistemin yalancı ikinci derece kinetik model ile uyumlu olduğu görülmüştür. pH etkisi ve desorpsiyon çalışmaları neticesinde adsorpsiyon prosesinde kimyasal ve fiziksel sorpsiyonun etkili olduğu görülmüştür. Çalışma sonunda otoklavlanmış biyosorbentin diğer biyosorbente göre çevre için herhangi bir sorun teşkil etmeyeceğinden kullanımı daha güvenli olduğu düşünülmüştür [64].

Kim ve diğerleri çalışmalarında Reaktif Turuncu boyasının giderimini kurutulmuş bira mayası ile incelemişlerdir. pH değerinin azalması ve sıcaklığın artması ile adsorpsiyon kapasitesi artmıştır. İzoterm çalışmalarında deneysel verilerin Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri ile uyumluluğu araştırılmış ve Langmuir izoterm modeli ile uyumlu olduğu görülmüştür. Ayrıca deneysel veriler gözenek difüzyon modeli ile tanımlanmıştır [65].

Charumathi ve Nilanjana çalışmalarında Basic Violet 3 boyasının giderimini *Candida tropicalis* ile kesikli sistemde partikül boyutu, pH, biyosorbent miktarı, başlangıç boya konsantrasyonu gibi parametrelere bağlı olarak incelenmişlerdir. Deneysel veriler izoterm

modellerinden Langmuir, Freundlich ve Temkin modelleri ile değerlendirilmiş ve sistemi en iyi tanımlayan modelin Langmuir izoterm modeli olduğu belirlenmiştir. Kinetik değerlendirmeler kapsamında deneysel verilerin yalancı birinci, yalancı ikinci derece ve partikül içi difüzyon modeli ile uyumluluğu araştırılmış ve sistemi en iyi yalancı ikinci derece kinetik modelin tanımladığı görülmüştür. Yapılan termodinamik analiz sonucu biyosorpsiyonun kimyasal yapıda olduğu belirlenmiştir [66].

Zeng ve Wang çalışmalarında C.I. Reaktif Kırmızı 2 boyasının giderimini kesikli sistemde pH, karıştırma süresi ve başlangıç boya konsantrasyonu gibi çeşitli parametrelere bağlı olarak incelemişlerdir. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda sistem için optimum pH değeri 2 olarak belirlenmiştir. Başlangıç boya konsantrasyonu arttıkça biyosorpsiyon kapasitesi artmıştır. Deneysel verilerin Langmuir izoterm modeli ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. Ulaşılan adsorpsiyon kapasitesi 30 ° C’de 500 mg/g olarak belirlenmiştir [67].

4.2. İmmobilizasyon Çalışmaları

Yapılan bu çalışmanın ikinci kısmında *S. cerevisiae*’nın sentezlenen silika jele ve pomzaya çeşitli yöntemlerle immobilizasyonu gerçekleştirilerek biyosorpsiyon performansları değerlendirilmiştir. Literatürde gerçekleştirilen immobilizasyon çalışmalarına literatür taraması 4.2 başlığı altında sunulmuştur.

Preeti, R.A. Kaushik ve C.P. Kaushik çalışmalarında kalsiyum aljinata immobilize edilmiş kurutulmuş siyanobakteriyel konsorsiyum ile Kristal Violet (CV) giderimini incelemişlerdir. Tepki yüzey metodolojisi (RSM) kullanılarak biyosorpsiyon parametreleri incelenmiştir. Tahmin değerleri deneysel değerlerle $R^2=0,9501$ değeri ile oldukça güzel bir uyum göstermiştir. Maksimum giderim % 63, pH 6 değerinde 45 °C’de ve 150 mg/L boya konsantrasyonu değerinde elde edilmiştir [68].

Al-Fawwaz ve Abdullah çalışmalarında kalsiyum aljinata immobilize serbest ve immobilize *Desmodesmus* sp. ile Metilen Mavi ve Malahit Yeşil giderimini incelemişlerdir. Biyosorpsiyon deneyleri 8 gün sürdürülmüş ve immobilize biyosorbent ile ilk 2-4 gün arasında hızlı bir boya giderimi elde edilmiştir. % 98,6 ile maksimum giderim immobilize alg ile 6 gün sonra 20 mg/L boya konsantrasyonunda elde edilmiştir. Başlangıç

boya konsantrasyonu arttıkça giderim değeri düşmektedir. Çalışma sonunda immobilize *Desmodesmus sp.* 'nin her iki boya gideriminde serbest forma göre daha verimli olduğu belirlenmiştir [69].

Ek ve Corso çalışmalarında immobilizasyon materyali olarak doğal bir materyal olan şeker pancarı küspesini kullanmışlardır. Polietilendiamin (PEI), NaOH ve distile su ile ön işlemden geçirilen şeker pancarı küspesine *S. cerevisiae* immobilizasyonu yapılarak Asit siyah 48 boyasının giderimi incelenmiştir. Çalışmada ön işlem görmüş şeker pancarı küspesi, *S. cerevisiae* ve immobilize materyal olmak üzere üç farklı biyosorbent kullanılmıştır. Çalışılan tüm pH değerlerinde en iyi boya giderimini PEI ile ön işlemli şeker pancarı küspesi göstermiştir. En düşük adsorpsiyon kapasitesine ön işlemli şeker pancarı küspesi yalnız kullanıldığında ulaşılmıştır. Immobilizasyon işlemi ile adsorpsiyon verimi % 20'den % 40'a ulaşmıştır [70].

Gnanadoss ve Jebapriya, G.R. çalışmalarında Kongo Kırmızısı ve Eriokrom Siyahı T giderimini serbest ve immobilize haldeki *Aspergillus sp.* (*A. niger LCJ 1* ve *A. nidulans LCJ 2*) ile incelemiştir. Immobilizasyon matrisi olarak Poli üretan köpük (PUF) kullanıldığı çalışmada immobilize biyosorbentin Kongo Kırmızısı ve Eriokrom Siyahı T gideriminde serbest haldeki biyosorbente göre daha başarılı olduğu gözlenmiştir [71].

Saravanan, Kannadasan, Basha ve Manivasagan çalışmalarında reaktif boyalardan Procion Mavi 2G tekstil boyası giderimini immobilize *Pseudomonas aeruginosa* ve *Phanerochate chrysosporium* ile kesikli sistemde başlangıç biyosorbent konsantrasyonu, partikül büyüklüğü ve başlangıç boya konsantrasyonuna bağlı olarak incelemiştir. Immobilizasyon matrisi olarak sodyum aljinat seçilmiştir. *Pseudomonas aeruginosa* için maksimum boya giderim kapasitesi 1,648 mg/g ve *P. Aeruginosa* için 1,242 mg/g olarak elde edilmiştir. *Pseudomonas aeruginosa* ile elde edilen immobilize biyosorbentin biyosorpsiyon veriminin daha iyi olduğu belirlenmiştir [72].

Zhang ve Wang çalışmalarında C. I. Reaktif Kırmızı giderimini kalsiyum aljinata immobilize *Penicilium sp.* ile kesikli sistemde pH, sıcaklık, NaCl konsantrasyonu ve başlangıç boya konsantrasyonu gibi parametrelere bağlı olarak incelenmiştir. Artan pH değeri ile boya giderim değeri azalmıştır. pH 2 değerinde ulaşılan maksimum giderim % 93,2' dir. Artan sıcaklıkla biyosorpsiyon kapasitesinin arttığı görülmüştür. Deneysel

verileri en iyi Langmuir izoterm modeli tanımlamış ve ulaşılan maksimum giderim miktarı 120,48 mg/g olarak belirlenmiştir [73].

Zan, Huo, Xi ve Zhao çalışmalarında immobilize edilmiş *Saccharomyces cerevisiae* ile Cd^{2+} ve Cu^{2+} giderimini kesikli sistemde adsorpsiyon kinetiği, izoterm modelleri ve pH etkisi gibi çeşitli başlıklar altında incelemişlerdir. İmmobilize *Saccharomyces cerevisiae* ile Cd^{2+} and Cu^{2+} giderimi başlangıç aşamasında çok hızlı sonra ise daha yavaş devam eden bir prosestir. Maksimum Cd^{2+} and Cu^{2+} giderimine pH 4 değerinde ulaşılmıştır. Yalancı ikinci derece kinetik model ve Langmuir izoterm modeli sistemi en iyi tanımlayan modellerdir [74].

Tonk ve diğerleri çalışmalarında bira mayası atığını kalsiyum aljinata immobilize ederek Cd^{+2} giderimini kesikli sistemde incelemişlerdir. Sistem için denge süresi 150 dk olarak belirlenmiştir. 169 mg/L Cd^{+2} konsantrasyonu için ulaşılan maksimum biyosorpsiyon kapasitesi 5,96 mg/g olarak belirlenmiştir. Deneysel veriler Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygulanmış ve sistemi en iyi Langmuir izoterm modelinin tariflediği belirlenmiştir. Yapılan kinetik çalışmalar neticesinde yalancı ikinci derece kinetik modelin sisteme en uyumlu olduğu belirlenmiştir [75].

Saifuddin ve Raziah çalışmalarında kitosan/lignosülfonat karışımı matrikse *Saccharomyces cerevisiae* immobilize ederek Cr(VI) giderimini kesikli sistemde incelemişlerdir. Deneysel çalışma pH, sıcaklık, biyosorbent konsantrasyonu, başlangıç Cr (VI) konsantrasyonu, karıştırma süresi, karıştırma hızı gibi parametrelere bağlı olarak gerçekleştirilmiştir. Optimum çalışma koşullarında % 95 giderim değerine ulaşılmıştır. İmmobilize biyosorbent ile sürekli sistem çalışmaları gerçekleştirilmiştir [76].

Ghirisan ve diğerleri çalışmalarında estriol ve dietil fitalat (DEP) gibi östrojen bileşenlerinin sulardan giderimini silika jele immobilize *S. cerevisiae* ile incelemişlerdir. Biyosorpsiyon çalışmaları kesikli sistemde başlangıç östrojenik kirletici derişimi 10-100 mg/L aralığında değiştirilerek yapılmıştır. Başlangıç kirletici konsantrasyonuna bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesi % 45 ile % 85 aralığında değişmiştir. Deneysel veriler Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygulanmış ve sistemi en iyi tanımlayan izoterm modelinin Langmuir izoterm modeli olduğu belirlenmiştir. Langmuir parametreleri

Estriol için $q_{\max.} = 3,66$ mg/g; $b = 0,336$ L/mg, DEP için $q_{\max.} = 15,72$ mg/g; $b = 0,0124$ L/mg olarak belirlenmiştir. Yapılan kinetik çalışmalar neticesinde sistemin yalancı ikinci derece kinetik modelle uyumlu olduğu belirlenmiştir [77].

Chen ve Lin çalışmalarında recombinant *Escherichia coli*'yi sol jel yöntemi ile silika jele immobilize edip Cd^{+2} giderimini kesikli ve sürekli sistemde incelemişlerdir. Adsorpsiyon dengesine 3 saatte ulaşılarak sistemi tanımlayan en iyi kinetik model yalancı ikinci derece kinetik model olarak belirlenmiştir. Yapılan izoterm çalışmaları neticesinde sisteme en uygun modelin Langmuir izoterm modeli olduğu bulunmuştur. $25^{\circ}C$ 'de ulaşılan maksimum giderim kapasitesi 79,9 mg/g 'dır. Desorpsiyon çalışmaları 0,1M $CaCl_2$ ile yapılmış ve adsorplanan Cd^{+2} 'nin % 95'i geri kazanılmıştır. 5 kez yapılan adsorpsiyon/desorpsiyon döngüsünde adsorpsiyon kapasitesinde herhangi bir kayıp gözlenmemiştir. Yapılan kütle transfer analizi çalışmalarında 50 mg/dm³ gibi düşük Cd^{+2} konsantrasyonlarında partikül içi difüzyon etkisi görülürken 250 mg/dm³ gibi yüksek konsantrasyonlarda hem partikül içi hem de dış kütle transferinin etkin olduğu belirlenmiştir [78].

Derakhshan, Baghapour, Ranjbar ve Faramarzian çalışmalarında oldukça ucuz bir biyosorbent olan pomza taşı ile sulu çözeltilerden Metilen mavisi giderimini incelemişlerdir. Modifiye edilmiş pomza taşı ile pH, karıştırma süresi, başlangıç boya konsantrasyonu gibi parameterlere bağlı olarak adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Pomzaya 1N HCl ile 24 saat işlem yapılarak gözenek yapısı değiştirilmiştir. Sistem için optimum pH değeri 10 olarak belirlenmiştir. Langmuir modeline göre maksimum giderim kapasitesi 15,87 mg/g olarak bulunurken sistem için en uygun modeller Freundlich izoterm modeli ve yalancı ikinci derece kinetik model olarak belirlenmiştir [79].

Samarghandi ve diğerleri çalışmalarında asit ile muamele edilmiş pomza taşı ile Asit Siyah 1 giderimini kesikli sistemde incelemişlerdir. Başlangıç boya konsantrasyonu, karıştırma süresi, sıcaklık ve pH çalışılan adsorpsiyon parametreleridir. Karıştırma süresinin, başlangıç boya konsantrasyonunun ve ortam asitliğinin artması ile % giderim değeri artmıştır. Yapılan izoterm model çalışmalarında ise sistemi en iyi Temkin izoterm modelinin tariflediği belirlenmiştir. Pomzanın 54 m²/g gibi düşük bir gözenek alanına rağmen 72,46 mg/g gibi yüksek biyosorpsiyon kapasitesine ulaşılmıştır. Sistem için en

uygun kinetik model yalancı ikinci derece kinetik modeldir. Yapılan termodinamik çalışmalar sonucunda kendiliğinden olmayan ve ekzotermik adsorpsiyon gerçekleştiği belirlenmiştir. Desorpsiyon çalışmalarında ise % 83 desorpsiyon verimi ile pomzanın geri dönüşümlü olarak kullanılabileceği belirlenmiştir [80].

Samarghandi ve diğerleri çalışmalarında C.I. Asit Kırmızı 14 boyasının sulu çözeltilerden giderimini pomza ile incelemişlerdir. Başlangıç boya konsantrasyonu, karıştırma süresi ve pH değeri çalışılan adsorpsiyon parametrelerindendir. Artan karıştırma süresi ve başlangıç boya konsantrasyonu ile gerçekleşen adsorpsiyon miktarı artarken artan pH değeri ile azalmıştır. Yapılan izoterm model çalışmalarında lineer ve lineer olmayan regresyon analizi gerçekleştirilmiştir. Bu analizlere göre sistemi en iyi tanımlayan modeller Freundlich izoterm modeli ve yalancı ikinci derece kinetik modeldir. Dış transfer kütle katsayısı 10^{-3} - 10^{-4} aralığındadır. Desorpsiyon çalışmalarında % 9,4 gibi düşük bir tekrar kullanılabilirlik değeri elde edilmiştir [81].

Samarghandi ve diğerleri çalışmalarında azo boyalardan Asit Kırmızı 14 (AR 14) ve Asit Kırmızı 18 giderimini asit ile muamele edilmiş pomza taşı ile incelemişlerdir. Boya giderimi artan karıştırma süresi ve başlangıç boya konsantrasyonu ile artarken artan pH değeri ve sıcaklık ile azalmıştır. Adsorpsiyon prosesi hem Freundlich hem de Langmuir izoterm modelleri ile uyumludur ve ulaşılan maksimum adsorpsiyon kapasitesi AR 14 için 3,1 mg/g ve AR 18 için 29,7 mg/g olarak belirlenmiştir. Her iki boya için de artan boya konsantrasyonu ile dış kütle transfer katsayısı azalarak katı/sıvı ara yüzeyinde dış transfer direnci artmıştır. Yapılan desorpsiyon çalışmaları sonucunda AR 14 için % 86, AR 18 için % 89 desorpsiyon verimi elde edilmiştir [82].

Aksu, Murathan ve Koçyiğit çalışmalarında Reaktif Mavi 221 giderimini pomza ile kesikli sistemde incelenmişlerdir. pH, karıştırma süresi, adsorbent partikül büyüklüğü ve miktarı sabit tutulurken sıcaklık ve boya derişimi değişken parametreler olarak seçilmiştir. pH 7 , 0,59 mm partikül büyüklüğünde, 2 g adsorbent miktarında ve yaklaşık 1,5 saatlik karıştırma süresinde tespit edilen adsorplama kapasiteleri 8×10^{-4} M boya derişimi için 293 K, 318 K ve 333 K sıcaklıklarda sırasıyla 36,60 mg/g ve 47,90 mg/g ve 54,20 mg/g' dir. Adsorpsiyon verilerinin Langmuir izoterm modeli ile uyumlu olduğu yapılan termodinamik analiz sonucu adsorpsiyonun endotermik ve kendiliğinden gerçekleştiği

tespit edilmiştir. Sorpsiyon kinetik verileri yalancı ikinci derece kinetik modelle uyumludur. Ayrıca çalışma sonunda pomza taşının çevre dostu, kolay bulunabilen ve ucuz adsorbent olmasına bağlı olarak ekonomik bir prosesle büyük ölçüde renk giderimi sağlanarak başarılı sonuçlar elde edildiği belirtilmiştir [83].

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. Materyal ve Metod

Boya, Remazol Sarı (RR) boyası DyeStar firmasına aittir. Remazol boyalar alkali boyama şartlarında ortamda bulunan hidroksil iyonları selüloz substratı ile birlikte lifle kolayca reaksiyona giremeyen hidrolize olmuş boyalar oluşturabilmektedir. Buna bağlı olarak oldukça fazla miktarda boyalı atık su oluşmakta ve bu atık suyun arıtımı önem kazanmaktadır. Bu önem üzerine bu çalışmada Remazol Sarı (RR) giderimi incelenmiştir. Dystar’’dan elde edilen Remazol Sarı (RR) boyasına ait özellikler Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Biyosorbent, yapılan deneysel çalışmalarda kullanılacak olan 251 kod numaralı *Saccharomyces cerevisiae* Refik Saydam Hıfzısıhha Merkezi Başkanlığı (Halk Sağlığı Kurumu) Kültür Laboratuvarı’ndan liyofiliz halde temin edilmiştir.

Deneysel çalışmanın başlangıcında biyosorpsiyon deneylerinde kullanılacak mikroorganizma *S. cerevisiae*’nın üretim basamakları tamamlanarak ısıl işlemle ölü forma getirilmiştir. Deney sisteminden alınan numunelerdeki Remazol Sarı (RR) konsantrasyonu UV-Vis spektrofotometre ile ölçülmüştür. Bunun için öncelikle UV-Vis spektrofotometre için dalga boyu taraması yapılmış ve kalibrasyon eğrisi elde edilmiştir.

Çalışmanın ilk kısmında literatürde henüz incelenmemiş olan Remazol Sarı (RR) boyasının giderimi ölü formdaki *S. cerevisiae* ile kesikli sistemde pH, sıcaklık, başlangıç boya ve biyosorbent konsantrasyonu gibi çeşitli parametrelere bağlı olarak incelenmiştir. Biyosorpsiyon deneylerinin ardından boya yüklü biyosorbent ile desorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Elde edilen deneysel veriler izoterm modellerine uygulanıp model sabitleri belirlenmiştir. Biyosorpsiyon prosesine ait termodinamik parametreler hesaplanmıştır. Sistemin kinetik hız modellerine uyumluluğu araştırılmıştır. Biyosorpsiyon sistemi ile ilgili ölçüm kesinliğinin belirlenmesi için belirlenen çalışma koşullarında tekrarlanabilirlik, tekrar üretilebilirlik, tespit limiti (LOD) ve tayin limiti (LOQ) çalışmaları yapılmıştır. Karakterizasyon çalışmaları kapsamında *Saccharomyces cerevisiae*’nın biyosorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR ve SEM analizleri yapılmıştır.

Çalışmanın ikinci kısmında immobilizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

İlk immobilizasyon destek matrisi olarak silika jel seçilmiştir. Literatürde immobilizasyon matrisi olarak genellikle ticari silika jeller kullanılırken bu çalışmada silika jel asit-baz iki basamak sentez yöntemi ile üretilip mikroorganizma silika jele sentez basamağında eklenmiştir. Elde edilen immobilize biyosorbentin biyosorpsiyon performansı yapılan deneylerle incelenip değerlendirilmiştir.

İkinci immobilizasyon destek matrisi olarak doğal bir kayaç olan pomza seçilmiştir. Pomza literatürde çeşitli arıtım incelemelerinde kullanılan bir adsorbenttir. İmmobilizasyon işleminden önce pomzaya çeşitli ön işlemler yapılarak yüzey modifikasyonu yapılmış ve böylece farklılaşan gözenek yapısının immobilizasyon işlemine etkisi incelenmiştir.

S. cerevisiae'nın pomzaya immobilizasyon işlemi için üç ayrı metot uygulanmıştır.

İlk immobilizasyon yöntemi dehidratasyon yöntemidir. Dehidratasyon ile immobilizasyon işlemi literatürde verilen standart bir metottur ve bu çalışmada *S. cerevisiae* ve pomza için ilk kez uygulanmıştır. Dehidratasyon ile immobilizasyon işleminde iki bileşen su ile birleştirilir ve 105 °C'de 3 saat kurutulur. Bu işlem birkaç kez tekrarlanarak immobilizasyon işlemi tamamlanır.

İkinci immobilizasyon yöntemi literatürde daha önce hiç uygulanmamış olan sprej immobilizasyon yöntemidir. Bu yöntemde canlı ve ölü mikroorganizma çözeltisi hazırlanarak pomza üzerine sprejlenmiş ve oda sıcaklığında kurumaya bırakılıp elde edilen yeni biyosorbentler ile biyosorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir.

Üçüncü immobilizasyon yöntemi ise yine *S. cerevisiae* ve pomza için ilk kez uygulanan üreme ortamına ekleme yöntemidir. Bu işlemde pomzaya çeşitli ön işlemler yapıldıktan sonra *S. cerevisiae*'nin üreme ortamına eklenerek üreme basamakları tamamlanmıştır. Elde edilen yeni biyosorbentin biyosorpsiyon performansı değerlendirilmiştir.

Desorpsiyon çalışmaları kapsamında yine immobilize biyosorbentin tekrar kullanılabilirliği araştırılmıştır. Karakterizasyon çalışmaları kapsamında biyosorbente FTIR ve SEM analizleri yapılarak değişimler incelenmiştir.

Çalışmanın son kısmında ise en yüksek giderim değerine ulaşılan immobilize biyosorbent ile pH, başlangıç biyosorbent ve boya konsantrasyonunun Remazol Sarı (RR) boyasının giderimine etkisi Box-Wilson deneysel tasarım yöntemine göre incelenerek Design Expert 9.0 programında yapılan Anova analizine göre değerlendirilmiştir.

5.2. Kesikli Sistem Biyosorpsiyon Deneyleri Yapılışı

5.2.1. Mikroorganizma hazırlanışı

Liyofilize haldeki *S. cerevisiae*'nın aktif hale getirilebilmesi için öncelikle litrede 3 g yeast ekstrakt, 3 g malt ekstrakt, 5 g pepton ve 10 g glikoz içeren ortam hazırlanarak 121 °C'de steril edilmiştir. Cam kapsülün ağzı alkol ile silinerek toz halindeki *S. cerevisiae* hazırlanan bu sıvı ortama aktarılıp birkaç dakika karıştırılarak çözünmesi beklenmiştir. Çözünen mikroorganizma 2-8 °C sıcaklıkta buzdolabında muhafaza edilmiştir.

5.2.2. Eğik agar ortamı

Litrede 5 g maya özütü, 20 g pepton, 20 g glikoz, 5 g malt özütü, 20 g agar içerecek şekilde hazırlanan çözelti tüplere aktararak 121 °C'de 30 dk sterilize edilmiştir. Daha sonra tüpler hafif eğilerek eğik bir yüzey oluşturulup katılaştırılmıştır. Steril edilmiş bir öze yardımıyla eğik agar içeren tüplere mikroorganizma ekimi yapıp 30 °C'de 48 saat süreyle üremesi sağlanmıştır. Mikroorganizma içeren tüpler 2-8 °C'de muhafaza edilmiştir.

5.2.3. Ön aktifleştirme işlemi

S. cerevisiae üreme ortamına konulmadan önce, ortam koşullarına adapte olmasını sağlayıp daha yüksek aktivitede mikroorganizma elde etmek için ön aktifleştirme işlemine tabi tutulmuştur [39].

Litrede 5 g maya özütü, 20 g pepton, 20 g glikoz ve 5 g malt özütü içeren ön aktifleştirme çözeltisi 5 ml'lik tüplere aktarılmış ve 121 °C 'de 30 dk steril edilmiştir. Daha önce eğik agara ekilmiş mikroorganizma steril çalışma şartlarında bir öze yardımıyla ön aktifleştirme tüplerine eklenmiştir. Ağzı pamuk ile kapatılan tüpler 1 gün boyunca 30 °C'de bekletilerek ön aktifleştirme işlemi gerçekleştirilmiştir.

5.2.4. Üreme ortamının hazırlanışı

Litrede 50 g glikoz, 12 g KH_2PO_4 , 5 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 1 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 5 g maya özütü ve 0,5 g CaCl_2 içeren üreme ortamının pH değeri 1 M H_2SO_4 ile 4,5 olacak şekilde ayarlanarak 121 °C’ de 30 dk steril edilmiştir. Ön aktifleştirme işlemine tabi tutulan mikroorganizmalar hazırlanan bu üreme ortamına eklenerek 30 °C ve 440 rpm karıştırma hızında 16 saat üremeleri sağlanmıştır.

Üreme sonunda 10 dk, 5000 rpm’de santrifüj işlemi yapılarak mikroorganizmanın sıvı fazdan ayrılması sağlanmıştır. Santrifüj tüplerine çöken mikroorganizmalar deionize su ile çalkalanarak bir erleninde toplanıp 30 dk 121 °C’de ölü forma dönüştürülmüştür. Filtre kağıdından geçirilen ölü formdaki mikroorganizma oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır [84].

5.2.5. Biyosorpsiyon deneyleri

Biyosorpsiyon deneylerinde kullanılan Remazol Sarı (RR) çözeltileri Remazol Sarı (RR) boyası ve saf su ile hazırlanmıştır. Çözeltilerin pH ayarlamaları Consort-C3010 pH metre kullanılarak 0,1 M H_2SO_4 ile yapılmıştır. Biyosorpsiyon deneylerinde 100 ml boya çözeltisi kullanılmıştır. Bütün biyosorpsiyon deneyleri Resim 5.1’de görüldüğü gibi Memmert marka çalkalamalı su banyosunda 140 rpm çalkalama hızında gerçekleştirilmiştir. Biyosorpsiyon deneyi sırasında belirli zaman aralıkları ile alınan 1 ml’lik numuneler 0,22 μm filtreden süzülerek PG Instruments Ltd. T 80+ UV-Vis spektrofotometresi ile analiz edilmiştir.



Resim 5.1. Çalkalamalı su banyosunda biyosorpsiyon çalışması

5.2.6. Boya analizi

UV-Vis dalga boyu taraması çalışmaları

Remazol Sarı (RR) boyası spektrum ölçümü için 300-700 nm dalga boyu arasındaki tüm absorbans değerleri taranarak maksimum çalışma dalga boyu belirlenmiştir.

UV-Vis kalibrasyon grafiği eldesi

Hazırlanan 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 ve 50 ppm konsantrasyonundaki Remazol sarı (RR) çözeltilerinin absorbans değerleri ile kalibrasyon eğrisi elde edilmiştir.

Remazol Sarı (RR) boya analizi için dalga boyu taraması ve kalibrasyon eğrisi eldesi gerçekleştirildikten sonra konsantrasyon, absorbansın zamanla değişimine bağlı olarak elde edilmiştir. Eş. 5.1 ve Eş. 5.2 ile % giderim ve q (mg/g) değerleri hesaplanmıştır.

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

$$q_e = \frac{(C_0 - C_t)}{C_b} V \quad (5.2)$$

5.3. Desorpsiyon Çalışmaları

Gerçekleştirilen biyosorpsiyon deneyinin ardından erlendeki çözelti süzgeç kağıdı ile süzülerek boya yüklü biyosorbent sistemden alınmış ve 50 ml; 0,5 M NaOH ve pH değeri 8'e ayarlı distile su ile desorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Desorpsiyon verimi Eş. 5.3 ile hesaplanarak biyosorbentin tekrar kullanılabilirliği araştırılmıştır [85].

$$\text{Desorpsiyon Verimi} = \frac{C_{des}}{C_{ads}} \times 100 \quad (5.3)$$

5.4. Ön İşlem Çalışmaları

Biyosorpsiyonda biyosorbente yapılan ön işlemin etkisini görmek amacı ile ısıl yöntemle ölü forma getirilip biyosorpsiyon deneylerinde kullanılan *Saccharomyces cerevisiae* 'ya NaCl ve EtOH ile ön işlem yapılarak sonuçlar değerlendirilmiştir.

5.4.1. Etanol ile ön işlem

1 g biyosorbent 65 ml EtOH ve 0,6 M %37'lik HCl ile 150 rpm'de 5 saat karıştırılmıştır. Filtre kağıdından süzülerek 12 saat 70 °C'de kurutulmuştur.

5.4.2. NaCl ile ön işlem

1 g biyosorbent 20 ml 0,5 M NaCl ile 60 °C 150 rpm'de 2 saat karıştırılmıştır. Filtre kağıdından süzülüp distile su ile yıkanarak 2 saat 70 °C'de kurutulmuştur [86].

5.5. İmmobilizasyon Deneyleri Yapılışı

Çalışmada immobilizasyon destek matrisi olarak sentezlenen silika jel ve pomza taşı kullanılmıştır.

5.5.1. Silika jel sentezi

İmmobilizasyon matrisi olarak seçilen silika jel iki basamaklı sol-jel yöntemi ile sentezlenmiştir. Hidroliz katalizörü olarak HCl, kondenzasyon katalizörü olarak NH₄OH ve başlangıç silika kaynağı olarak TEOS kullanılmıştır.

Sol-jel yöntemine göre önce sol çözeltisi hazırlanıp ardından kondenzasyon katalizörünün eklenmesi ile jel yapısı görülmeye başlanmıştır. Jelleşme basamağının ardından yaşlandırma işlemi gerçekleştirilerek 60 °C'de kurumaya bırakılıp silika jel sentezi tamamlanmıştır [40].

Silika jel sentezinde sol çözeltisi için kullanılan kimyasal ve miktarları Çizelge 5.1'de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Silika jel sentezinde kullanılan kimyasallar ve miktarları

Malzeme	Miktar (ml)
TEOS	7,4
Etanol	19,8
HCl	2,8
Saf Su	1,6

- Çizelge 5.1'e göre hazırlanan sol karışımı 65 °C' de 2 saat karıştırılmıştır.
- Jelleşme basamağında 3,2 ml 1 M NH₄OH eklenip jelleşme görülmeye başlanmıştır.
- 24 saat 65 °C' de bekletilmiştir.
- Jel 10 ml saf su ile yıkanmıştır.
- 8 ml etanol eklenerek 3 gün yaşlandırma yapılmıştır.
- Kurutma basamağında jel 60 °C de 5 gün kurumaya bırakılmıştır.

5.5.2. Silika jel karakterizasyonu

Sentezlenen silika jelin BET yüzey alanı değerleri, ortalama gözenek çapı ve gözenek dağılımının belirlenmesi 77 K'de N₂ adsorpsiyon verilerinden yararlanarak Nova 2200 marka cihaz ile yapılmıştır.

5.5.3. *S. cerevisiae*'nın silika jele immobilizasyonu

S. cerevisiae'nın silika jele immobilizasyonu için 65 °C'de 2 saat karışmaya bırakılan sol çözeltisine *S. cerevisiae* eklenerek jelleştirme, yaşlandırma ve kurutma basamakları gerçekleştirilerek sentez basamakları tamamlanmıştır.

Silika jele immobilizasyon aşamaları Resim 5.2'de gösterilmiştir.



Resim 5.2. Silika jele *Saccharomyces cerevisiae* immobilizasyon aşamaları

5.5.4. Pomza

Çalışmada kullanılan pomza taşı MTA'dan temin edilmiştir. İri taneler halindeki pomza elekten geçirilerek yaklaşık 500 µm çapına öğütülmüştür. *S. cerevisiae*'nin pomzaya immobilizasyonunda dehidratasyon, sprey ve üreme ortamına ekleme gibi farklı yöntemler uygulanarak sonuçlar karşılaştırılmıştır.

S. cerevisiae'nin pomzaya immobilizasyonunda kullanılan farklı teknikler

Dehidratasyon ile immobilizasyon

Dehidratasyon ile immobilizasyon literatürde Mahan ve Holcombe (1992) tarafından tariflenen standart bir yöntemle gerçekleştirilmiştir [86]. Elde edilen immobilize biyosorbent Resim 5.3'te görülmektedir.

S. cerevisiae'nin pomzaya dehidratasyon ile immobilizasyonu için 1 gr mikroorganizma ile 1 gr pomza karıştırılarak 2 ml su eklenmiş ve 105 °C'de 3 saat kurutulmuştur. Aynı işlem 2 kez tekrarlanarak immobilizasyon işlemi tamamlanmıştır. Elde edilen immobilize biyosorbent ile $C_0 = 400$ ppm; pH=2; T = 25 °C; karıştırma hızı = 140 rpm; başlangıç biyosorbent miktarı= 4 g/L şartlarında biyosorpsiyon deneyi gerçekleştirilmiştir.



Resim 5.3. Pomzaya dehidratasyon ile immobilize *S. cerevisiae*

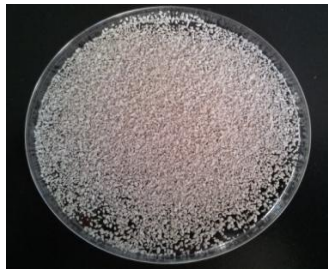
Sprey tekniği ile canlı ve ölü formdaki S. cerevisiae 'nın pomzaya immobilizasyonu

Tiler ve diğerleri (2001) çalışmalarında Poly(4-vinyl-N-alkylpyridinium bromide) maddesini cam bir yüzeye tutturarak yeni bir bakteri öldürücü yüzey elde etmişler ve bu yüzeye bakteri çözeltisi spreyleyerek üretilen malzemenin bu amaç doğrultusundaki etkinliğini incelemişlerdir [87]. Bu çalışmadan hareketle petri kabının tabanına yerleştirilen pomza üzerine canlı ve kurutulmuş mikroorganizma çözeltisi spreylenecek elde edilen yeni immobilize biyosorbentin Remazol Sarı (RR) giderimindeki etkinliği araştırılmıştır.

Canlı *S. cerevisiae* ile immobilizasyon

S. cerevisiae'nın pomzaya spray yöntemi ile immobilizasyonu için öncelikle *S. cerevisiae* üretim basamakları gerçekleştirilmiştir. Santrifüjleme ve süzme işleminden sonra süzgeç kağıdında kalan mikroorganizma bu işlemde kullanılmıştır.

2 gr pomza tartılarak petri kabının zeminine yayılmıştır. Spreylemenin yapılacağı şişede mikroorganizma 2 ml serum fizyolojik içinde çözülerek petri kabına spreylenecek ve oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. Yapılan işlemler Resim 5.4'te görülmektedir.



Resim 5.4. Sprey immobilizasyon aşamaları

Ölü *S. cerevisiae* ile immobilizasyon

2 gr pomza tartılarak petri kabının zeminine yayılmıştır. 2 gr mikroorganizma 6 ml serum fizyolojik ile çözülmüştür. Pomza üzerine hazırlanan mikroorganizma çözeltisi spreylenerek immobilizasyon işlemi gerçekleştirilmiş ve oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır.

Sprey tekniğinde canlı ve ölü olmak üzere iki farklı formdaki mikroorganizma kullanılarak elde edilen immobilize biyosorbentler ile $C_0 = 400$ ppm; pH=2; T = 25 °C; karıştırma hızı =140 rpm; başlangıç biyosorbent miktarı= 4 g/L şartlarında biyosorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir.

*Pomzanın *S. cerevisiae*'nin üreme ortamına eklenmesi ile yapılan immobilizasyon çalışmaları*

Çalışmanın bu kısmında immobilizasyon işlemi için kullanılacak destek matrisi pomza *S. cerevisiae*'nin üreme ortamına eklenmiştir. Mikroorganizma için hazırlanan üreme ortamına pomza eklenerek çözelti steril edilmiştir. Ön aktifleştirilen mikroorganizmalar bu ortama aktarılıp gerekli büyüme basamakları takip edilerek immobilizasyon işlemi tamamlanmıştır. Üreme ortamına pomza bu şekilde eklendiği gibi pomzaya HCl, su ve NaOH ile çeşitli ön işlemler yapılarak da üreme ortamına eklenmiş ve elde edilen immobilize biyosorbentlerin biyosorpsiyon performansı değerlendirilmiştir.

Pomzaya yapılan ön işlemler

Pomzaya çeşitli ön işlemler yapılarak immobilizasyon çalışmalarındaki performansı değerlendirilmiştir.

Su ile ön işlem: 100 ml deionize su içine 5 gr pomza eklenerek oda sıcaklığında 24 saat bekletilmiştir. Süzülerek 50 °C'de kurumaya bırakılmıştır. Su ile ön işlem görmüş pomzadan 3 gr tartılıp *S. cerevisiae*'nin üreme ortamına eklenerek immobilizasyon işlemi tamamlanmıştır.

HCl ile ön işlem: 100 ml 1 N HCl içine 5 gr pomza eklenerek oda sıcaklığında 24 saat bekletilmiştir. Süzme işleminin ardından yıkama işlemi gerçekleştirilerek pH değeri sabit kalana kadar (pH=4,5) sürdürülmüştür. 50 °C’de kurumaya bırakılmıştır. HCl ile ön işlem görmüş pomzadan 3 gr tartılıp *S. cerevisiae*’nın üreme ortamına eklenerek immobilizasyon işlemi tamamlanmıştır.

NaOH ile ön işlem: 100 ml 2 M NaOH içine 5 gr pomza eklenerek oda sıcaklığında 24 saat bekletilmiştir. Süzme işleminin ardından yıkama işlemi gerçekleştirilerek pH değeri sabit kalana kadar (pH=9) yıkama sürdürülmüştür. 50 °C’de kurumaya bırakılmıştır. NaOH ile ön işlem görmüş pomzadan 3 gr tartılıp *S. cerevisiae*’nın üreme ortamına eklenerek immobilizasyon işlemi tamamlanmıştır [82].

HCl, su ve NaOH ile ön işlemlili pomzalar ve ön işlem görmüş pomzanın üreme ortamına eklenmesi ile elde edilen immobilize biyosorbentler biyosorpsiyon çalışmalarında kullanılarak sonuçlar değerlendirilmiştir.

5.6. Karakterizasyon Çalışmaları

5.6.1. FTIR analizi

Biyosorpsiyon deneylerinde kullanılan biyosorbente biyosorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR analizi Shimadzu IRTracer-100 markalı cihaz ile 600-4000 cm^{-1} dalga boyu arasında gerçekleştirilmiştir.

5.6.2. SEM analizi

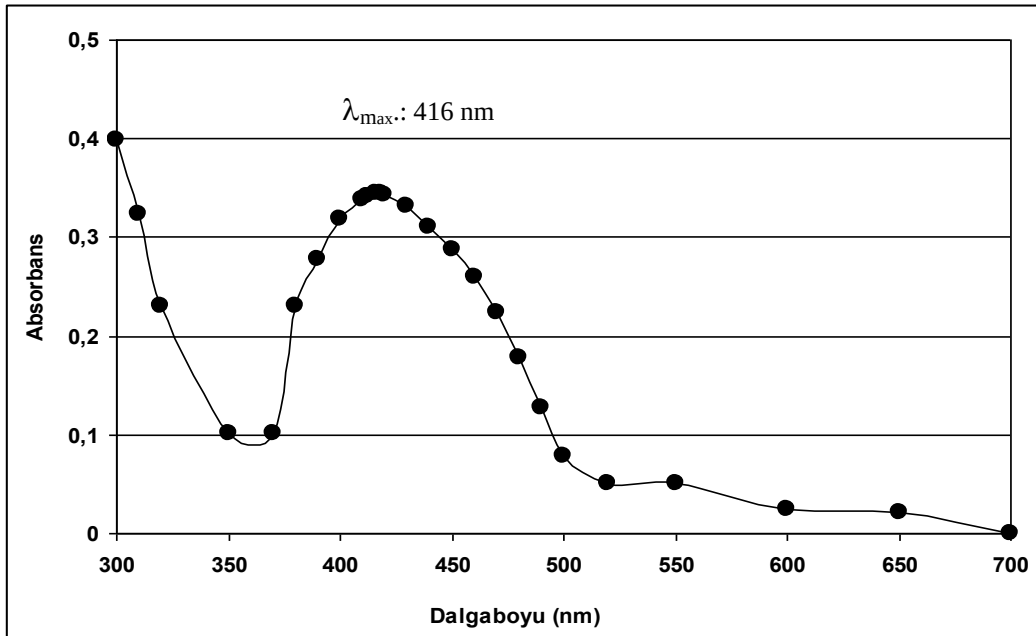
SEM görüntüleri eldesinde Carl Zeiss/Supra 40VP markalı SEM cihazı kullanılmıştır. Biyosorpsiyon deneylerinde kullanılan biyosorbentin biyosorpsiyon öncesi ve sonrası 2000 ve 5000 büyütme ölçeklerinde SEM fotoğrafları çekilerek elde edilen görüntüler üzerinden biyosorbent yüzey yapısı ve gerçekleşen biyosorpsiyon prosesi yorumlanmıştır.

6. DENEYSEL SONUÇLAR ve DEĞERLENDİRME

Yapılan bu çalışmanın ilk kısmında ısıt yöntemiyle ölü forma getirilmiş *S. cerevisiae* ile kesikli sistemde Remazol Sarı (RR) giderimi pH, başlangıç biyosorbent ve boya konsantrasyonu ve sıcaklığa bağlı olarak incelenmiştir. Biyosorpsiyon prosesine ait izoterm model çalışması gerçekleştirilerek sistemi tanımlayan kinetik modeller araştırılmıştır. Termodinamik parametreler incelenerek ölçüm belirsizliği hesaplamaları gerçekleştirilmiştir. Elde edilen numunelerin SEM ve FTIR analizleri yapılarak biyosorpsiyon mekanizması aydınlatılmaya çalışılmıştır.

6.1. UV-Vis Dalga Boyu Taraması Çalışmaları

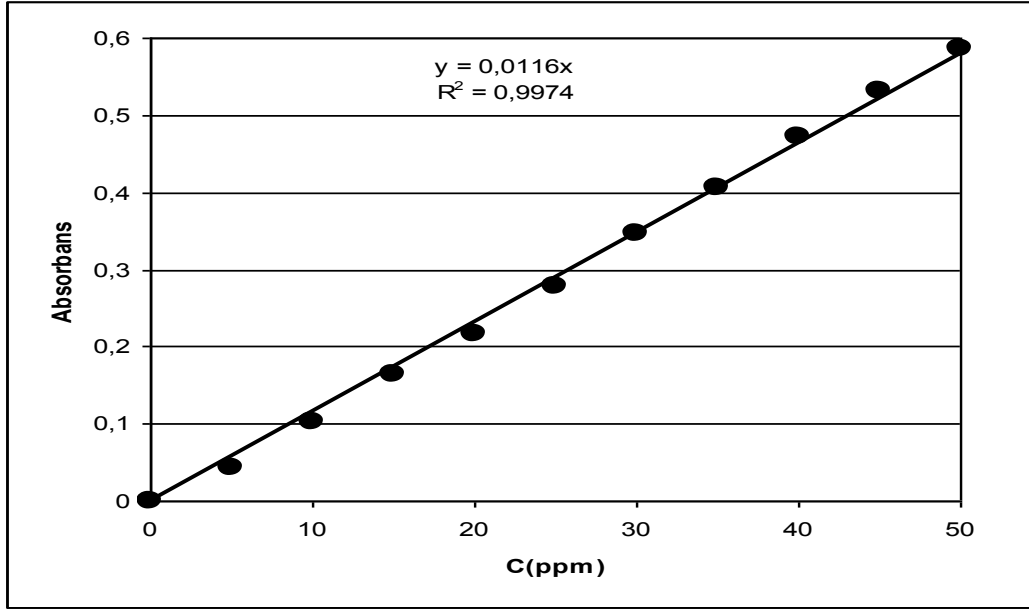
Remazol Sarı (RR) boyası spektrum ölçümü için 300-700 nm dalga boyu arasındaki tüm absorbans değerleri taranarak maksimum çalışma dalga boyu Şekil 6.1’de görüldüğü gibi 416 nm olarak belirlenmiştir.



Şekil 6.1. Remazol Sarı (RR) için dalga boyu taraması

6.2. UV-Vis Kalibrasyon Grafiği

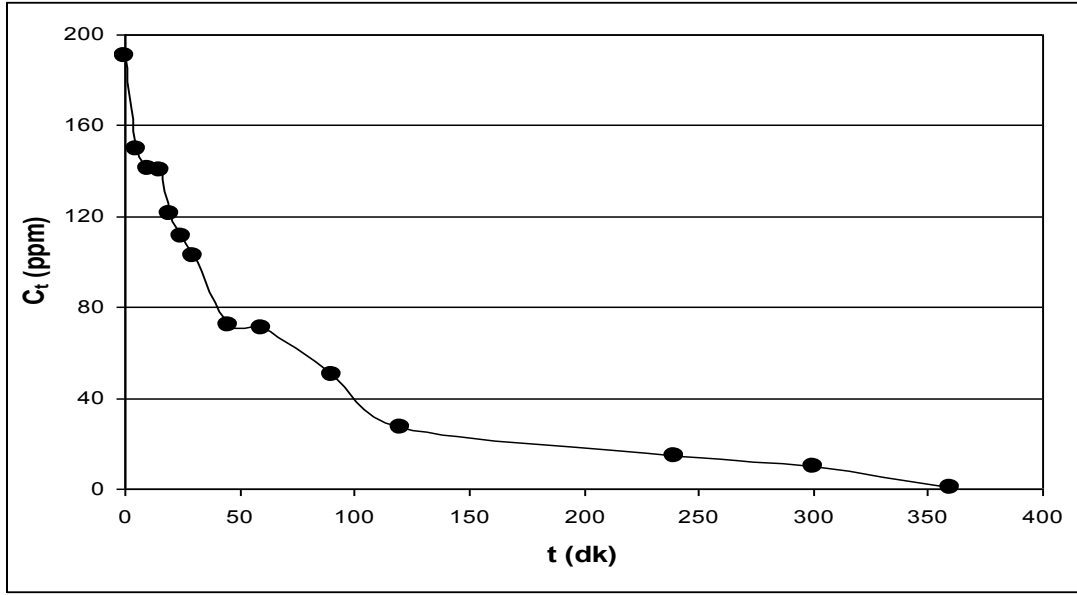
Hazırlanan farklı konsantrasyondaki boya çözeltilerinin UV-Vis spektrofotometresinde absorbans değęerlerinin ölçölmesi ile elde edilen kalibrasyon grafiği Şekil 6.2’de sunulmuştur.



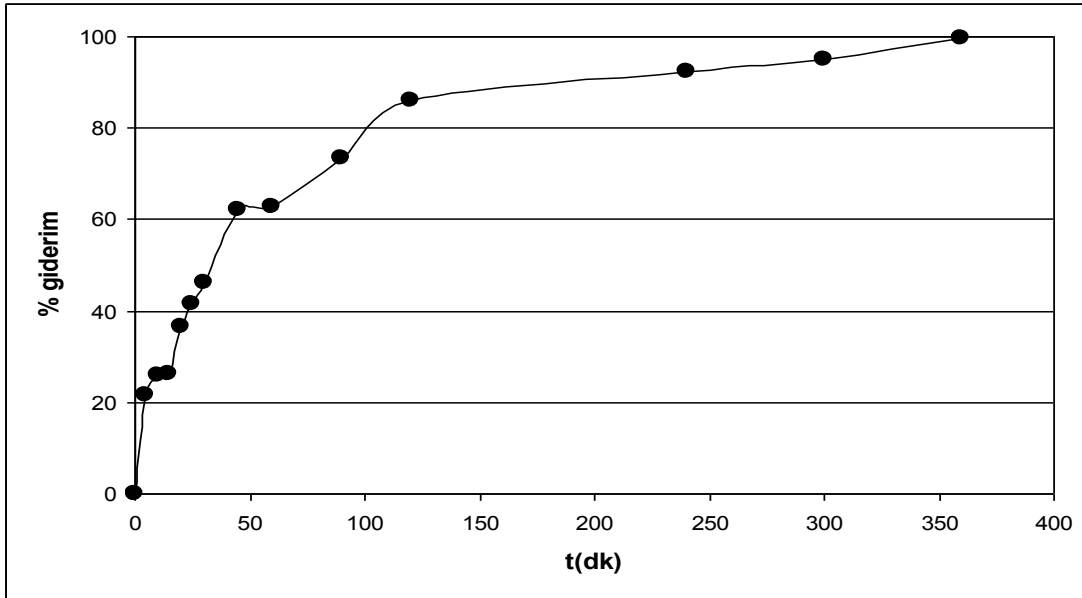
Şekil 6.2. Remazol Sarı (RR) için kalibrasyon grafiği

6.3. Biyosorpsiyon Denge Süresi Belirleme Çalışması

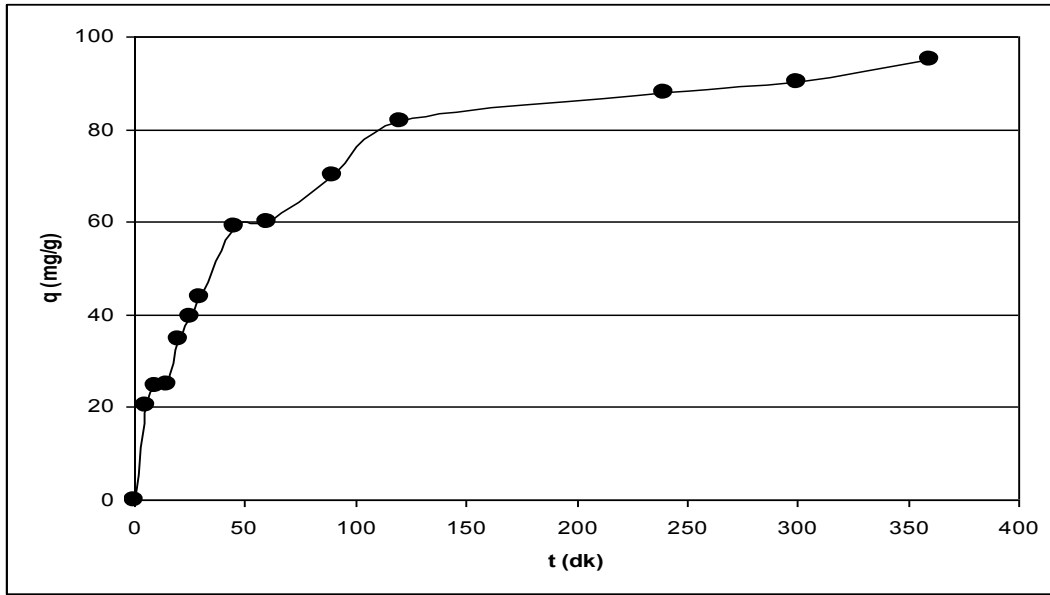
Kesikli sistemde Remazol Sarı (RR) tekstil boyasının *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyonunda denge süresi belirleme çalışması için öncelikle pH 2, 2 g/L başlangıç biyosorbent konsantrasyonu, 200 ppm başlangıç boya konsantrasyonu ve 25 °C sıcaklıkta biyosorpsiyon deneyi gerçekleştirilmiştir ve Şekil 6.3, Şekil 6.4 ve Şekil 6.5 elde edilmiştir.



Şekil 6.3. Remazol Sarı (RR) derişiminin zamanla değişimi ($C_0=200$ ppm; $C_b = 2$ g/L; pH = 2; $T = 25$ °C; Karıştırma hızı = 140 rpm)

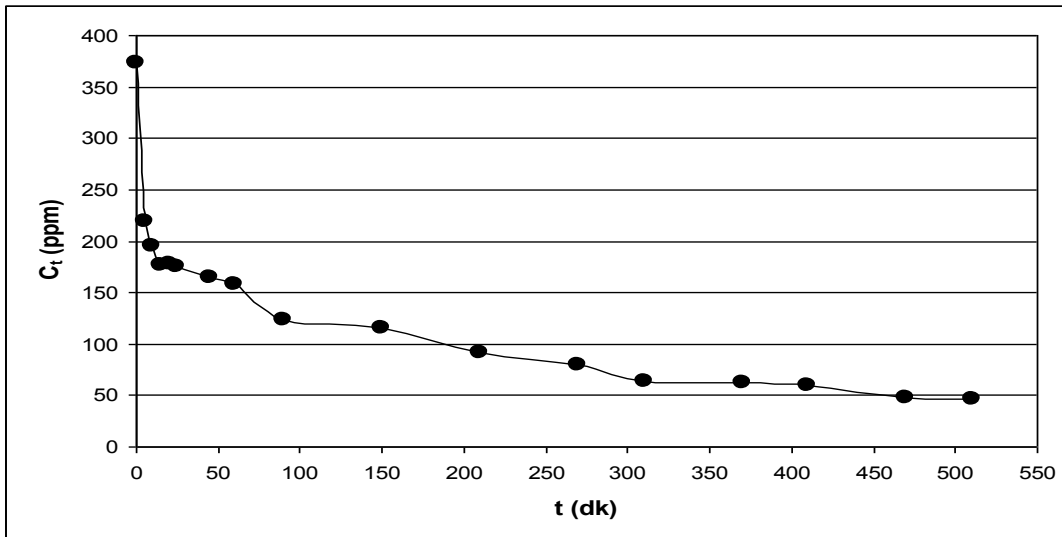


Şekil 6.4. Remazol Sarı (RR) biyosorpsiyonunda % giderim değerinin zamanla değişimi ($C_0=200$ ppm; $C_b = 2$ g/L; pH = 2; $T = 25$ °C; Karıştırma hızı = 140 rpm)

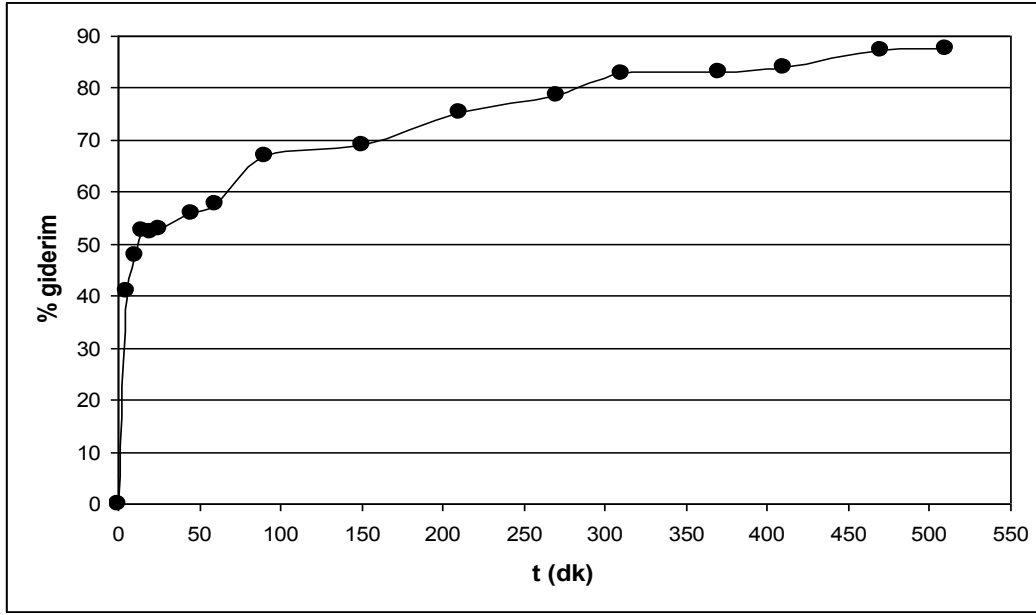


Şekil 6.5. Remazol Sarı (RR) biyosorpsiyonunda biyosorpsiyon kapasitesinin zamanla değişimi ($C_0=200$ ppm; $C_b = 2$ g/L; pH = 2; $T = 25$ °C; Karıştırma hızı = 140 rpm)

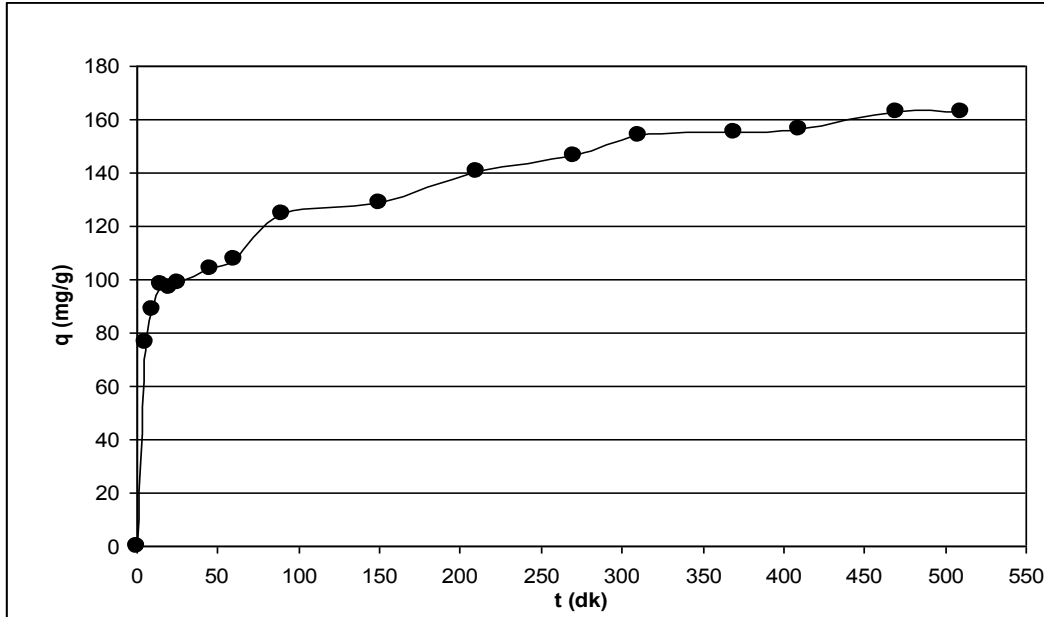
Denge süresi belirleme çalışmalarının bu ilk kısmında *S. cerevisiae*, Remazol Sarı (RR) boyası tamamen biyosorplandığından başlangıç boya konsatrasyonu 400 ppm değerine artırılarak deneysel çalışma tekrar edilip denge süresi yeniden araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 6.6, Şekil 6.7, Şekil 6.8’de sunulmuştur.



Şekil 6.6. Remazol Sarı (RR) derişiminin zamanla değişimi ($C_0=400$ ppm; $C_b = 2$ g/L; pH = 2; $T = 25$ °C; Karıştırma hızı = 140 rpm)



Şekil 6.7. Remazol Sarı (RR) biyosorpsiyonunda % giderim değerinin zamanla değişimi ($C_0=400$ ppm; $C_b = 2$ g/L; pH = 2; $T = 25$ °C; Karıştırma hızı = 140 rpm)

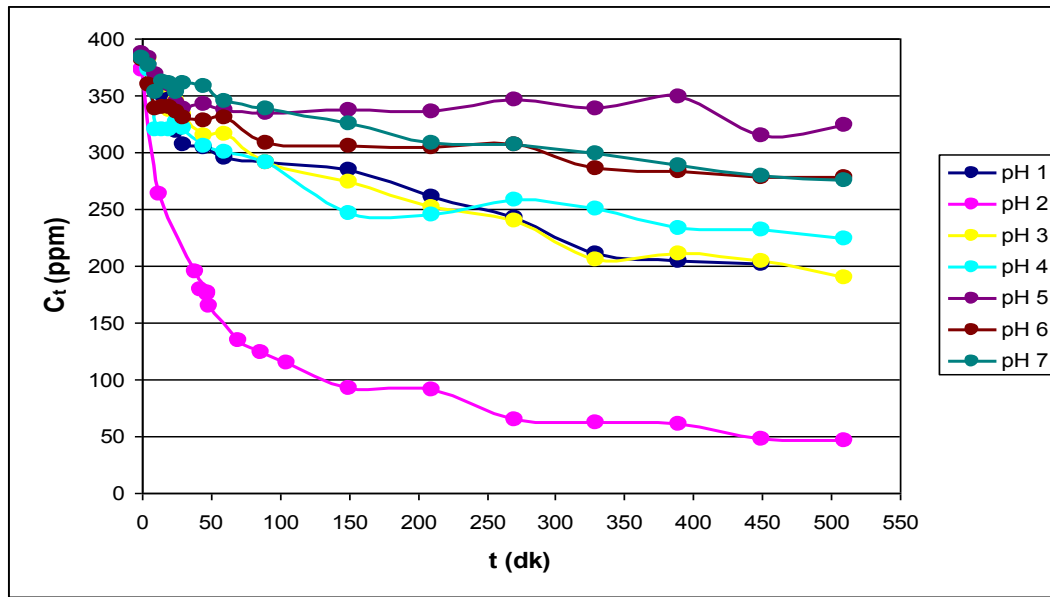


Şekil 6.8. Remazol Sarı (RR) biyosorpsiyonunda biyosorpsiyon kapasitesinin zamanla değişimi ($C_0=400$ ppm; $C_b = 2$ g/L; pH = 2; $T = 25$ °C; Karıştırma hızı = 140 rpm)

Şekil 6.6, Şekil 6.7 ve Şekil 6.8 incelendiğinde Remazol Sarı (RR) tekstil boyası biyosorpsiyonunda 25 °C'de, pH 2, başlangıç biyosorbent konsantrasyonu 2 g/L ve başlangıç boya konsantrasyonu 400 ppm şartlarında denge süresi 5 saat olarak belirlenmiştir.

6.4. pH Etkisinin Belirlenmesi

S. cerevisiae ile kesikli sistemde Remazol Sarı (RR) giderimine ortam pH'nın etkisini araştırmak amacıyla pH değerleri 1-7 arasında değiştirilerek biyosorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Çözeltide kalan boya konsantrasyonu C_t (ppm) Şekil 6.9'da verilerek elde edilen % giderim ve q (mg/g) değerleri Çizelge 6.1'de özetlenmiştir.



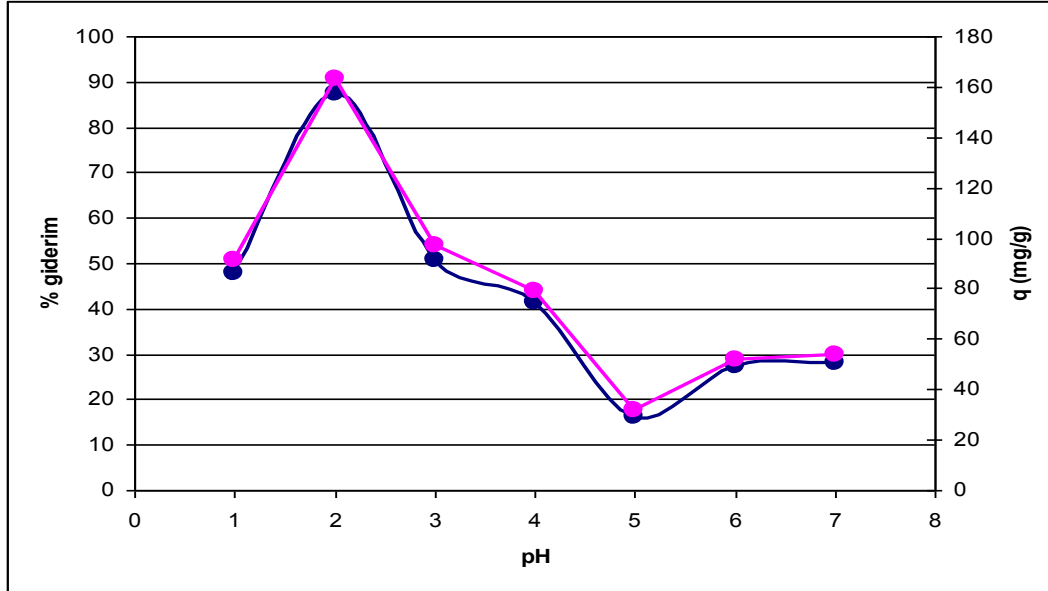
Şekil 6.9. Farklı pH değerlerinde Remazol Sarı (RR) derişiminin zamanla değişimi ($C_0 = 400$ ppm; $C_b = 2$ g/L; $T = 25$ °C; Karıştırma hızı = 140 rpm)

Çizelge 6.1. Farklı pH değerlerinde elde edilen % giderim ve q (mg/g) değerleri

pH	% giderim	q (mg/g)
1	48	92
2	88	163
3	51	97
4	41	79
5	16	32
6	27	52
7	28	53

Farklı pH değerlerinde elde edilen % giderim ve q (mg/g) değerlerinin zamanla değişim grafikleri EK-3'te Şekil 3.1 ve Şekil 3.2'de sunulmuştur.

Farklı pH değerlerinde elde edilen % giderim ve q (mg/g) değerleri aynı grafik üzerinde Şekil 6.10'da sunulmuştur.



Şekil 6.10. Farklı pH değerlerinde ulaşılan % giderim ve biyosorpsiyon kapasite değerleri

Boyarmaddelerle kirlenmiş atık sular pH değerlerine göre farklılık gösterir. Boyarmaddeler, doymamış bağlar ve farklı fonksiyonel gruplara sahip kompleks aromatik organik bileşikler olduklarından farklı pH değerlerinde farklı iyonizasyon değerlerine sahiptir. Temel olarak kitin, asidik polisakkaritler, lipidler, amino asitler gibi yapısal bileşenler içeren mikroorganizmaların hücre duvarları, organik kirleticilerin sulu ortamlardan uzaklaştırılmasında sorumludur ve biyosorbent üzerindeki net yük de ortamın pH değerine bağlıdır. Asidik pH'da, biyokütledeki negatif yüzey yükünü sağlayan karboksil ve fosfonat grupları boya moleküllerinin etkileşemeyeceği alanları oluştururken, biyokütledeki $-NH_2$ grupları bulunduran kitin, kitosan ve protein moleküllerinin protonlanması ile oluşan $-NH_3^+$ gibi pozitif yüklü bağlanma bölgeleri biyosorpsiyon için aktif alanları oluşturmaktadır. Düşük pH değerlerinde biyosorbent yüzeyi protonca zengin olduğu için negatif yüklü boyarmadde anyonları ile pozitif yüklü biyosorbent bölgeleri arasındaki elektrostatik etkileşim artmakta ve buna bağlı olarak ulaşılan giderim değeri artmaktadır [88].

Güngörmedi ve diğerleri çalışmalarında düşük pH değerlerinde biyosorbent yüzeyi protonca zengin olduğu için negatif yüklü boyarmadde anyonları pozitif yüklü biyosorbent

bölgeleri arasındaki elektrostatik etkileşimi artırdığını ve bunun boyarmadde biyosorpsiyonunda artışa neden olduğunu savunmuşlardır [89].

Aksu ve Dönmez çalışmalarında reaktif boyalardan Remazol Mavi boyasının giderimini kesikli sistemde inceleyerek pH değerini 1-6 aralığında değiştirip optimum pH değerini 2 olarak belirlemişlerdir [90].

Hu çalışmasında *P. luteola*, *E. coli*, ve *Aeromonas* sp ile altı farklı reaktif boya giderimini incelemiş optimum çalışma pH değerinin asidik pH değerlerinde olduğunu belirtmiştir [91]. O'Mahony ve diğerleri çalışmalarında kurutulmuş *R. Arrhizus* ile Reaktif Kırmızı, Reaktif Mavi 19 ve Reaktif Turuncu 16 giderimini incelemişler ve optimum pH değerini 2 olarak belirlemişlerdir [92]. Akar ve diğerleri çalışmalarında *Agaricus bisporus* ve *Thuja orientalis* kullanarak Reaktif Mavi 9 giderimini pH 1-4 aralığında incelemişler ve optimum pH değerini 1 olarak belirlemişlerdir [93].

DeneySEL verilerden elde edilen Şekil 6.10 incelendiğinde literatürle tutarlı olarak ortam pH değerinin artması ile boya uzaklaştırma eğiliminin önemli ölçüde azaldığı gözlenmiştir. pH 2'de maksimum değerler elde edilerek % 88 giderim ve 163 mg/g biyosorpsiyon kapasite değerine ulaşılmıştır. Bu değerler pH 7 değerinde çok daha düşük olmakla birlikte % 28 giderim ve 53 mg/g biyosorpsiyon kapasitesine ulaşılmıştır.

Elde edilen grafikler incelendiğinde ulaşılabilecek bir diğer sonuç düşük pH değerlerinde artan biyosorpsiyon hızı ile denge süresinin kısalmış olması ve sistemin daha çabuk dengeye gelmiş olmasıdır.

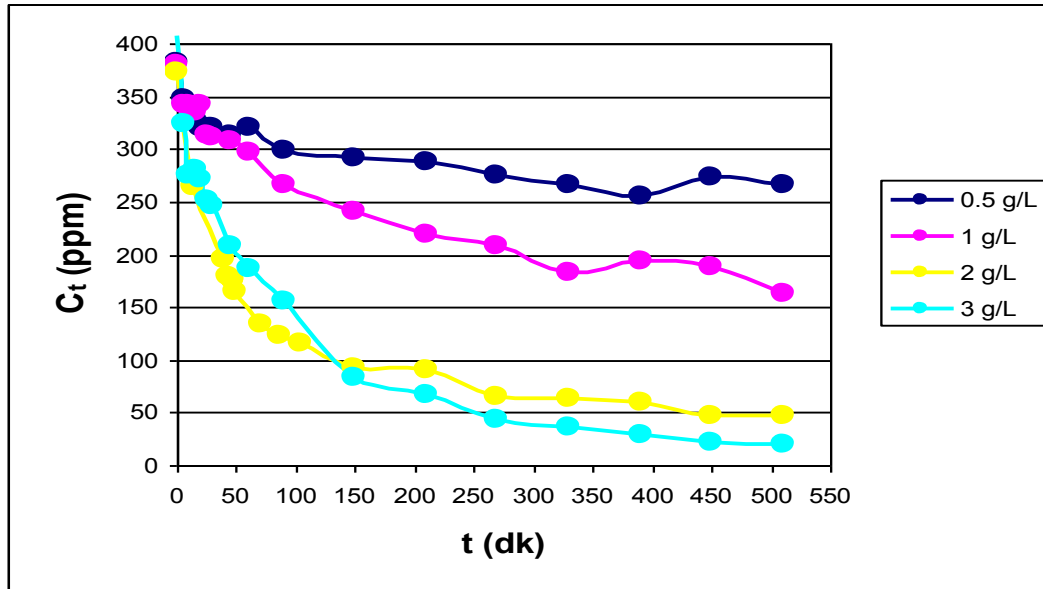
6.5. Başlangıç Biyosorbent Konsantrasyonunun Etkisi

Çalışmanın bu aşamasında kesikli sistemde Remazol Sarı (RR) giderim çalışmasına biyosorbent derişiminin etkisini araştırmak amacıyla 0,5; 1, 2, 3 g/L olmak üzere farklı biyosorbent derişimlerinde biyosorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiş ve çözeltide kalan boya konsantrasyonu C_t (ppm) Şekil 6.11'de verilerek elde edilen % giderim ve q (mg/g) değerleri Çizelge 6.2'de özetlenmiştir.

Çizelge 6.2. Farklı başlangıç biyosorbent konsantrasyonu değerlerinde elde edilen % giderim ve q (mg/g) değerleri

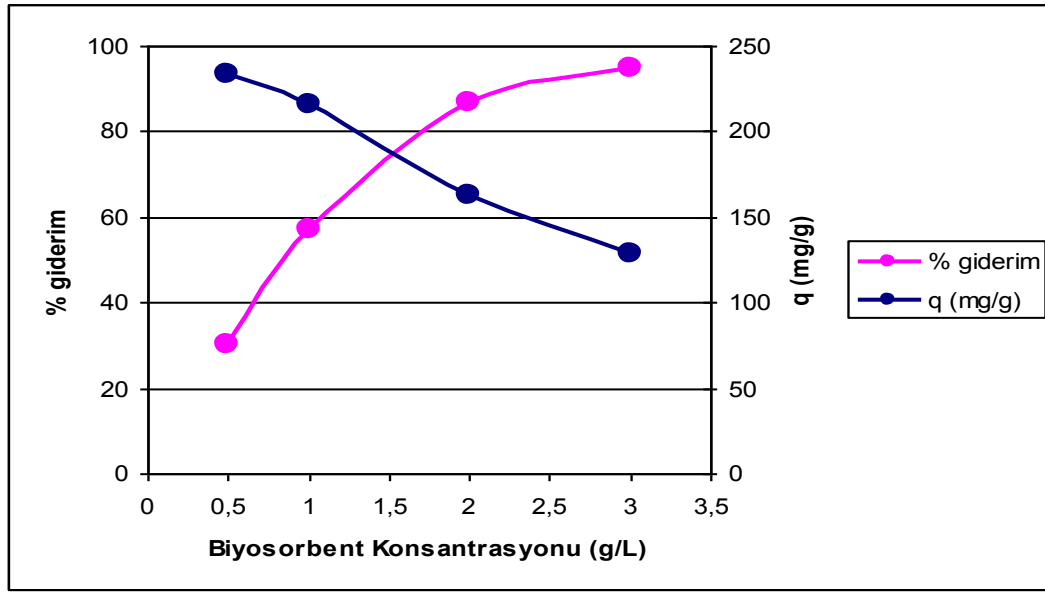
C_b	% giderim	q (mg/g)
0,5	30	234
1	57	216
2	88	163
3	95	129

Farklı başlangıç biyosorbent konsantrasyonu değerlerinde elde edilen % giderim ve q (mg/g) değerlerinin zamanla değişim grafikleri EK-3'te Şekil 3.3 ve Şekil 3.4'te sunulmuştur.



Şekil 6.11. Farklı başlangıç biyosorbent konsantrasyonu değerlerinde Remazol Sarı (RR) derişiminin zamanla değişimi ($C_0 = 400$ ppm; pH=2; T = 25 °C; Karıştırma hızı = 140 rpm)

Farklı başlangıç biyosorbent konsantrasyonu değerlerinde ulaşılan % giderim q(mg/g) değerleri aynı grafik üzerinde Şekil 6.12'de sunulmuştur.



Şekil 6.12. Farklı başlangıç biyosorbent konsantrasyonu değerlerinde ulaşılan % giderim ve q (mg/g) değerleri

Çözeltiye eklenecek olan biyosorbent miktarı, biyosorplanacak boyar madde miktarının verimini etkileyen önemli faktörlerden biridir. Kullanılacak biyosorbent miktarının az olması durumunda gerçekleşebilecek maksimum biyosorpsiyon verimi azalırken çözeltiye fazla miktarda biyosorbent eklenmesi durumunda ise biyosorpsiyon verimi olumsuz yönde etkilenebilmektedir.

Şekil 6.12 artan başlangıç biyosorbent konsantrasyonu ile % giderim miktarı artarken q (mg/g) değeri azalmaktadır. Biyosorbent konsantrasyonunun 0,5 g/L'den 3 g/L'ye artması ile giderim değeri % 30'dan % 95'e yükselmiştir. Bu sonuç artan adsorpsiyon yüzey alanı ve buna bağlı olarak artan aktif biyosorpsiyon site sayısı ile açıklanmaktadır. Ancak biyosorbent konsantrasyonunun 0,5 g/L'den 3 g/L'ye artması ile biyosorpsiyon kapasite değeri 234 mg/g'dan 129 mg/g'a düşmüştür. Artan biyosorbent konsantrasyonu ile biyosorpsiyon kapasitesinin zamanla azalması biyosorbent miktarı arttıkça parçacıkların toplanmasından dolayı boya moleküllerinin tutunacağı temas yüzeyinin azalmasından kaynaklanmaktadır [94].

Biyosorpsiyon prosesi için en uygun başlangıç biyosorbent konsantrasyonu seçiminde en kritik nokta çalışmanın amacına bağlı olarak % giderim ve q (mg/g) değerlerinden hangisinin daha etkin ve belirleyici olduğudur. Bu çalışmanın amacı tekstil atık suyunun etkin şekilde arıtılması olduğundan % giderim değerinin yüksek olması oldukça önemlidir.

Ancak biyosorpsiyon prosesinde kullanılan biyosorbentin üretimindeki maliyeti göz önüne alındığında çalışma boyunca biyosorbentin tam kapasite ile kullanılması ve dolayısı ile q (mg/g) değeri de bu çalışmada oldukça önem kazanmaktadır. Bu veriler eşliğinde Şekil 6.12 değerlendirildiğinde % giderim ve q (mg/g) değerine bağlı olarak sistem için en uygun başlangıç biyosorbent konsantrasyonu 2 g/L olarak seçilmiştir.

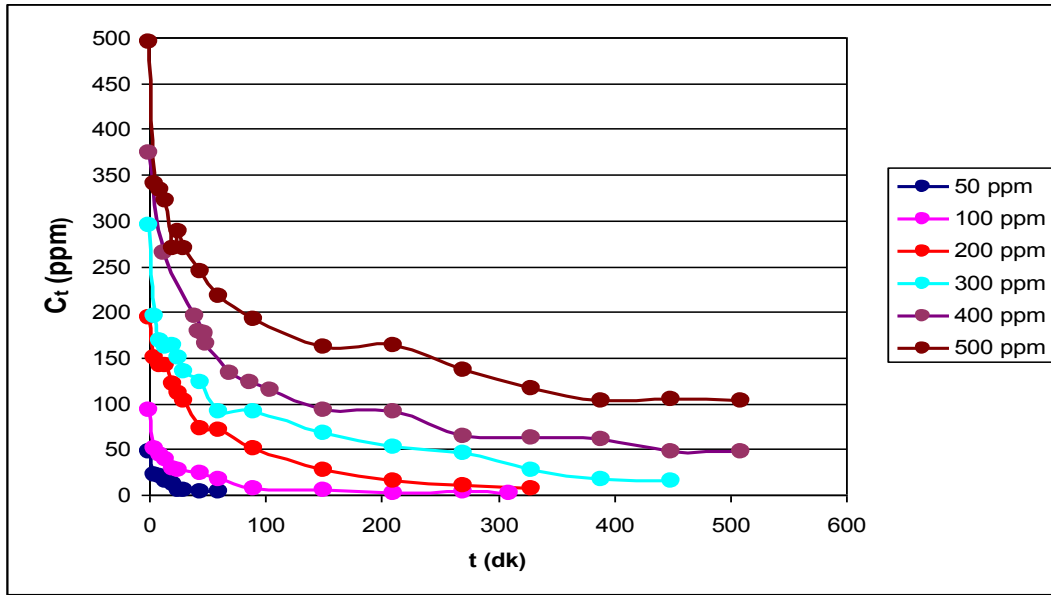
6.6. Başlangıç Remazol Sarı (RR) Konsantrasyonunun Etkisi

Çalışmanın bu aşamasında kesikli sistemde Remazol Sarı (RR) giderim çalışmasına başlangıç boya konsantrasyonunun etkisini araştırmak amacıyla 50, 100, 200, 300, 400, 500 ppm olmak üzere 6 farklı boya konsantrasyon değeri seçilerek biyosorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiş ve çözeltide kalan boya konsantrasyonu C_t (ppm) Şekil 6.13'te verilerek elde edilen % giderim ve q (mg/g) değerleri Çizelge 6.3'te özetlenmiştir.

Çizelge 6.3. Farklı başlangıç boya konsantrasyonu değerlerinde elde edilen % giderim ve q (mg/g) değerleri

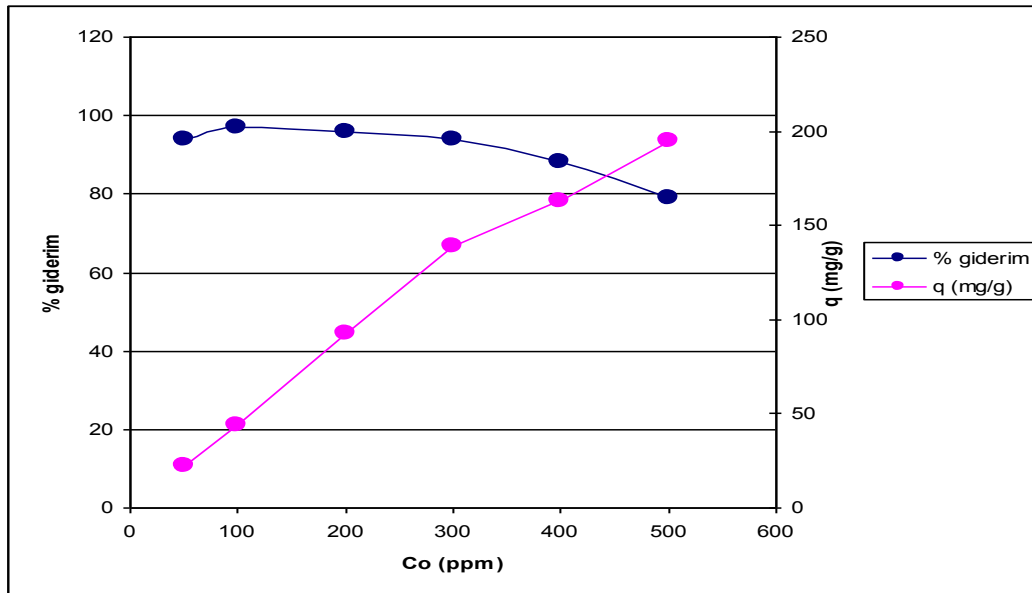
C_o	% giderim	q (mg/g)
50	94	22
100	97	44
200	96	93
300	94	139
400	88	163
500	79	195

Farklı başlangıç boya konsantrasyonu değerlerinde elde edilen % giderim ve q (mg/g) değerlerinin zamanla değişim grafikleri EK-3'te Şekil 3.5 ve Şekil 3.6'da sunulmuştur.



Şekil 6.13. Farklı başlangıç boya konsantrasyonu değerlerinde derişimin zamanla değışimi ($pH=2$, $C_b=2$ g/L; $T=25$ °C; Karıştırma hızı = 140 rpm)

Farklı başlangıç boya konsantrasyonu değerlerinde elde edilen % giderim ve q (mg/g) değerleri aynı grafik üzerinde Şekil 6.14'te sunulmuştur.



Şekil 6.14. Farklı başlangıç boya konsantrasyon değerlerinde ulaşılan % giderim ve biyosorpsiyon kapasite değeri ($pH=2$, $C_b=2$ g/L; $T=25$ °C; Karıştırma hızı = 140 rpm)

Şekil 6.14 incelendiğinde 50-500 ppm Remazol Sarı (RR) konsantrasyonunda giderim değeri % 94'den % 79'a düşerken biyosorpsiyon kapasite değeri 22 mg/g'dan 195 mg/g

değerine artmıştır. Artan Remazol Sarı (RR) konsantrasyonu ile ters orantılı olarak % boya giderim değerinin zamanla azalmasının nedeni ortamdaki sabit biyosorbent konsantrasyonunda kirletici boya konsantrasyonu arttıkça biyosorbent yüzeyi doygunluğa ulaşmakta ve maksimum giderimin sağlandığı belirli bir noktadan sonra daha fazla boya molekülü biyosorplanamamaktadır. Artan boya konsantrasyonu ile biyosorpsiyon kapasite değerindeki artış ortamda fazla miktarda bulunan boya moleküllerinin biyosorbentin yüzeyine tam kapasite ile yerleşmesi ve biyosorbentin etkin bir biçimde kullanılmasından kaynaklanmaktadır.

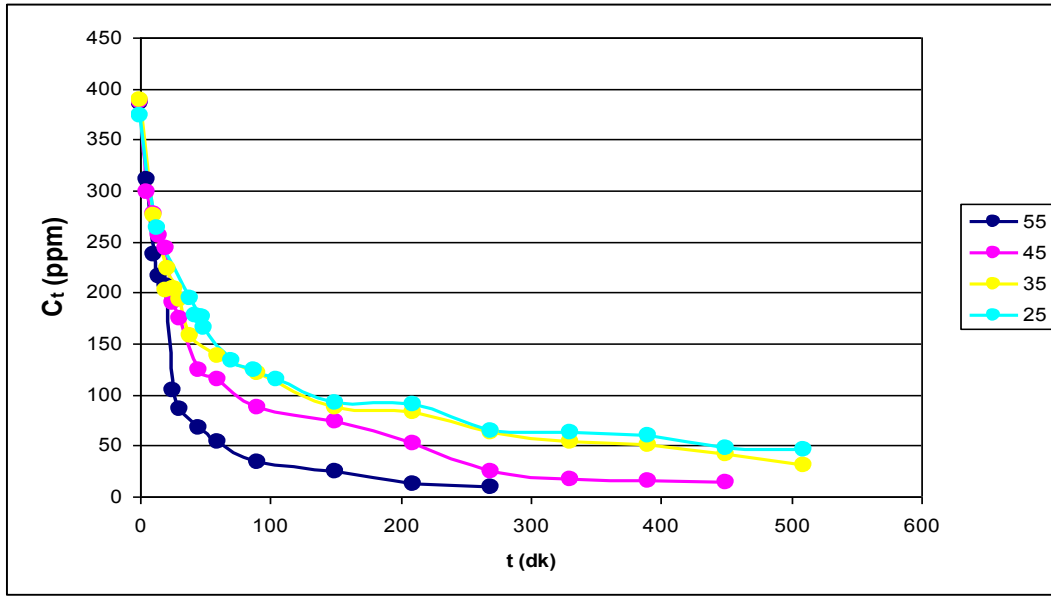
6.7. Sıcaklık Etkisi

Çalışmanın bu aşamasında kesikli sistemde Remazol Sarı (RR) boyarmaddesinin giderim çalışmasına ortam sıcaklığının etkisini araştırmak için 25 °C, 35 °C, 45 °C ve 55 °C olmak üzere dört farklı sıcaklık değerinde biyosorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiş ve çözeltide kalan boya konsantrasyonu C_t (ppm) Şekil 6.15'te verilerek elde edilen % giderim ve q (mg/g) değerleri Çizelge 6.4'te özetlenmiştir.

Çizelge 6.4. Farklı sıcaklık değerlerinde (25 °C, 35 °C, 45 °C, 55 °C) elde edilen % giderim ve q (mg/g) değerleri

T (°C)	% giderim	q (mg/g)
25	88	163
35	92	179
45	97	187
55	98	188

Farklı sıcaklık değerlerinde elde edilen % giderim ve q (mg/g) değerlerinin zamanla değişim grafikleri EK-3'te Şekil 3.7 ve Şekil 3.8'de sunulmuştur.



Şekil 6.15. Farklı sıcaklık değerlerinde (25 °C, 35 °C, 45 °C, 55 °C) Remazol Sarı (RR) derişiminin zamanla değışimi ($C_0 = 400$ ppm; pH=2; $C_b = 2$ g/L; Karıştırma hızı = 140 rpm)

Farklı sıcaklık değerlerinde gerçekleştirilen biyosorpsiyon deneyleri sonucunda elde edilen Şekil 6.15 incelendiğinde sıcaklık arttıkça çözeltilde kalan boya derişimi azalmakta buna bağlı olarak da q (mg/g) ve % giderim değerleri zamanla artmaktadır. 25 °C’de % 88 giderim ve 163 mg/g biyosorpsiyon kapasitesine ulaşılırken 55 °C’de % 98 giderim ve 188 mg/g biyosorpsiyon kapasite değerine ulaşılmıştır.

Yüksek sıcaklıkla birlikte biyosorbent üzerindeki gözeneklerin kısmen açılması ve biyosorbent yüzeyinde yeni aktif merkezlerin oluşması ile biyosorpsiyon için yüzey aktifliği artmaktadır. Ayrıca yüksek sıcaklık değerlerinde boya moleküllerinin kinetik enerjisinin artması nedeni ile biyosorbent yüzeyine gerçekleşen biyosorpsiyon miktarı artmaktadır. Artan sıcaklıkla boya giderim miktarının artıyor olması prosesin endotermik yapıda olduğunu göstermektedir [95].

Grafikler incelendiğinde ulaşılacak diğer bir sonuç ise artan sıcaklık ile birlikte artan biyosorpsiyon hızına bağlı olarak biyosorpsiyon denge süresinin kısalmasıdır. Sıcaklığın artması ile sistem daha erken dengeye gelirken sıcaklığın azalması ile sistemin dengeye gelme süresi uzamıştır. 55 °C’de sistem 100. dakikada dengeye gelirken 25 °C’de 270. dakikada dengeye ulaşılmıştır.

Yüksek sıcaklıklarda elde edilen yüksek biyosorpsiyon değerlerinin uygulanabilirliği maliyet açısından bir sınırlama ile karşı karşıyadır. Bu nedenle çevresel uygulamalarda endüstrinin koşulları da göz önünde bulundurularak, ilave bir ısıtma-soğutma sürecine bağımlı olamayan arıtım teknolojileri öne çıkmaktadır [96].

6.8. Ölçüm Sonuçları Değerlendirme Çalışmaları

Biyosorpsiyon deneyleri sırasında sistemden alınan numunelerin boya analizi yapılarak % boya giderimi ve q (mg/g) değerleri hesaplanmıştır. Yapılan boya analizinin kalite ve güvenilirliğinin saptanması için tekrarlanabilirlik, tekrarüretilebilirlik ile UV-Vis spektrofotometre için LOD ve LOQ gibi parametreler incelenerek ölçüm belirsizliği çalışmaları tamamlanmıştır.

6.8.1. Tekrarlanabilirlik ve tekrarüretilebilirlik çalışmaları

Tekrarlanabilirlik çalışmaları için 50 ppm'lik boya çözeltileri ile belirlenen çalışma değerlerinde aynı gün içinde 6 ayrı biyosorpsiyon deneyi gerçekleştirilmiştir.

Tekrarüretilebilirlik çalışmaları için 50 ppm'lik boya çözeltileri ile belirlenen çalışma değerlerinde hergün bir biyosorpsiyon deneyi olmak üzere 4 farklı günde gerçekleştirilmiştir.

Standart sapma ve % RSD hesaplanarak tekrarlanabilirlik ve tekrarüretilebilirlik için elde edilen sonuçlar Çizelge 6.5'te sunulmuştur.

Çizelge 6.5. Belirlenen deney koşullarında gerçekleştirilen tekrarlanabilirlik ve tekrarüretilebilirlik çalışma sonuçları

Tekrarlanabilirlik ve Tekrarüretilebilirlik Çalışmaları			
Zaman	No	C _t (ppm)	% hata
Aynı Gün	1	48,3	1
	2	47,6	0
	3	47,1	0
	4	47,6	0
	5	47,1	0
	6	48,1	1
Farklı Gün	7	47,8	0
Farklı Gün	8	48,7	2
Farklı Gün	9	48,3	1
Farklı Gün	10	47	0
X _{ort}	47,76		
SD	0,6		
% RSD	1,23		

Güven Sınırı, %95 güven aralığı sınırları belirlenirken $\alpha=0,025$

$$df = n-1=9$$

Bu verilere bağlı olarak Student t tablosundan t değeri 2,262 olarak belirlenmiştir. % 95 güven aralığında güven sınırı,

$$\text{Alt Limit: } X_{ort} - \frac{ts}{\sqrt{n}} = 47,76 - 0,42 = 47,34 \text{ ppm}$$

$$\text{Üst Limit: } X_{ort} + \frac{ts}{\sqrt{n}} = 47,76 + 0,42 = 48,18 \text{ ppm olarak bulunmuştur.}$$

Buna göre $47,34 \leq X_{ölçüm} \leq 48,18$ olacaktır.

6.8.2. UV-Vis spektrofotometre için tespit limiti (LOD) ve tayin limiti (LOQ)

Tayin limiti ve ölçüm limitinin belirlenmesi için kalibrasyon eğrisi eldesinde kullanılan en düşük konsantrasyon 5 ppm seçilmiş ve 10 adet 5 ppm'lik Remazol Sarı (RR) çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan 10'ar adet numune birer kez cihaza okutulmuştur. Elde edilen değerler yardımı ile ölçüm ortalaması, SD, LOD ve LOQ değerleri hesaplanarak elde edilen sonuçlar Çizelge 6.6'da sunulmuştur.

Çizelge 6.6. LOD, LOQ çalışmalarına ait veriler ve istatistiksel sonuçlar

No	Absorbans (nm)	C _t (ppm)
1	0,044	3,79
2	0,049	4,22
3	0,044	3,79
4	0,046	3,97
5	0,04	3,45
6	0,048	4,14
7	0,045	3,88
8	0,044	3,79
9	0,047	4,05
10	0,046	3,97
ORT		3,91
SD		0,22
LOD		0,66
LOQ		2,19

Çizelge 6.6 incelendiğinde bu çalışmada Remazol Sarı (RR) boyasının analizinde kullanılan UV-Vis spektrofotometre cihazının sinyal olarak okuyabildiği en düşük Remazol Sarı (RR) konsantrasyonu 0,66 ppm olarak belirlenirken cihaz tarafından net bir şekilde ölçülebilen en düşük Remazol Sarı (RR) konsantrasyonu 2,19 ppm olarak belirlenmiştir.

6.9. İzoterm Modelleri

25 °C, 35 °C, 45 °C ve 55 °C’de, seçilen farklı boya konsantrasyon değerlerinde (300, 400, 500, 600, 700 ve 800 ppm) yapılan biyosorpsiyon çalışmaları sonucunda Çizelge 6.7’de verilen denge derişimi C_e (ppm) ve dengedeki q_e (mg/g) değerleri elde edilerek Langmuir, Freundlich, Temkin ve Harkins-Jura gibi izoterm modellerinin deneysel verilere uyumluluğu araştırılmıştır.

Çizelge 6.7. Seçilen farklı sıcaklık ve boya konsantrasyonu değerlerinde elde edilen (C_e) ve q_e (mg/g) değerleri

T=25 °C		
C_o (ppm)	C_e (ppm)	q_e (mg/g)
300	18	138
400	47	163
500	103	196
600	178	205
700	236	231
800	347	211

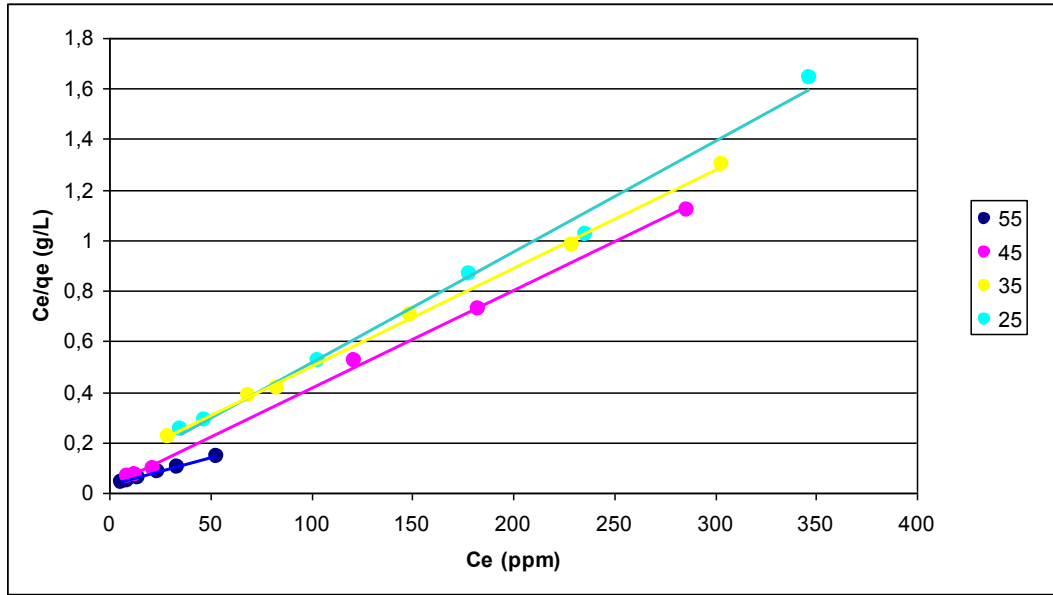
T=35 °C		
C_o (ppm)	C_e (ppm)	q_e (mg/g)
300	26	129
400	31	179
500	83	199
600	149	211
700	229	233
800	303	233

T=45 °C		
C_o (ppm)	C_e (ppm)	q_e (mg/g)
300	9	138
400	13	187
500	22	229
600	121	171
700	183	252
800	286	255

T=55 °C		
C_o (ppm)	C_e (ppm)	q_e (mg/g)
300	6	140
400	9	188
500	14	234
600	24	282
700	34	327
800	53	368

6.9.1. Langmuir izotermi

Elde edilen deneysel veriler Langmuir izoterm modeline uygulanarak model parametreleri belirlenmiştir.



Şekil 6.16. Remazol sarı (RR) boyası için farklı sıcaklıklardaki (25, 35, 45 ve 55 °C) Langmuir izotermi

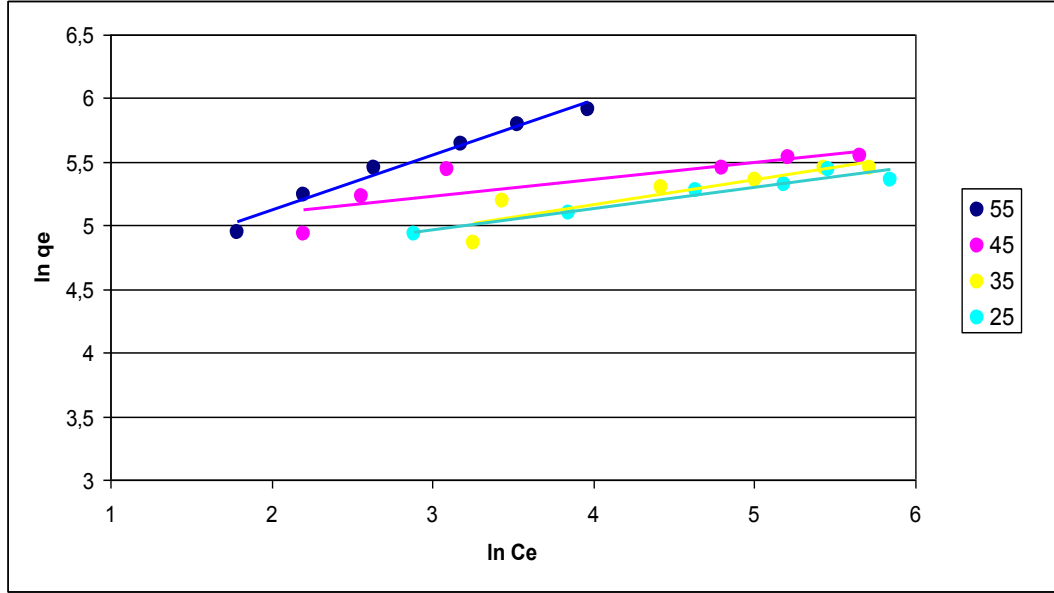
Çizelge 6.8. Langmuir model parametreleri

T °C	R ²	Q _{max} (mg/g)	b	q _d (mg/g)
25	0,99	238,10	0,04	163
35	0,99	246,41	0,07	179
45	0,99	256,41	0,08	187
55	1,00	454,55	0,09	188

Langmuir izoterm model parametreleri Çizelge 6.8’de incelendiğinde korelasyon değerlerinin ($R^2 \geq 99$) 1’e yakın olması nedeni ile deneysel verilerin Langmuir izoterm modeli ile oldukça uyumlu olduğu belirlenmiştir. Buna göre gerçekleşen biyosorpsiyon prosesi için biyosorplayıcı üzerinde aynı enerjiye sahip, sabit sayıda aktif bölge olduğu, biyosorpsiyon enerjisinin sabit olduğu, her bir aktif merkezin yalnız bir molekül biyosorpladığı, biyosorpsiyonun tek tabakalı olarak oluştuğu, moleküllerin yüzey üzerinde hareket etmediği, biyosorpsiyon entalpisinin yüzey kaplanmasından bağımsız olduğu ve biyosorbe edilen moleküller arasında hiçbir etkileşimin olmadığı söylenebilir. Bu dört farklı sıcaklık değeri için Langmuir izoterm modelinden elde edilen Q_{max} (mg/g) değerlerinin deneysel olarak belirlenen q_d (mg/g) değerlerinden büyük olması biyosorbent yüzeyinin boya molekülleri tarafından tamamen kaplanmadığını göstermektedir.

6.9.2. Freundlich izotermi

Elde edilen deneysel veriler Freundlich izoterm modeline uygulanarak model parametreleri belirlenmiştir.



Şekil 6.17. Remazol sarı (RR) boyası için farklı sıcaklıklardaki (25, 35, 45 ve 55 °C) Freundlich izotermi

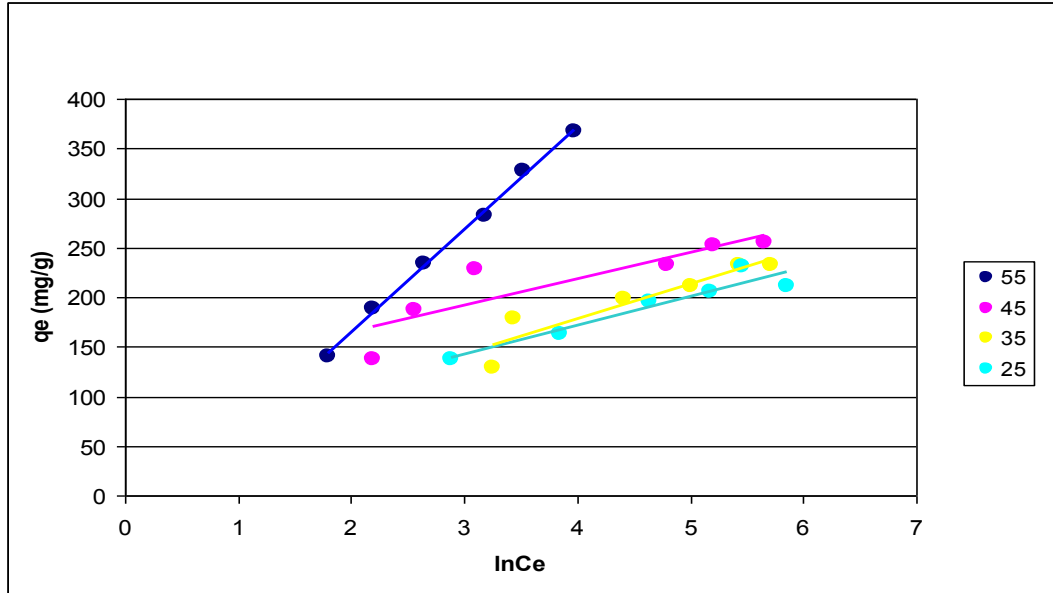
Çizelge 6.9. Freundlich model parametreleri

T °C	R ²	K _f	n
25	0,92	87,33	6,06
35	0,81	34,63	2,84
45	0,71	130,37	9,11
55	0,97	69,93	2,31

Freundlich izoterm modeli için adsorpsiyon değerini ifade eden K_f ve n sabiti değerleri Çizelge 6.9’da sunulmuştur. n değerlerinin 1’den büyük olması biyosorbentin biyosorpsiyon için uygun olduğunu göstermektedir. R² değerleri incelendiğinde ise 55 °C için R² değeri 0,97 iken diğer sıcaklıklar için oldukça düşüktür. Buna bağlı olarak deneysel verilerin Freundlich izoterm modeli ile uyumlu olmadığı belirlenmiştir.

6.9.3. Temkin izotermi

Elde edilen deneysel veriler Temkin izoterm modeline uygulanarak model parametreleri belirlenmiştir.



Şekil 6.18. Remazol sarı (RR) boyası için farklı sıcaklıklardaki (25, 35, 45 ve 55 °C) Temkin izotermi

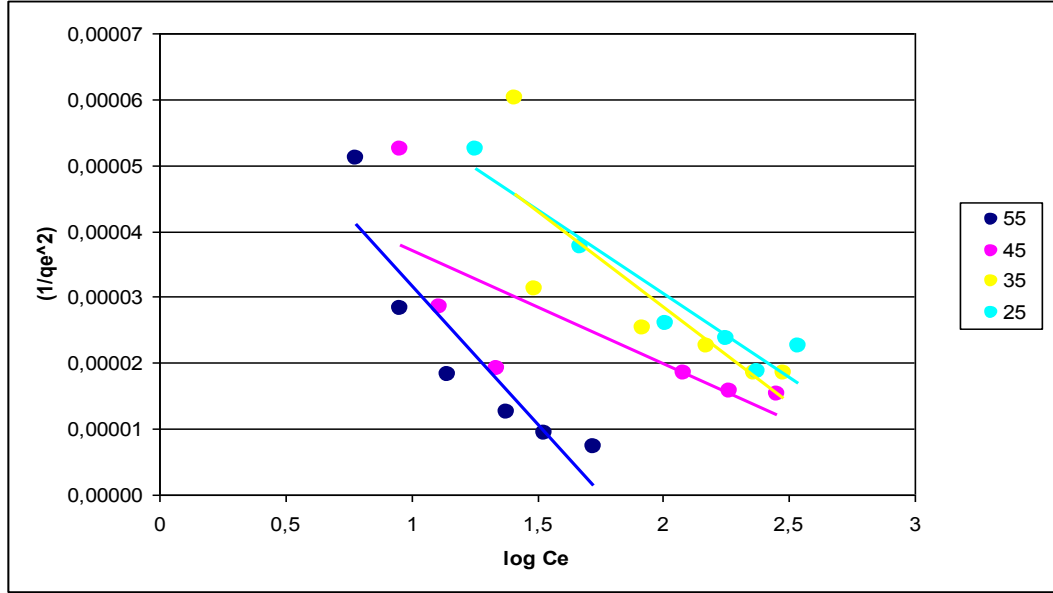
Çizelge 6.10. Temkin model parametreleri

T °C	R ²	A	B
25	0,91	6,38	84,44
35	0,86	2,71	71,91
45	0,46	2,73	99,34
55	1,00	1,52	26,24

Temkin izoterm modeline göre tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısının, adsorbent ve adsorbat etkileşimlerinden dolayı yüzey kaplandıkça lineer olarak azalmaktadır. Elde edilen Temkin model parametreleri incelendiğinde R² değeri 55 °C dışındaki diğer sıcaklıklar için oldukça düşük bulunmuştur. Buna bağlı olarak deneysel verilerin Temkin izoterm modeli ile uyumlu olmadığı belirlenmiştir.

6.9.4. Harkins-Jura izotermi

Elde edilen deneysel veriler Harkins-Jura izoterm modeline uygulanarak model parametreleri belirlenmiştir.



Şekil 6.19. Remazol sarı (RR) boyası için farklı sıcaklıklardaki (25, 35, 45 ve 55 °C) Harkins-Jura izotermi

Çizelge 6.11. Harkins-Jura izoterm model parametreleri

T °C	R ²	A	B
25	0,91	39525,69	3,21
35	0,67	12330,46	2,55
45	0,41	69930,07	3,63
55	0,83	23866,35	1,76

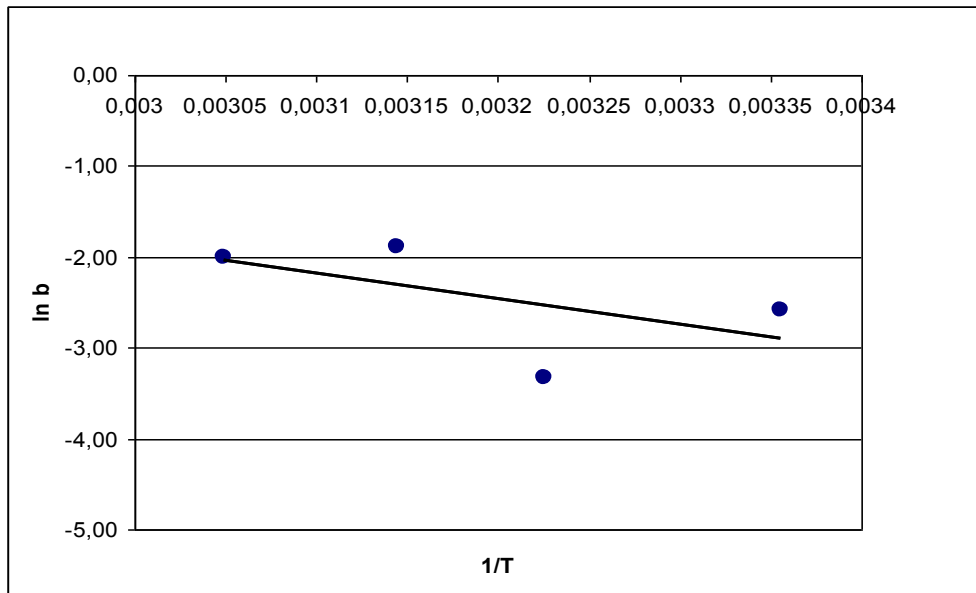
Elde edilen Harkins-Jura izoterm sabitleri ve R² değeri incelendiğinde deneysel verilerin bu izoterm modeli ile uyumlu olmadığı görülmüştür.

6.10. Biyosorpsiyon Termodinamiği

6.10.1. Biyosorpsiyon ısısı

Saccharomyces cerevisiae ile Remazol Sarı (RR) boyası gideriminde biyosorpsiyon ısısı Langmuir b sabitleri ve denge sabitleri kullanılmak üzere iki farklı yöntem ile hesaplanmıştır.

Langmuir b sabitlerinden yararlanılarak biyosorpsiyon ısısı hesabı

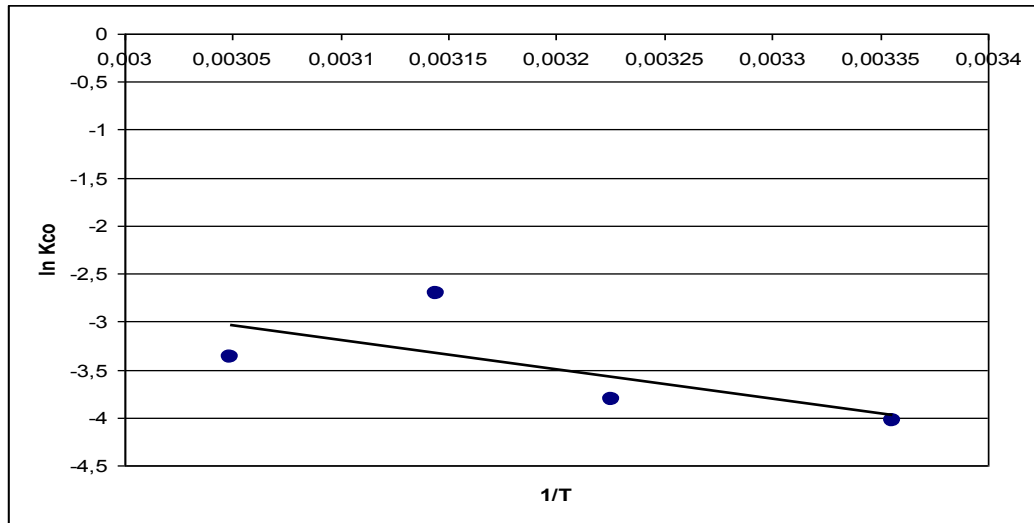


Şekil 6.20. Langmuir modelinden elde edilen b sabitleri kullanılarak çizilen biyosorpsiyon ısısı grafiği

Langmuir modelinden elde edilen b sabitleri kullanılarak hesaplanan biyosorpsiyon ısısı 23,31 kJ/mol olarak belirlenmiştir.

Denge sabitleri kullanılarak biyosorpsiyon ısısı hesabı

1/T'ye karşı $\ln K_{co}$ değerleri grafiğe geçirildiğinde, eğim $(-\Delta H/R)$ 'yi, kayma ise $(\Delta S/R)$ 'yi vermektedir.



Şekil 6.21. Denge sabitleri kullanılarak çizilen biyosorpsiyon ısısı grafiği

Şekil 6.21’de görülen grafiğin eğim ve kesme noktalarından yararlanılarak biyosorpsiyon ısısı 25,33 kJ/mol ve ΔS 52 J/mol K olarak bulunmuştur.

Denge sabitlerinden yararlanılarak hesaplanan termodinamik parametreler Çizelge 6.12’de verilmiştir.

Çizelge 6.12. Farklı sıcaklık değerlerinde elde edilen termodinamik parametreler

T (°C)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol K)	ΔG (kJ/mol)
25	25,3	52	-15,47
35			-15,99
45			-16,51
55			-17,03

Sıcaklığın biyosorpsiyona etkisini görmek üzere daha önce farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen biyosorpsiyon deneyleri sonucunda artan sıcaklıkla boya gideriminin artmasına bağlı olarak sistemin endotermik olduğu belirlenmiştir. Elde edilen biyosorpsiyon ısısının pozitif değerde olması da adsorpsiyon prosesinin endotermik özellikte olduğunu göstermekte ve bu sonucu doğrulamaktadır. Literatürde biyosorpsiyon ısısı 0,5 ile 5 kcal/mol (2,1–20,9 kJ/mol) aralığında ise fiziksel adsorpsiyon, 5–100 kcal/mol (20,9–418,4 kJ/mol) aralığında ise kimyasal adsorpsiyon olduğu belirtilmiştir [97]. Buna bağlı olarak 25,3 kJ/mol değeri ile Remazol Sarı (RR) tekstil boyasının

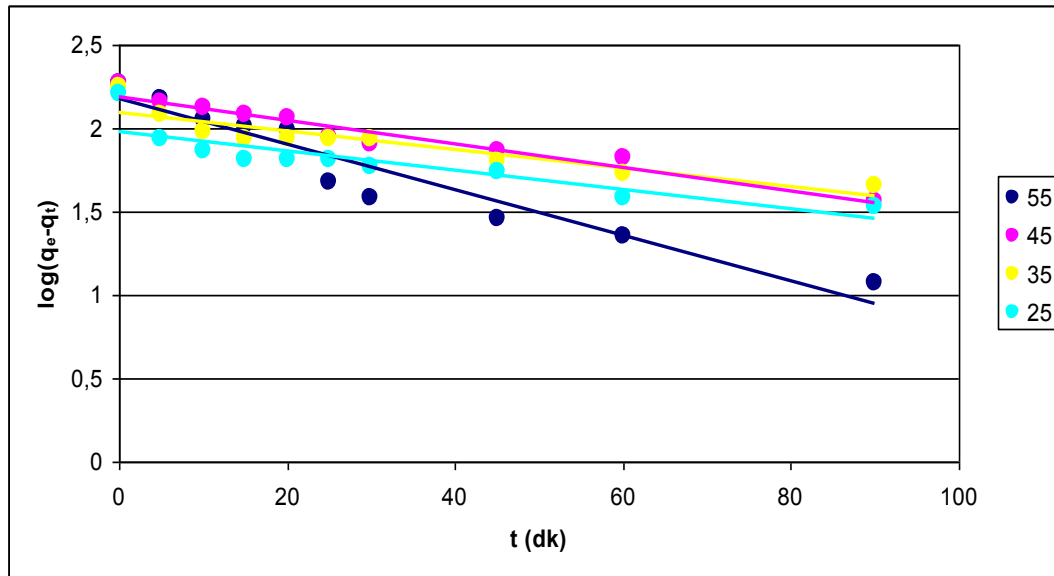
biyosorpsiyonunun kimyasal olduğu belirlenmiştir. ΔG (kJ/mol) değerlerinin negatif olması biyosorpsiyonun kendiliğinden (spontaneous) gerçekleşen bir proses olduğunu göstermektedir. Ayrıca artan sıcaklıkla ΔG 'nin daha negatif değerler alması biyosorpsiyonun spontane doğasının artan sıcaklıkla daha da arttığını göstermektedir. Elde edilen pozitif ΔS (J/mol K) değeri biyosorbent yüzeyinde bazı yapısal değişimlerin olduğunu gösterip biyosorpsiyonun tersinmez olduğuna işaret etmektedir.

6.11. Kinetik Modelleme

Sisteme ait kinetik modelin belirlenebilmesi için deneysel veriler yalancı birinci kinetik model, yalancı ikinci derece kinetik model ve partikül içi difüzyon modeline uygulanarak model sabitleri ve korelasyon katsayıları elde edilmiştir.

6.11.1. Yalancı birinci derece kinetik model

Biyosorpsiyon prosesinin yalancı birinci derece kinetik model ile uyumlu olup olmadığının araştırılması sonucunda Şekil 6.22 elde edilmiştir.



Şekil 6.22. Farklı sıcaklık değerlerinde elde edilen yalancı birinci derece kinetik model eğrileri

Yalancı birinci derece kinetik model için bulunan sabitler Çizelge 6.13'te verilmiştir.

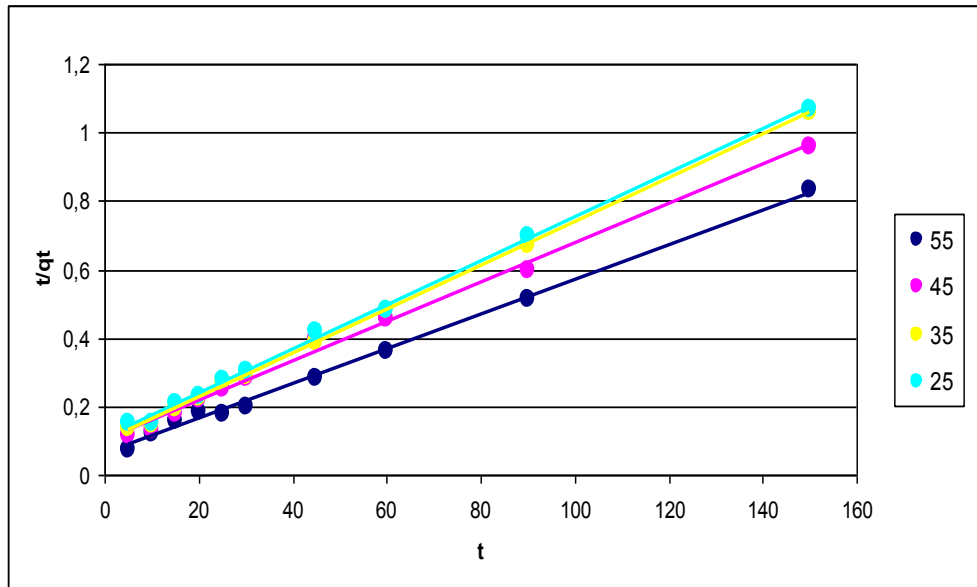
Çizelge 6.13. Yalancı birinci derece kinetik model için bulunan sabitler

T °C	R ²	k ₁ (dk ⁻¹)	q _e (mg/g)	q _d (mg/g)
25	0,96	0,010	92,07	163
35	0,93	0,011	103,97	179
45	0,84	0,013	158,60	187
55	0,76	0,020	107,25	188

Deneysel verilerin yalancı birinci dereceden kinetik modele uygulanması sonucu elde edilen korelasyon değerlerinin 1'e uzak olması nedeni ile bu model sistem için uygun değildir. Model denkliklerinden elde edilen q_e (mg/g) değerlerinin deneysel q_d (mg/g) değerlerinden oldukça uzak olması modelin uygun olmadığını gösteren diğer bir parametredir.

6.11.2. Yalancı ikinci derece kinetik model

Biyosorpsiyon prosesinin yalancı ikinci derece kinetik model ile uyumlu olup olmadığının araştırılması sonucunda Şekil 6.23 elde edilmiştir.



Şekil 6.23. Farklı sıcaklık değerlerinde elde edilen yalancı ikinci derece kinetik model eğrileri

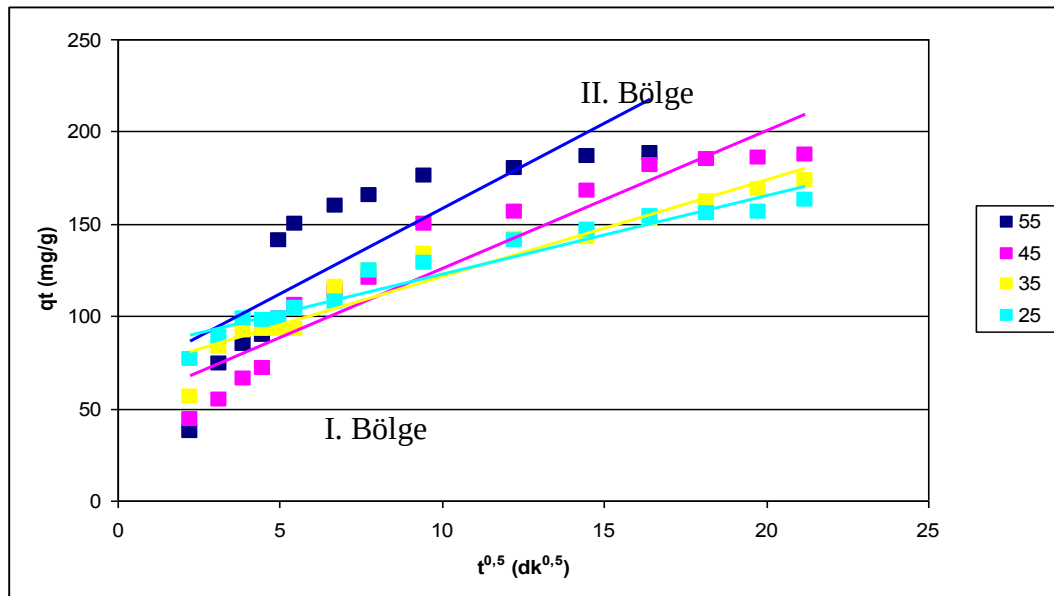
Yalancı ikinci derece kinetik model için bulunan sabitler Çizelge 6.14'te verilmiştir.

Çizelge 6.14. Yalancı ikinci derece kinetik model için bulunan sabitler

T °C	R ²	k ₂ (g/mg.dk)	q _e (mg/g)	h (g/mg.dk)	q _d (mg/g)
25	0,99	0,00031	164	39	163
35	0,99	0,00032	172	13	179
45	0,99	0,00038	189	9	187
55	0,99	0,00048	191	8	188

Deneysel verilerin yalancı ikinci derece kinetik modele uygulanması ile elde edilen korelasyon değerlerinin 1'e yakın olması ($R^2 \geq 99$) nedeni ile bu modelin sistem için uygun olduğunu göstermektedir. Ayrıca deneysel olarak elde edilen q_d (mg/g) değerleri ile model denkliklerinden elde edilen q_e (mg/g) değerleri birbirine oldukça yakındır. Bu sonuç boyar madde ile mikroorganizma arasında kimyasal bir etkileşim olduğu sonucunu da desteklemektedir.

6.11.3 Partikül içi difüzyon modeli



Şekil 6.24. Farklı sıcaklık değerlerinde elde edilen partikül içi difüzyon model eğrileri

Partikül içi difüzyon modeli için bulunan sabitler Çizelge 6.15'te verilmiştir.

Çizelge 6.15. Partikül içi difüzyon modeli için bulunan sabitler

T °C	R ²	k _i (mg/g.dk ^{0.5})	C
25	0,94	4,3	79,9
35	0,92	5,2	69,1
45	0,89	7,5	50,9
55	0,69	9,2	65,6

Şekil 6.24'te görüldüğü üzere çalışma sıcaklığı 25 °C için elde edilen eğri orijinden geçmemekte ve buna bağlı olarak hem yüzey biyosorpsiyonu hemde partikül içi difüzyon basamağı gerçekleşmektedir. Karıştırma işlemine bağlı olarak biyosorpsiyon hızını yavaşlatan yüzey film kalınlığı azalmakta ve ilk basamakta biyosorbent yüzeyine hızla biyosorplanan boya molekülleri zamanla biyosorbentin gözenek boşluklarında hareket edip gözenek yüzeylerine tutunmaktadır.

6.11.4. İzoterm verilerinin kullanımı

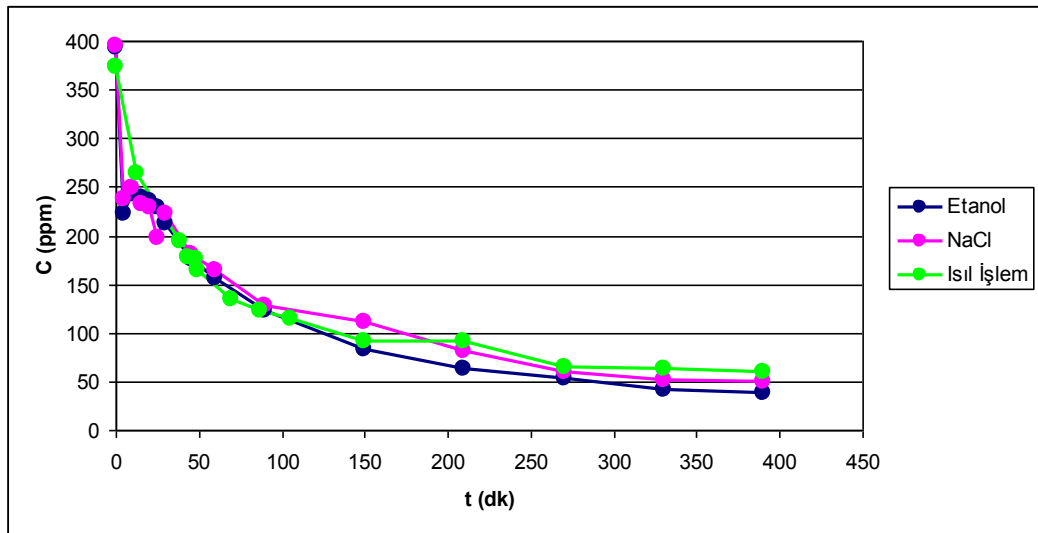
Eş. 2.16 ile hesaplanan teorik biyosorbent miktarı $W = 1,5$ g/L olarak belirlenmiştir. Daha önce yapılan başlangıç biyosorbent konsantrasyonu çalışmalarında ise 0,5; 1, 2, 3, g/L gibi farklı biyosorbent konsantrasyonları seçilerek başlangıç biyosorbent miktarı 2 g/L olarak belirlenmiştir. Bu durumda başlangıçta seçilen deneysel biyosorbent konsantrasyon değeri ile ulaşılan teorik biyosorbent konsantrasyon değeri uyumludur.

6.12. Ön İşlem Çalışmaları

Biyosorbente yapılacak çeşitli ön işlemlerle biyosorbent yüzeyinde oluşturulacak bazı değişimlerin biyosorpsiyon performansını olumlu yönde etkilediği bilinmektedir. Zhou ve Banks (1991) çalışmalarında %10 formaldehit ile ön işlem görmüş ve otoklavlanmış *R. arrhizus* ile hümitik asit adsorpsiyonunun canlı hücrelere göre daha başarılı bir şekilde gerçekleştiğini belirtmişlerdir [98]. Hu (1996) çalışmasında canlı ve otoklavlanmış Gram-negatif bakteri kullanarak reaktif boya giderimini incelemiş ve otoklavlama ile biyosorbent yüzey alanının artmasına bağlı olarak gerçekleşen biyosorpsiyonun arttığını belirtmiştir [99]. Gallagher, Healy ve Allen (1997). çalışmalarında otoklavlama, kalsiyum çöktürme, NaOH ile işlem görmüş biyokütle *R. oryzae* ile biyosorpsiyon kapasitesini % 7 den 15%' e

arttırmışlardır [100]. Tatarkove ve Bumpus (1998) çalışmalarında otoklavlanmış ve canlı *P. Chrysosporium* ile Kongo Kırmızı giderimini incelemişler ve otoklavlanmış hücre ile % 90 giderim sağlanırken canlı hücre ile % 70 giderim değerine ulaşmışlardır [101].

Yapılan çalışmanın bu kısmında ısıl yöntemle ölü forma getirilmiş *S. cerevisiae* biyosorpsiyon öncesi etanol ve NaCl ile muamele edilerek biyosorpsiyon deneylerinde kullanılmıştır. Gerçekleştirilen biyosorpsiyon deneyleri incelendiğinde Şekil 6.25'te çözültide kalan boya derişimi EtOH ile ön işlem görmüş biyosorbent ile 38 ppm, NaCl ile ön işlem görmüş biyosorbent ile 50 ppm'dir. Çalışmada kullanılan ön işlem görmemiş *S. cerevisiae* ile çözültide kalan boya derişimi 47 ppm'dir. Elde edilen değerlerin birbirine oldukça yakın olması yapılan bu çalışmada ön işlemin biyosorpsiyon performansı üzerinde olumlu bir etkisinin olmadığını göstermektedir. Çünkü bu çalışmada kullanılan *S. cerevisiae* çalışma başlangıcında ısıl yolla ölü forma getirildiğinden sıcaklık etkisi ile mikroorganizmanın yüzey yapısı tamamen değişmiş olup yapılan ön işlemlerin mikroorganizma yüzeyinde biyosorpsiyonu artırıcı herhangi bir değişikliğe sebep olmadığı düşünülmektedir.



Şekil 6.25. Etanol, NaCl ve ısıl işlem görmüş mikroorganizma ile yapılan biyosorpsiyon deneylerinde derişimin zamanla değişimi

6.13. Desorpsiyon Çalışmaları

Bir biyosorbentin desorpsiyon özelliğinin olması böylece biyosorpsiyon sürecinde tekrar kullanılabilmesi prosesin maliyetini düşüren ve biyosorbent için oldukça önemli olan bir özelliktir. Desorpsiyon deneyleri 5 saat sürmüştür. İşlem sonunda süzüntüden alınan örnekler UV-Vis spektrofotometre ile okunmuş ve desorpsiyon verimi hesaplanmıştır.

0,5 M NaOH ile desorpsiyon verimi % 36,5 iken pH değeri 8'e ayarlı su ile desorpsiyon verimi % 1,5 olarak bulunmuştur. Sisteme ait elde edilen düşük desorpsiyon verimi değerleri daha önce belirlendiği üzere biyosorpsiyonun kimyasal yapıda olduğu sonucu ile uyumludur.

6.14. Karakterizasyon Çalışmaları

6.14.1. FTIR analizi

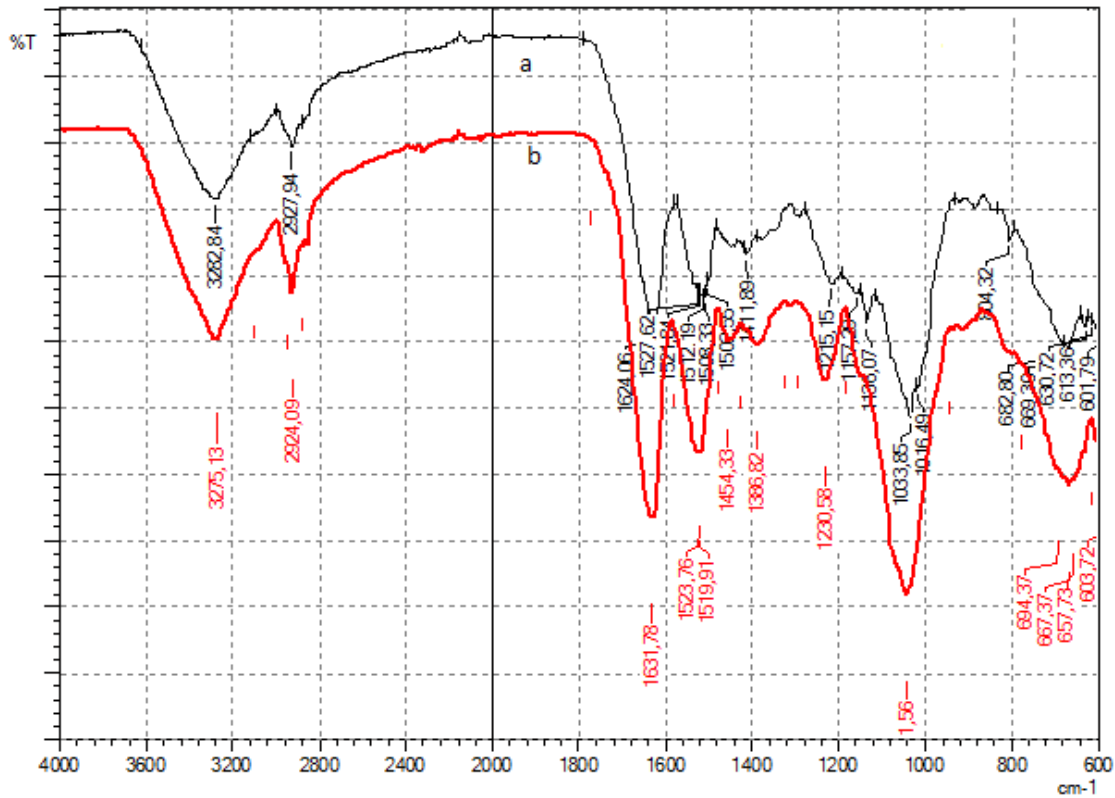
Kesikli sistemde kullanılan ölü formdaki *S. cerevisiae* biyosorbentinin biyosorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR yapılarak gerçekleşen biyosorbent-boyarmadde fonksiyonel grup etkileşimi incelenmiştir.

Mikroorganizma FTIR spektrumları genel olarak 5 bölgede görülmektedir. 3000 – 2800 cm^{-1} : bakteriyel hücre membranındaki yağ asitleri; 1800 – 1400 cm^{-1} : protein ve peptitlerden oluşan amin bantları; 1400 – 1200 cm^{-1} : proteinler ve yağ asitleri; 1200 – 900 cm^{-1} : polisakkaritler olup 900 – 500 cm^{-1} aralığında spesifik bir fonksiyonel gruba ait pik bulunmamaktadır [102].

S. cerevisiae için biyosorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR spektrumunda gözlenen belirgin pikler incelendiğinde biyosorpsiyon öncesi *S. cerevisiae* için 3275 cm^{-1} ' de N-H gerilme bandı, 2924 cm^{-1} ' de C-H gerilme bandı, 1631 cm^{-1} ' de C=O simetrik gerilme bandı, 1527 cm^{-1} ' de H-C-H gerilme bandı, 1454 cm^{-1} ' de N=O gerilme bandı, 1230 cm^{-1} ' de C-O gerilme bandı, 1041 cm^{-1} ' de C-O gerilme bandı gibi pikler gözlenmiştir. Biyosorpsiyon sonrası piklerde gerçekleşen değişiklikler Çizelge 6.16'da sunulmuştur.

Çizelge 6.16. Biyosorbent FTIR spektrumunda gözlenen piklerdeki değişim

Dalga Boyu cm^{-1}	Gruplar
3275 cm^{-1} 'den 3282 cm^{-1} 'ye kaymıştır.	N-H gerilme bandı
2924 cm^{-1} 'den 2927 cm^{-1} 'ye kaymıştır.	C-H gerilme bandı
1631 cm^{-1} 'den 1624 cm^{-1} 'ye kaymıştır.	C=O simetrik gerilme bandı
1527 cm^{-1} 'den 1523 cm^{-1} 'ye kaymıştır.	H-C-H gerilme bandı
1502 cm^{-1} 'den 1454 cm^{-1} 'ye kaymıştır.	N=O gerilme bandı
1411 cm^{-1} 'den 1386 cm^{-1} 'ye kaymıştır.	N=O gerilme bandı
1230 cm^{-1} 'den 1215 cm^{-1} 'ye kaymıştır.	C-O gerilme bandı
1041 cm^{-1} 'den 1033 cm^{-1} 'ye kaymıştır.	C-O gerilme bandı

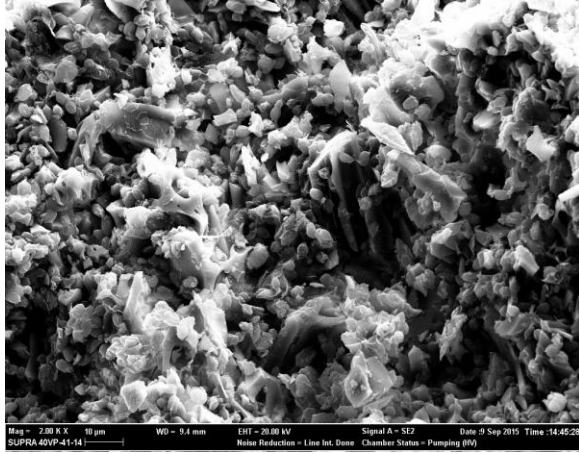
Şekil 6.26. Biyosorpsiyon öncesi ve sonrası ölü formdaki *Saccharomyces cerevisiae* için FTIR pikleri (a- biyosorpsiyon sonrası b- biyosorpsiyon öncesi)

Biyosorpsiyon sonrasında biyosorbentin spektrumlarında gözlenen bazı piklerin kayması, şiddetinin azalması ya da ortadan kalkması gibi belirtiler biyosorbent yüzeyinde bulunan bazı fonksiyonel alanlarla boyarmadde arasındaki etkileşimi göstermektedir. Şekil 6.26

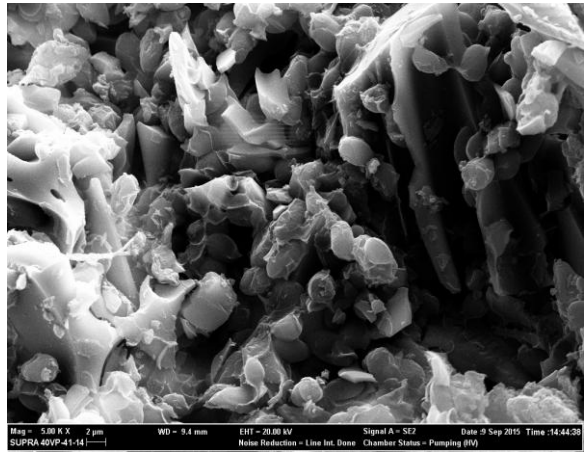
incelendiğinde biyosorpsiyon öncesi ve sonrası elde edilen piklerdeki kayma ve değişimler *S. cerevisiae* tarafından Remazol Sarı (RR) moleküllerinin tutulduğunu ve buna bağlı olarak da elde edilen piklerde değişim gözlemlendiğini göstermektedir.

6.14.2. SEM analizi

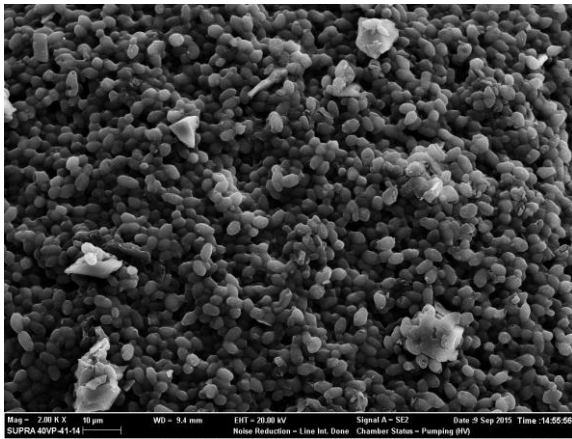
Kesikli sistemde Remazol sarı (RR) boyasının giderimi için kullanılan ısıtılma yoluyla ölü forma getirilmiş *S. cerevisiae* için biyosorpsiyon öncesi ve sonrası SEM fotoğrafları Resim 6.1’de verilmiştir.



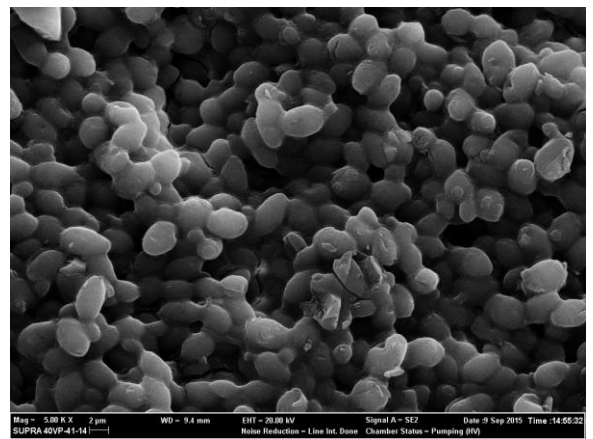
(a)



(b)



(c)



(d)

Resim 6.1. *S. cerevisiae*'nın biyosorpsiyon öncesi SEM görüntüleri (a) x2000, (b) x5000 *S. cerevisiae*'nin Remazol Sarı (RR) biyosorpsiyonu sonrası SEM görüntüleri (c) x2000 (d) x5000

Resim 6.1 incelendiğinde biyosorpsiyon öncesi *S. cerevisiae*'nın heterojen yapıda olup yüzeyinde gözenek ve pürüzlerin olduğu görülmektedir. Bu yapılar boya moleküllerinin tutunabileceği biyosorpsiyona elverişli alanları oluşturmaktadır. Biyosorpsiyon sonrası boya yüklü *S. cerevisiae* ile elde edilen SEM görüntülerinde ise Remazol Sarı (RR) boya moleküllerinin biyosorbentin gözenekli bölgelerine tutunarak daha homojen bir yapı oluşturduğu ve biyosorpsiyon sonrası biyosorbentin yüzey morfolojisinde değişimler olduğu görülmektedir.

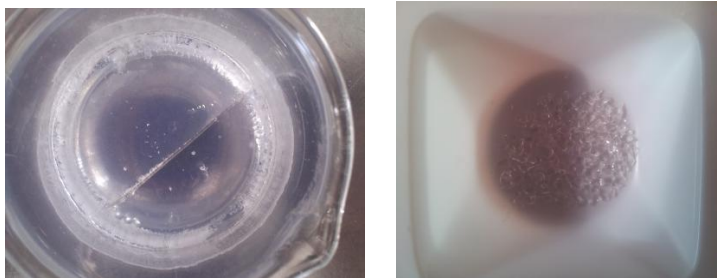
6.15. İmmobilizasyon Çalışmaları

Çalışmanın bu kısmında *S. cerevisiae*'nın immobilizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Silika jel ve pomza taşı olmak üzere iki farklı immobilizasyon destek matrisi kullanılmıştır. Silika jel asit-baz iki basamaklı sol-jel yöntemi ile sentezlenerek *S. cerevisiae* silika jele sentez aşamasında eklenmiştir. Diğer immobilizasyon matrisi pomza taşı ise çeşitli ön işlemlerden geçirilip farklı immobilizasyon teknikleri denenerek biyosorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen yeni immobilize biyosorbentler Remazol Sarı (RR) gideriminde kullanılarak sonuçlar değerlendirilmiştir.

6.15.1. Silika jel sentezi ve immobilizasyon çalışmaları

Silika jel sentezi

Sentez basamakları tamamlanan ve Şekil 6.2'de görülen silika jel biyosorpsiyon deneylerinde kullanılmak üzere elde edilmiştir.



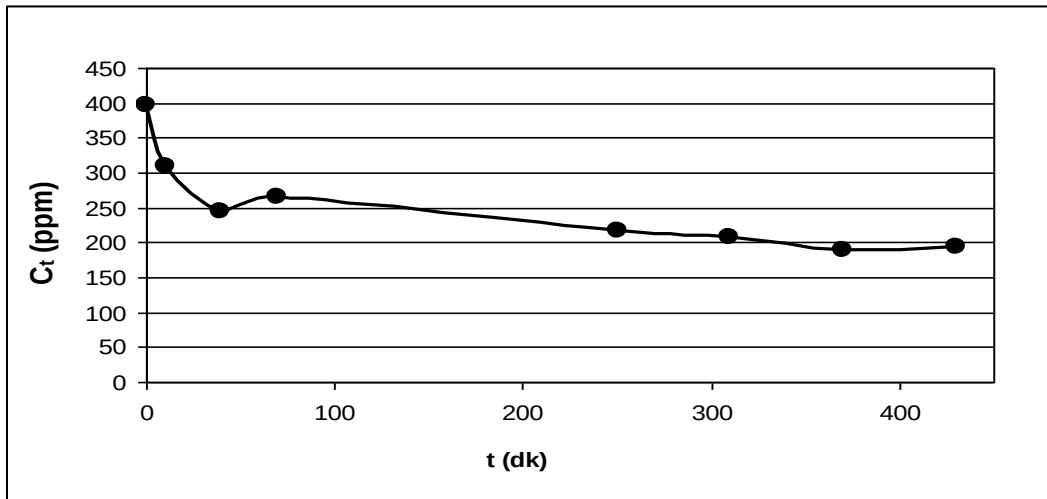
Resim 6.2. Sentezlenen silika jel

Silika jel karakterizasyonu

Elde edilen silika jel karakterizasyonu sonucunda gözenek yüzey alanı $284 \text{ m}^2/\text{g}$, gözenek hacmi $0,4 \text{ cc/g}$ ve gözenek çapı $15,6 \text{ Å}$ olarak belirlenmiştir.

Silika jele immobilize *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyon deney sonuçları

S. cerevisiae'nın silika jele immobilize edilmesi ile elde edilen immobilize biyosorbent ile $C_0 = 400 \text{ ppm}$; $\text{pH}=2$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; karıştırma hızı = 140 rpm ; başlangıç biyosorbent miktarı = 4 g/L koşullarında biyosorpsiyon deneyleri gerçekleştirilerek elde edilen çözeltide kalan boya derişimi $C_t \text{ (ppm)}$ Şekil 6.27'de sunulmuştur.



Şekil 6.27. Silika jele immobilize biyosorbent ile Remazol Sarı (RR) biyosorpsiyonunda derişiminin zamanla değışimi ($\text{pH}=2$; $C_0 = 400 \text{ ppm}$; $C_b = 4 \text{ g/L}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; Karıştırma hızı = 140 rpm)

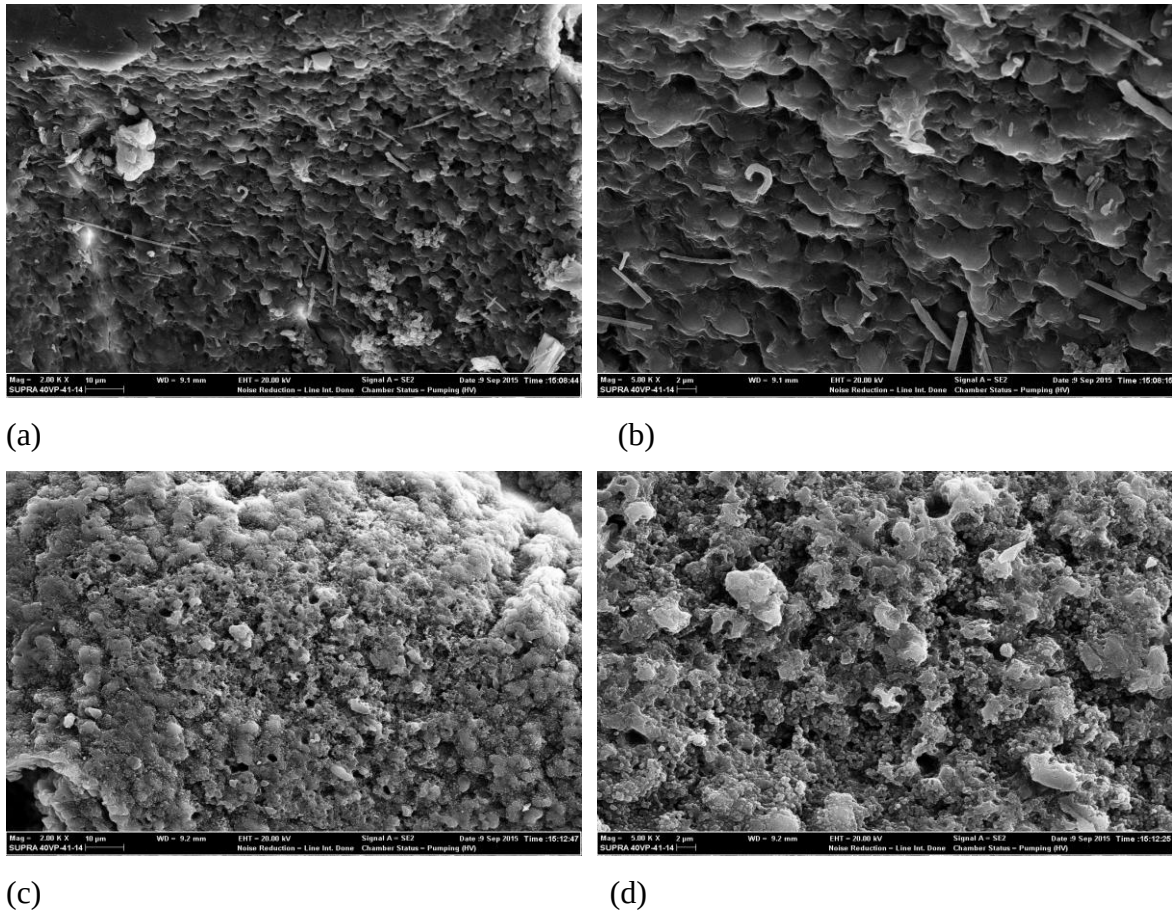
S. cerevisiae'nın silika jele immobilizasyonu ile elde edilen biyosorbent ile % 51 giderim ve 50 mg/g biyosorpsiyon kapasitesine ulaşılmıştır. % giderim ve $q \text{ (mg/g)}$ değışlerinin zamanla değışimi grafikleri EK-3'te Şekil 3.9 ve 3.10'da verilmiştir.

Herhangi bir destek maddesi ile immobilizasyon denemeleri gerçekleştirilirken difüzyonel sınırlama oldukça önemli bir kavramdır. Eğer kullanılan desteğin gözenek çapı mikroorganizma moleköl çapından küçük ise mikroorganizmanın destek içine difüzlenmesi ve temasa geçmesi engellenir ve bunun sonucu olarak da herhangi bir tepkime meydana gelmez [46]. Sentezlenen silika jelin BET analizi sonucunda gözenek çapının $1,5 \text{ nm}$ olup

mikrogözenekli bir yapıya sahip olduğu belirlenmiştir. *S. cerevisiae* ise ortalama 5000 nm (5 μ m) gözenek çapına sahiptir. Mikroorganizma gözenek çapının destek maddesinin gözenek çapından kat kat fazla olması nedeni küçük gözenek çaplı destek maddesine mikroorganizma difüzenememiş ve immobilizasyon işlemi sırasında difizyon sınırlaması gerçekleşmiştir. Literatürde yapılan immobilizasyon çalışmalarında genellikle gözenek çapı 70-230 mesh aralığında olan ticari silika jeller kullanılmaktadır [103-105].

SEM analizi

Sentezlenen silika jele sentez basamağında ölü forma getirilmiş *S. cerevisiae* katılması ile elde edilen immobilize biyosorbent için biyosorpsiyon öncesi ve sonrası elde edilen SEM fotoğrafları Resim 6.3'te verilmiştir.



Resim 6.3. Silikajele sentez basamağında *S. cerevisiae* eklenmesi ile elde edilen immobilize biyosorbentin biyosorpsiyon öncesi SEM görüntüleri (a) x2000, (b) x5000 biyosorpsiyon sonrası SEM görüntüleri (c) x2000 (d) x5000

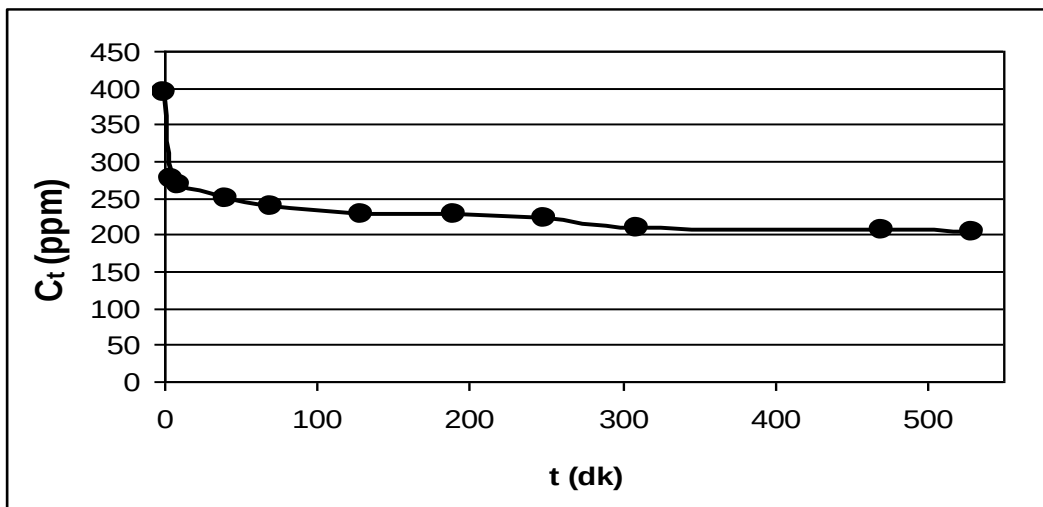
Resim 6.3 incelendiğinde *S. cerevisiae*'nın sentez aşamasında silika jele eklenmesi ile elde edilen immobilize biyosorbentin gerçekleşen difüzyon sınırlaması nedeni ile pürüzlü ancak fazla gözenekli olmayan bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Biyosorpsiyon sonrası elde edilen görüntülerde ise Remazol Sarı (RR) boyası tutunabileceği mevcut alanlara bağlanarak biyosorpsiyon prosesi gerçekleşmiştir.

6.15.2. Pomza ve immobilizasyon çalışmaları

İkinci immobilizasyon destek matrisi olarak seçilen pomzaya dehidratasyon, sprey ve üreme ortamına ekleme gibi farklı immobilizasyon yöntem denemeleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca pomzaya yüzey modifikasyonu kapsamında çeşitli ön işlemler (su, HCl ve NaOH) yapılarak immobilizasyon işlemlerinde kullanılmış ve sonuçlar değerlendirilmiştir.

Dehidratasyon

Pomzaya *S. cerevisiae*'nın dehidratasyon yöntemi ile immobilizasyonu gerçekleştirilerek elde edilen biyosorbent ile $C_0 = 400$ ppm; pH=2; $T = 25$ °C; karıştırma hızı = 140 rpm; başlangıç biyosorbent miktarı = 4 g/L koşullarında biyosorpsiyon deneyleri gerçekleştirilerek elde edilen çözeltide kalan boya derişimi C_t (ppm) Şekil 6.28'de sunulmuştur.



Şekil 6.28. Pomzaya dehidratasyon yöntemi ile immobilize edilen biyosorbent ile Remazol Sarı (RR) biyosorpsiyonunda derişiminin zamanla değişimi (pH=2; $C_0 = 400$ ppm; $C_b = 4$ g/L; $T = 25$ °C; Karıştırma hızı = 140 rpm)

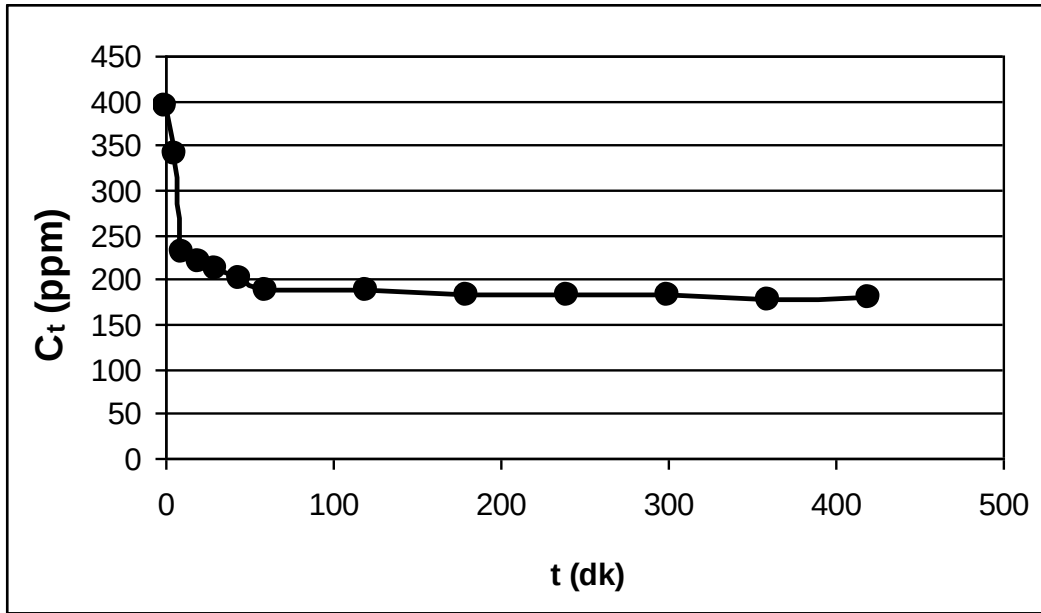
Dehidratasyon immobilizasyon yöntemi ile immobilize edilen biyosorbentle % 49 giderim ve 48 mg/g biyosorpsiyon kapasitesine ulaşılmıştır. Elde edilen % giderim ve q (mg/g) değerlerinin zamanla değişimi grafikleri EK-3'te Şekil 3.11 ve 3.12'de verilmiştir.

Sprey tekniği ile canlı ve ölü formdaki *S. cerevisiae* 'nın pomzaya immobilizasyonu

Sprey tekniği ile immobilizasyon işleminde mikroorganizma canlı ve ölü olmak üzere iki farklı formda kullanılmıştır.

*Pomzaya canlı *S. cerevisiae* ile spray immobilizasyon biyosorpsiyon sonuçları*

Pomzaya canlı *S. cerevisiae* ile spray immobilizasyon sonucu elde edilen biyosorbent ile $C_0 = 400$ ppm; pH=2; $T = 25$ °C; karıştırma hızı = 140 rpm; başlangıç biyosorbent miktarı= 4 g/L koşullarında biyosorpsiyon deneyleri gerçekleştirilerek elde edilen çözeltide kalan boya derişimi C_t (ppm) Şekil 6.29'da sunulmuştur.

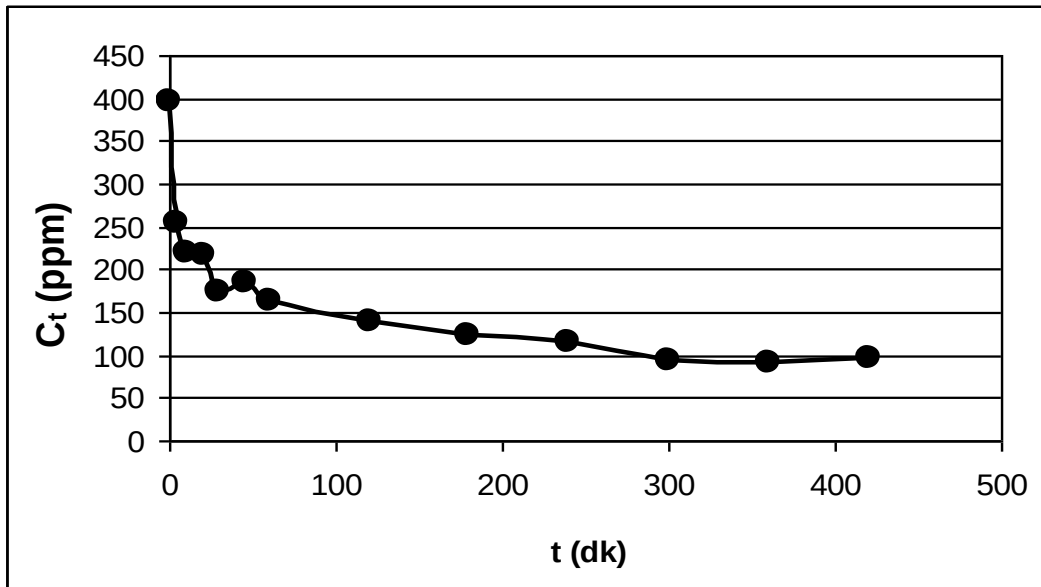


Şekil 6.29. Pomzaya canlı *S. cerevisiae* 'nın spray yöntemi ile immobilizasyonu ile elde edilen biyosorbent ile Remazol Sarı (RR) biyosorpsiyonunda derişiminin zamanla değişimi (pH=2; $C_0 = 400$ ppm; $C_b = 4$ g/L; $T = 25$ °C; Karıştırma hızı = 140 rpm)

Pomzaya canlı *S. cerevisiae* ile spray immobilizasyon sonucu elde edilen biyosorbent ile % 54 giderim ve 53 mg/g biyosorpsiyon kapasitesine ulaşılmıştır. Elde edilen % giderim ve q (mg/g) değerlerinin zamanla değişimi grafikleri EK-3'te Şekil 3.13 ve 3.14'te verilmiştir.

Pomzaya ölü S. cerevisiae ile spray immobilizasyon biyosorpsiyon sonuçları

Pomzaya ölü *S. cerevisiae*'nin spray immobilizasyonu sonucu elde edilen immobilize biyosorbent ile $C_0 = 400$ ppm; pH=2; $T = 25$ °C; karıştırma hızı = 140 rpm; başlangıç biyosorbent miktarı= 4 g/L koşullarında biyosorpsiyon deneyleri gerçekleştirilerek elde edilen çözeltide kalan boya derişimi C_t (ppm) Şekil 6.30'da sunulmuştur.



Şekil 6.30. Pomzaya ölü *S. cerevisiae*'nin spray immobilizasyonu sonucu elde edilen immobilize biyosorbent ile Remazol Sarı (RR) biyosorpsiyonunda derişiminin zamanla değişimi (pH=2; $C_0 = 400$ ppm; $C_b = 4$ g/L; $T = 25$ °C; Karıştırma hızı = 140 rpm)

Pomzaya ölü *S. cerevisiae* ile spray immobilizasyon sonucu elde edilen biyosorbent ile % 76 giderim ve 75 mg/g biyosorpsiyon kapasitesine ulaşılmıştır. Elde edilen % giderim ve q (mg/g) değerlerinin zamanla değişimi grafikleri EK-3'te Şekil 3.15 ve 3.16'da verilmiştir.

Pomzaya ölü ve canlı formdaki *S. cerevisiae*'nin spray immobilizasyonu sonucu elde edilen sonuçlar Çizelge 6.17'de özetlenmiştir.

Çizelge 6.17. Pomzaya ölü ve canlı formdaki *S. cerevisiae* 'nın sprej immobilizasyonu sonucu elde edilen sonuçların özeti

Biyosorbent	% giderim	q (mg/g)
Canlı <i>S. cerevisiae</i>	54	53
Ölü <i>S. cerevisiae</i>	76	75

Sprej yöntemi ile yapılan immobilizasyon işleminde canlı mikroorganizma sprejlenmesi durumunda % 54 giderim ve 53 mg/g biyosorpsiyon kapasitesine ulaşılırken ölü mikroorganizma sprejlenmesi durumunda % 76 giderim ve 75 mg/g biyosorpsiyon kapasitesine ulaşılmıştır. Sonuç olarak ölü mikroorganizma sprejlenmesi durumunda daha yüksek % boya giderimi ve q (mg/g) değerine ulaşıldığı görülmektedir.

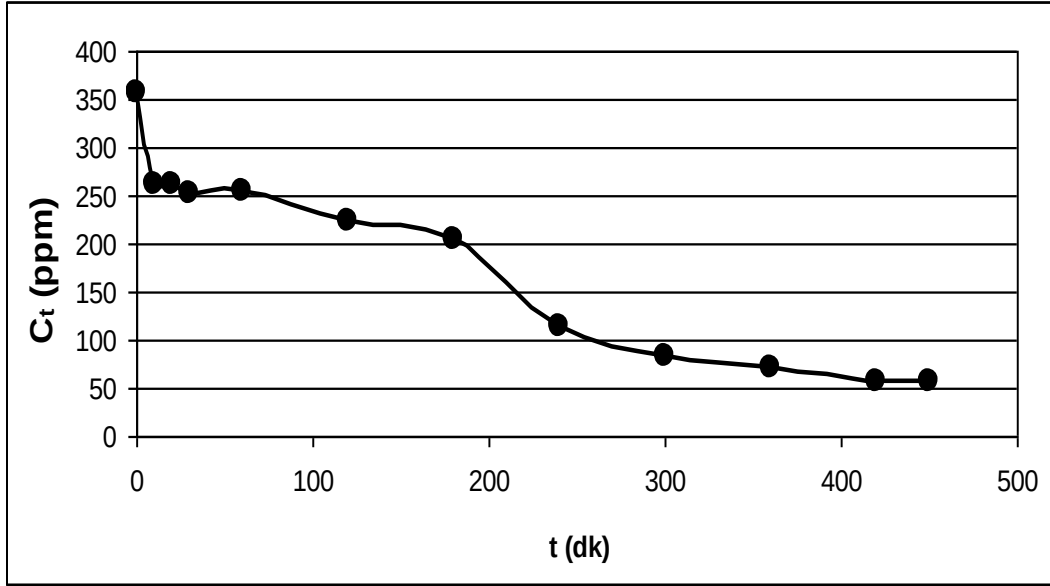
Sprejleme işlemi sırasında petri kabında bulunan pomza üzerine hazırlanan mikroorganizma çözeltileri bir nozuldan geçirilip sıkıştırılarak sprejlenmiştir. Literatürde Sosnowski ve diğerleri çalışmalarında astım vb. çeşitli hastalıklar için üretilen ve canlı hücre içeren aerosol çözeltilerini farklı aparatlarla atomize ederek medikal etkinliklerini incelemişlerdir. Çalışmalarında dar bir nozuldan geçirilip püskürtülen canlı hücrelerde öncelikle damla içinde oluşan hidrodinamik strese bağlı olarak parçalanma ve ölümler gerçekleştiğini saptamışlardır [106]. Ayrıca bu şekilde oluşan bir damla tek başına tüm bir hücreyi içermemektedir. Sonuç olarak sprejleme yöntemi ile immobilizasyon işleminde canlı hücre kullanımı sırasında mikroorganizma yapısında çeşitli değişimler gerçekleşirken ölü mikroorganizma yüzey yapısı zaten ısı işlemiyle parçalanmış ve değişmiş olduğundan mikroorganizma bu durumdan etkilenmemekte ve daha yüksek giderim değeri ve biyosorpsiyon kapasitesine ulaşılmaktadır.

Pomzanın *S. cerevisiae* 'nın üreme ortamına eklenmesi ile yapılan immobilizasyon çalışmaları

Çalışmanın bu kısmında pomza *S. cerevisiae* 'nın üreme ortamına eklenerek immobilizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Üreme ortamına eklemekten önce pomza çeşitli ön işlemlere tabi tutularak yüzey özellikleri değiştirilmiştir. Sonuçların karşılaştırılabilmesi açısından ön işlem görmüş pomzalarla doğrudan biyosorpsiyon deneyleri de yapılmıştır.

Ön işlem görmemiş pomzanın üreme ortamına eklenmesi ile immobilizasyon

Pomza öğütölüp ön işlem görmeden üreme ortamına eklendiğinde elde edilen immobilize biyosorbent ile $C_0 = 400$ ppm; pH=2; $T = 25$ °C; karıştırma hızı = 140 rpm; başlangıç biyosorbent miktarı= 4 g/L koşullarında biyosorpsiyon deneyleri gerçekleştirilerek elde edilen çözeltide kalan boya derişimi C_t (ppm) Şekil 6.31’de sunulmuştur.



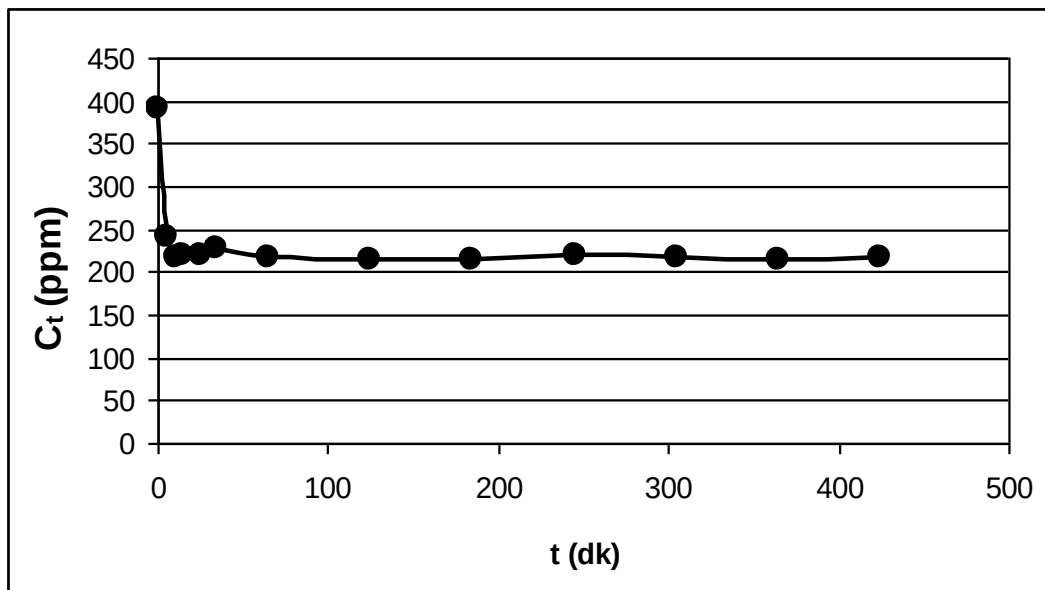
Şekil 6.31. Ön işlem görmemiş pomzanın üreme ortamına eklenmesi ile elde edilen immobilize biyosorbent ile Remazol Sarı (RR) biyosorpsiyonunda derişimin zamanla değışimi (pH=2; $C_0 = 400$ ppm; $C_b = 4$ g/L; $T = 25$ °C; Karıştırma hızı = 140 rpm)

Ön işlem görmemiş pomzanın üreme ortamına eklenmesi ile elde edilen immobilize biyosorbent ile % 84 giderim ve 75 mg/g biyosorpsiyon kapasitesine ulaşılmıştır. Elde edilen % giderim ve q (mg/g) değğerlerinin zamanla değışimi grafikleri EK-3’te Şekil 3.17 ve 3.18’de verilmiştir.

Ön işlemden geçirilmiş pomzaların doğrudan biyosorpsiyon deneylerinde kullanımı

Su ile ön işlem görmüş pomza ile biyosorpsiyon deneyi sonuçları

Su ile ön işlem görmüş pomza ile $C_0 = 400$ ppm; pH=2; $T = 25$ °C; karıştırma hızı = 140 rpm; başlangıç biyosorbent miktarı= 4 g/L koşullarında biyosorpsiyon deneyleri gerçekleştirilerek elde edilen çözeltide kalan boya derişimi C_t (ppm) Şekil 6.32’de sunulmuştur.

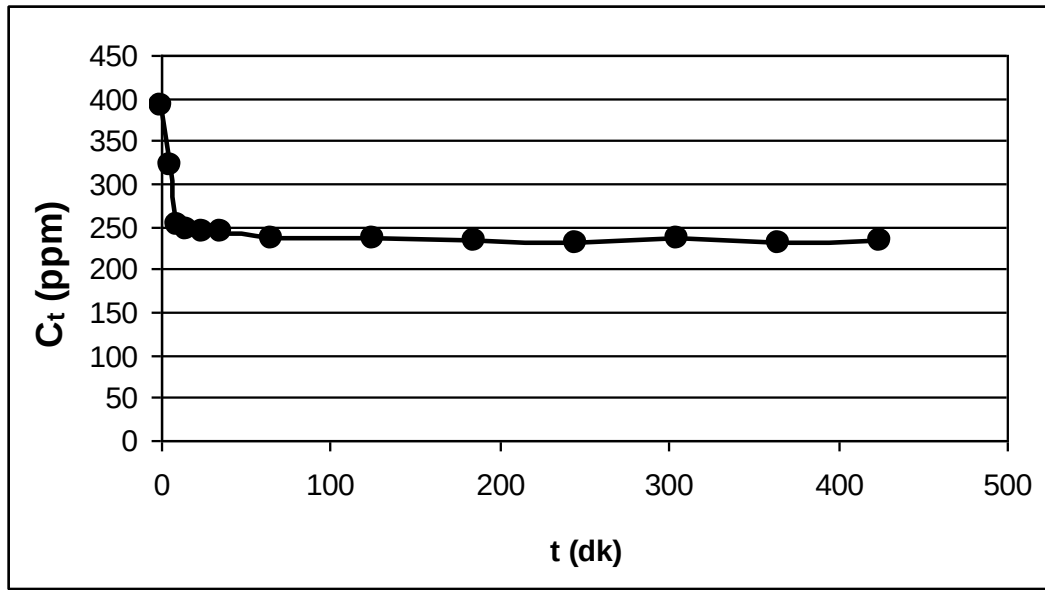


Şekil 6.32. Su ile ön işlem görmüş pomza ile Remazol Sarı (RR) biyosorpsiyonunda derişiminin zamanla değışimi (pH=2; $C_0 = 400$ ppm; $C_b = 4$ g/L; $T = 25$ °C; Karıştırma hızı = 140 rpm)

Su ile ön işlem görmüş pomza ile % 44 giderim ve 43 mg/g biyosorpsiyon kapasitesine ulaşılmıştır. Elde edilen % giderim ve q (mg/g) değğerlerinin zamanla değışimi grafikleri EK-3’te Şekil 3.19 ve 3.20’de verilmiştir.

HCl ile ön işlem görmüş pomza ile biyosorpsiyon deneyi sonuçları

HCl ile ön işlem görmüş pomza ile $C_0 = 400$ ppm; pH=2; $T = 25$ °C; karıştırma hızı = 140 rpm; başlangıç biyosorbent miktarı= 4 g/L koşullarında biyosorpsiyon deneyleri gerçekleştirilerek elde edilen çözeltide kalan boya derişimi C_t (ppm) Şekil 6.33’te sunulmuştur.

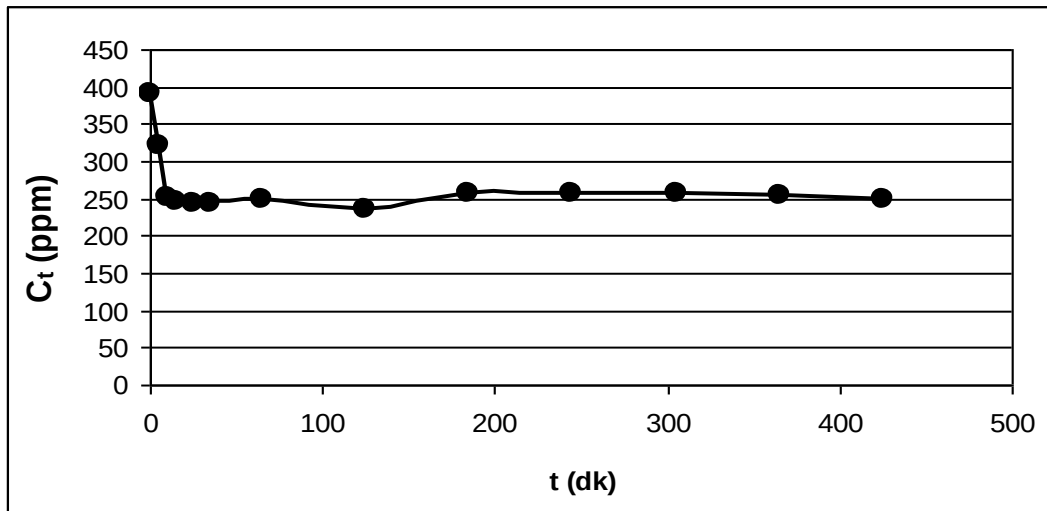


Şekil 6.33. HCl ile ön işlem görmüş pomza ile Remazol Sarı (RR) biyosorpsiyonunda derişiminin zamanla değişimi (pH=2; C₀= 400 ppm; C_b= 4 g/L; T = 25 °C; Karıştırma hızı = 140 rpm)

HCl ile ön işlem görmüş pomza ile % 41 giderim ve 40 mg/g biyosorpsiyon kapasitesine ulaşılmıştır. Elde edilen % giderim ve q (mg/g) değerlerinin zamanla değişimi grafikleri EK-3'te Şekil 3.21 ve 3.22'de verilmiştir.

NaOH ile ön işlem görmüş pomza ile biyosorpsiyon deneyi sonuçları

NaOH ile ön işlem görmüş pomza ile C₀= 400 ppm; pH=2; T = 25 °C; karıştırma hızı = 140 rpm; başlangıç biyosorbent miktarı= 4 g/L koşullarında biyosorpsiyon deneyleri gerçekleştirilerek elde edilen çözeltide kalan boya derişimi C_t (ppm) Şekil 6.34'te sunulmuştur.



Şekil 6.34. NaOH ile ön işlem görmüş pomza ile Remazol Sarı (RR) biyosorpsiyonunda derişimin zamanla değışimi (pH=2; C₀= 400 ppm; C_b= 4 g/L; T = 25 °C; Karıştırma hızı = 140 rpm)

NaOH ile ön işlem görmüş pomza ile % 37 giderim ve 36 mg/g biyosorpsiyon kapasitesine ulaşılmıştır. Elde edilen % giderim ve q (mg/g) değerlerinin zamanla değışimi grafikleri EK-3'te Şekil 3.23 ve 3.24'te verilmiştir.

Ön işlem görmüş pomzaların doğrudan biyosorpsiyon deneylerinde kullanılması ile elde edilen sonuçlar Çizelge 6.18'de özetlenmiştir.

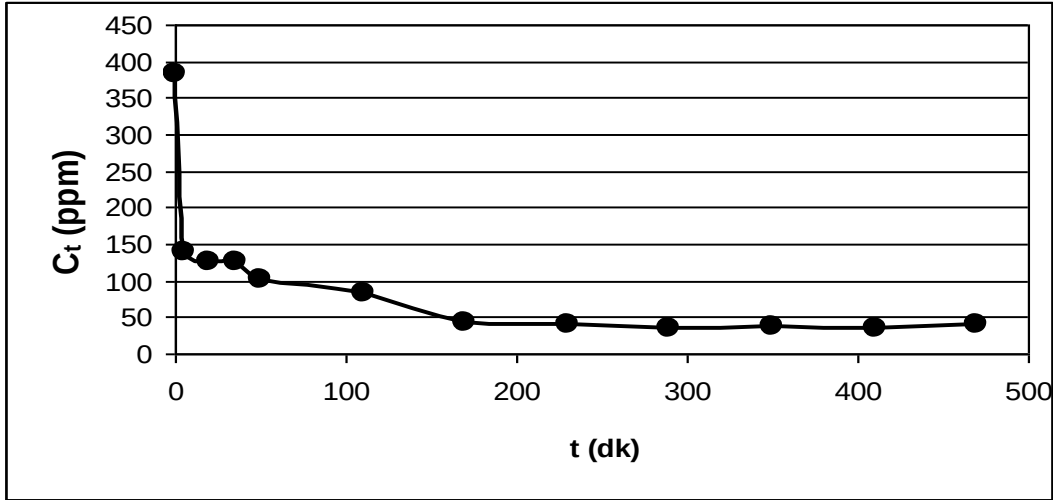
Çizelge 6.18. Su, HCl ve NaOH ile ön işlem görmüş pomzaların biyosorpsiyon deneylerinde doğrudan kullanılması sonucu elde edilen sonuçların özeti

	% giderim	q (mg/g)
Su ile ön işlem görmüş	44	43
HCl ile ön işlem görmüş	41	40
NaOH ile ön işlem görmüş	37	36

Ön işlemden geçirilmiş pomzaların üreme ortamına eklenmesi ile elde edilen immobilize biyosorbentlerin biyosorpsiyon deneylerinde kullanımı

Su ile ön işlem görmüş pomzanın üreme ortamına eklenmesi ile elde edilen immobilize biyosorbent ile biyosorpsiyon

Su ile ön işlem görmüş pomzanın üreme ortamına eklenmesi ile immobilize edilmiş biyosorbent ile $C_0 = 400$ ppm; pH=2; $T = 25$ °C; karıştırma hızı = 140 rpm; başlangıç biyosorbent miktarı= 4 g/L koşullarında biyosorpsiyon deneyleri gerçekleştirilerek elde edilen çözeltide kalan boya derişimi C_t (ppm) Şekil 6.35'te sunulmuştur.

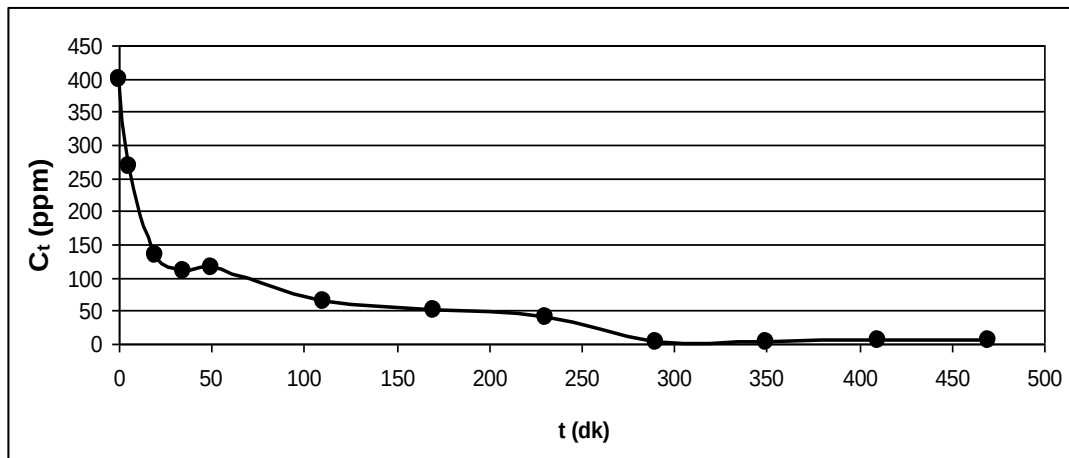


Şekil 6.35. Su ile ön işlem görmüş pomzanın üreme ortamına eklenmesi ile elde edilen immobilize biyosorbent ile Remazol Sarı (RR) biyosorpsiyonunda konsantrasyonun zamanla değişimi (pH=2; $C_0 = 400$ ppm; $C_b = 4$ g/L; $T = 25$ °C; Karıştırma hızı = 140 rpm)

Su ile ön işlem görmüş pomzanın üreme ortamına eklenmesi ile elde edilen immobilize biyosorbent ile % 89 giderim 86 mg/g biyosorpsiyon kapasitesine ulaşılmıştır. Elde edilen % giderim ve q (mg/g) değerlerinin zamanla değişimi grafikleri EK-3'te Şekil 3.25 ve 3.26'da verilmiştir.

HCl ile ön işlem görmüş pomzanın üreme ortamına eklenmesi ile elde edilen immobilize biyosorbent ile biyosorpsiyon

HCl ile ön işlem görmüş pomzanın üreme ortamına eklenmesi ile elde edilen immobilize biyosorbent ile $C_0 = 400$ ppm; pH=2; $T = 25$ °C; karıştırma hızı = 140 rpm; başlangıç biyosorbent miktarı= 4 g/L koşullarında biyosorpsiyon deneyleri gerçekleştirilerek elde edilen çözeltide kalan boya derişimi C_t (ppm) Şekil 6.36’da sunulmuştur.



Şekil 6.36. HCl ile ön işlem görmüş pomzanın üreme ortamına eklenmesi ile elde edilen immobilize biyosorbent ile Remazol Sarı (RR) biyosorpsiyonunda konsantrasyonun zamanla değişimi (pH=2; $C_0 = 400$ ppm; $C_b = 4$ g/L; $T = 25$ °C; Karıştırma hızı = 140 rpm)

HCl ile ön işlem görmüş pomzanın üreme ortamına eklenmesi ile elde edilen immobilize biyosorbent ile Remazol Sarı (RR) giderimi incelendiğinde % 99 giderim ve 98 mg/g biyosorpsiyon kapasitesine ulaşılmıştır. % 99 boya giderim değeri çalışmada elde edilen en yüksek giderim değeridir. Elde edilen % giderim ve q (mg/g) değerlerinin zamanla değişimi grafikleri EK-3’te Şekil 3.27 ve 3.28’de verilmiştir.

Pomza için gerçekleşen biyosorpsiyon mekanizması incelenecek olursa öncelikle ana bileşen SiO_2 parçalanmıştır.



Bu parçalanma ardından biyosorbent üzerinde Si^{+2} parçacıkları aktif halde beklemektedir. Boya ise çözünüp parçalanarak anyonik gruplar ve sülfonat gruplar açığa çıkmaktadır.



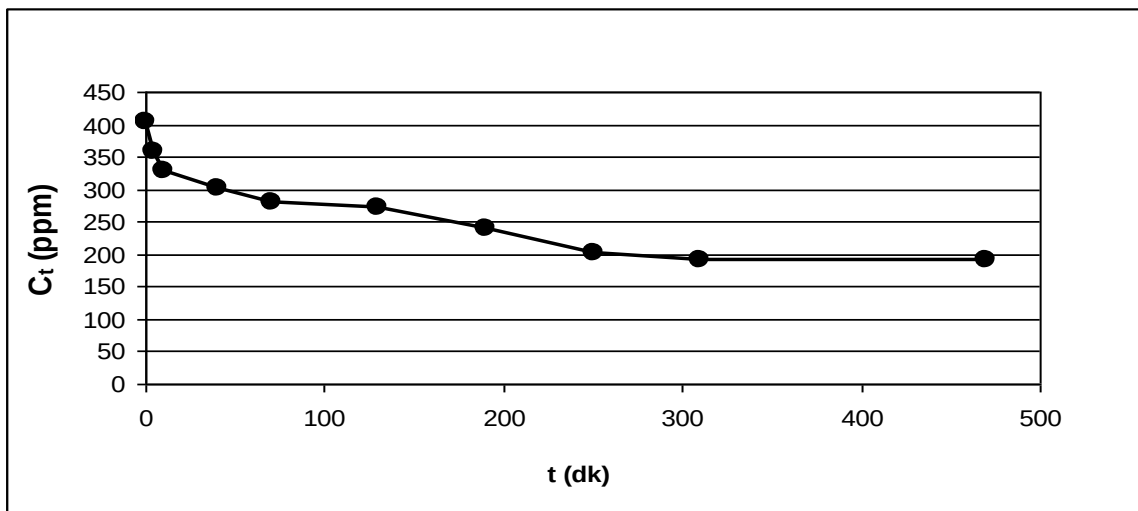
Biyosorpsiyon sülfonat gruplar ve Si^{+2} arasındaki elektrostatik etkileşim ile gerçekleşmektedir.



Pomzaya HCl ile ön işlem yapılması ile birlikte ortama eklenmiş olan H^+ iyonları sayesinde biyosorbentın katyonik kapasitesi artıp $H^+ + Si^{+2} \leftrightarrow HSi^{+3}$ reaksiyonu ile aktif gruplar oluşmaktadır ve buna bağlı olarak da ortamda bulunan mevcut asit etkisi biyosorpsiyonu artırıcı yönde rol oynamaktadır [81].

NaOH ile ön işlem görmüş pomzanın üreme ortamına eklenmesi ile immobilize edilmiş biyosorbent ile biyosorpsiyon sonuçları

NaOH ile ön işlem görmüş pomzanın üreme ortamına eklenmesi ile elde edilen immobilize biyosorbent ile $C_0 = 400$ ppm; pH=2; $T = 25$ °C; karıştırma hızı = 140 rpm; başlangıç biyosorbent miktarı= 4 g/L koşullarında biyosorpsiyon deneyleri gerçekleştirilerek elde edilen çözeltide kalan boya derişimi C_t (ppm) Şekil 6.37’de sunulmuştur.



Şekil 6.37. NaOH ile ön işlem görmüş pomzanın üreme ortamına eklenmesi ile elde edilen immobilize biyosorbent ile Remazol Sarı (RR) biyosorpsiyonunda % giderimin zamanla değişimi (pH=2; $C_0 = 400$ ppm; $C_b = 4$ g/L; $T = 25$ °C; Karıştırma hızı = 140 rpm)

NaOH ile ön işlem görmüş pomzanın üreme ortamına eklenmesi ile elde edilen immobilize biyosorbent ile Remazol Sarı (RR) giderimi incelendiğinde % 52 giderim ve 52 mg/g biyosorpsiyon kapasitesine ulaşılmıştır. Elde edilen % giderim ve q (mg/g) değerlerinin zamanla değişimi grafikleri EK-3'te Şekil 3.29 ve 3.30'da verilmiştir.

Elde edilen sonuçlar incelendiğinde en yüksek % boya giderim değerine (%99) HCl ile ön işlem görmüş pomzanın üreme ortamına eklenmesi ile elde edilen biyosorbentle ulaşılırken NaOH ile ön işlem görmüş pomzanın üreme ortamına eklenmesi ile elde edilen biyosorbentle % 52 giderime ulaşılmıştır.

Carrol ve arkadaşları çalışmalarında farklı volkanik kayalara çeşitli ön işlemler yaparak volkanik kayacın içeriğinde oluşan değişimleri incelemişlerdir. Volkanik kayalar SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , ve K_2O gibi bileşenler içermektedirler. Numunelere NaOH ile yapılan ön işlem sonucu numune içeriği tekrar incelendiğinde tüm kayalarda silika ve alümina bileşiklerinin azaldığı ve gözenek yapısında da çeşitli deformasyonların olduğu saptanmıştır [107].

Bu çalışmada kullanılan pomzanın immobilizasyon basamağındaki ana bileşenin SiO_2 olduğu düşünülürse NaOH ile yapılan ön muamele sonucunda biyosorpsiyon için aktif grup olan SiO_2 miktarı azalarak mevcut gözenek yapısında da bozulmalar meydana gelmiştir. HCl ile yapılan ön işlem ise biyosorbentin katyonik kapasitesini artırarak ortamda bulunan asit etkisi biyosorpsiyonu artırıcı yönde rol oynamıştır. Buna bağlı olarak da HCl ile ön işlem biyosorpsiyon performansını artırırken NaOH ile ön işlemde aynı etki gözlenememiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 6.19'da özetlenmiştir.

Çizelge 6.19. Ön işlemsiz ve ön işlemlili pomzaların üreme ortamına eklenmesi ile elde edilen immobilize biyosorbentler ile elde edilen sonuçların özeti

	% giderim	q (mg/g)
Ön işlem görmemiş pomza eklendiğinde	84	75
Su ile ön işlemlili pomza eklendiğinde	90	86
NaOH ile ön işlemlili pomza eklendiğinde	52	52
HCl ile ön işlemlili pomza eklendiğinde	99	98

HCl ön işlemli pomzanın doğrudan biyosorpsiyon deneylerinde kullanılması ile % 41 boya giderim değeri elde edilirken *S. cerevisiae*'nın pomzaya immobilize edildiği durum için bu değer % 99 olarak belirlenmiştir. Bu sonuç gözenekli bir malzeme olan pomzanın tek başına Remazol sarı (RR) gideriminde başarılı olmadığını ancak immobilizasyon işlemi ile biyosorpsiyona dahil olan *S. cerevisiae*'nin pomzanın boya giderim kapasitesini artırıcı yönde rol oynadığını açıkça ortaya koymaktadır.

6.15.3. Desorpsiyon çalışmaları

En yüksek % giderim değerinin elde edildiği HCl ile ön işlem görmüş pomzanın üreme ortamına eklenmesi ile elde edilen immobilize biyosorbentın tekrar kullanılabilirliğini belirlemek üzere desorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bunun için 0,5 M NaOH ve pH değeri 8' e ayarlı distile su kullanılmıştır.

Desorpsiyon verimi 0,5 M NaOH ile % 21 ve pH değeri 8' e ayarlı su ile % 1,5 bulunmuştur.

6.15.4. Box-Wilson deneysel tasarım çalışması

HCl ile ön işlem görmüş pomzanın *S. cerevisiae* 'nın üreme ortamına eklenmesi ile elde edilen immobilize biyosorbent ile biyosorpsiyon üzerine pH, başlangıç biyosorbent konsantrasyonu ve başlangıç boya konsantrasyonu etkisinin incelenmesi için Box-Wilson deneysel tasarım yöntemi kullanılmıştır.

Box-Wilson deneysel tasarım için bağımsız değişkenler pH (X_1), $C_b(X_2)$ ve $C_o(X_3)$ ve % giderim bağımlı değişken olarak seçilmiştir. Sonuçlar "Design Expert 9.0" paket programı ile istatistiksel olarak değerlendirilmiştir. Bağımsız değişkenlerin model üzerine etkileri Anova testi uygulanarak değişkenlerin modeldeki katsayıları ve p değerleri (önem düzeyleri) incelenmiştir.

Regresyon modeli şu şekilde tanımlanır:

$$Y = f(x) = \beta_0 + \sum_{i=1}^3 \beta_i X_i + \sum_{i < j}^3 \beta_{ij} X_i X_j + \epsilon$$

Kodlanmış değerler -1, 0 ve 1'dir. -1; düşük seviyeyi, 0 ; orta seviyeyi (merkez noktayı), +1 ; yüksek seviyeyi göstermektedir. pH (X_1) için gerçek değerler 2-4 arasında ($\Delta X=2$ mg/L), C_b (X_2) için gerçek değerler 1,5-3,5 mg/L arasında ($\Delta X=1,5$ mg/L), C_o (X_3) 200-600 ppm ($\Delta X=200$ ppm) aralığında değiştirilmiştir. Box-Wilson deneysel tasarımına göre 3 faktörlü bir plan matrisi toplam 20 deneyden oluşmaktadır. α değeri $k^{1/2}$ olarak alınıp k değişkenlerin sayısını vermektedir. Buna bağlı olarak çalışmada α değeri 1,73 olarak seçilmiştir [108]. Her bir bağımsız değişken için kodlanmış değeri (X_i) Eşitlik 2.33 ile hesaplanmıştır. Kodlanmış değerlere karşı gelen gerçek değerler Çizelge 6.20'de verilmiştir.

Çizelge 6.20. Plan matrisindeki bağımsız değişkenlerin gerçek değerleri

Gerçek değerler	Kodlanmış değerler				
	- 1,73	- 1	0	+1	+1,73
X_1	1,27	2	3	4	4,73
X_2	0,77	1,5	2,5	3,5	4,23
X_3	53,54	200	400	600	746,41

Design Expert 9.0 programında Anova analizi sonucunda sistem için elde edilen model gerçek değerler cinsinden aşağıda verilmiştir:

$$Y = -150,2 + 81,77 * pH + 97,62 * C_o + 0,18468 * C_b + 0,87500 * pH * C_o + 0,019375 * pH * C_b - 0,019375 * C_o * C_b - 18,12698 * pH^2 - 15,62698 * C_o^2 - 4,03E-004 * C_b^2$$

Anova analizi ile hesaplanan p değerleri, modeldeki her bir parametrenin önemini belirtmektedir. Düşük p değerleri ($p < 0,05$) parametrenin modeli önemli ölçüde etkilediğini yüksek p değerleri ($p > 0,05$) ise parametrelerin model üzerinde bir etkisinin olmadığını belirtmektedir. Bu modelde, pH (X_1), biyosorbent konsantrasyonu (X_2) ve boya konsantrasyonu (X_3) olup % boyarmadde giderimine etkisi olan parametrelerdir. Çizelge 6.21'de sistem değişkenleri için elde edilen p değerleri verilmiştir.

Çizelge 6.21. Design Expert 9.0 programı ile elde edilen modele ait değerler

Kuatratik Model için Anova Analiz Sonuçları						
Değişkenlerin Analizi						
	Sum of		Mean	F	p-value	
Source	Squares	df	Square	Value	Prob > F	
Model	26918,99	9	2991,00	45,54	< 0,0001	significant
pH	4072,54	1	4072,54	62,01	< 0,0001	
C _b	2887,15	1	2887,15	43,96	< 0,0001	
C ₀	9199,87	1	9199,87	140,08	< 0,0001	
pH* C _b	6,13	1	6,13	0,093	0,7663	
pH* C ₀	120,13	1	120,13	1,83	0,2060	
C _b * C ₀	120,12	1	120,12	1,83	0,2060	
pH ²	5175,25	1	5175,25	78,80	< 0,0001	
C _b ²	3846,19	1	3846,19	58,56	< 0,0001	
C ₀ ²	4096,25	1	4096,25	62,37	< 0,0001	
Residual	656,76	10	65,68			
Lack of Fit	653,92	5	130,78	230,80	< 0,0001	significant
Pure Error	2,83	5	0,57			
Cor Total	27575,75	19				

% giderime ait Anova analizinde sistem modeline ait p değeri < 0,0001 olması nedeni ile geçerlidir ve sistemi tanımlayan model kuadratik model olarak belirlenmiştir. Önerilen bu modelin uyum eksikliği (Lack of fit) değeri sistem için anlamlıdır ve modele ait p değeri p<0,05 olarak bulunmuştur. Değişkenlere ait p değeri hesaplandığında p<0,05 olması nedeni ile pH, C_b, C₀, pH², C_b², C₀² sistem için tanımlı model değişkenleridir. Anova testinde tanımlı olmayan değişkenlerin indirgenmesinden sonra HCl ile ön işlem görmüş pomzanın *S. cerevisiae*'nin üreme ortamına eklenmesi ile elde edilen immobilize biyosorbent ile Remazol Sarı (RR) boyasının biyosorpsiyonunu pH, başlangıç boya ve biyosorbent konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak veren kuadratik model eşitliği gerçek değerler cinsinden aşağıda verilmiştir:

$$Y = -150,2 + 81,77 * pH + 97,62 * C_0 + 0,18468 * C_b - 18,12698 * pH^2 - 15,62698 * C_0^2 - 4,03E-004 * C_b^2$$

Çizelge 6.22’de kodlanmış ve gerçek değerler ile deneysel ve teorik elde edilen % giderim değerleri ve buna bağlı olarak hesaplanan % hata değerleri verilmiştir.

Çizelge 6.22. Kodlanmış ve gerçek değerler ile deneysel ve teorik elde edilen % giderim değerleri ve buna bağlı olarak hesaplanan % hata değerleri

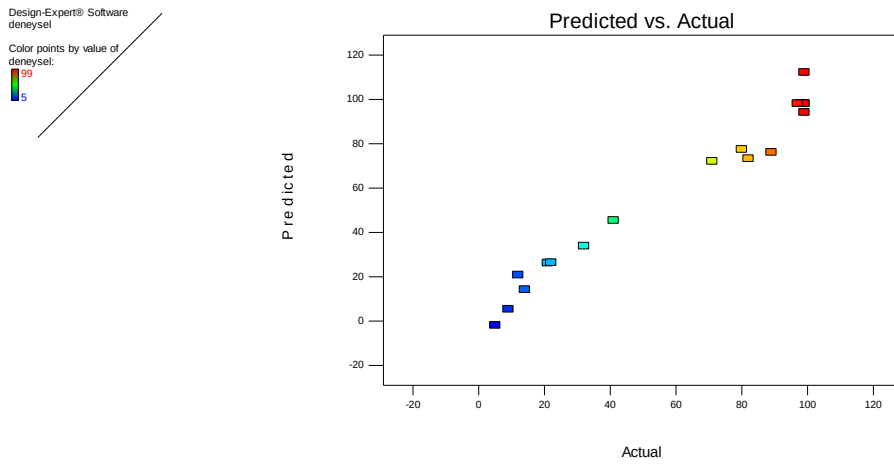
Run	Faktör 1 pH	Faktör 2 C _b g/L	Faktör 3 C ₀ ppm	Deneysel % giderim % giderim	Teorik % giderim % giderim	Hata %
1	4	3,5	600	12	2	5
2	3	2,5	400	98	87	0
3	2	3,5	600	41	56	0
4	3	4,23	400	89	74	0
5	4	1,5	200	32	18	1
6	4,73	2,5	400	14	13	0
7	4	1,5	600	5	6	0
8	3	2,5	400	99	87	0
9	2	3,5	200	99	97	0
10	3	2,5	400	98	87	0
11	3	0,77	400	22	7	2
12	2	1,5	600	21	17	0
13	3	2,5	400	97	87	0
14	4	3,5	200	71	57	0
15	1,27	2,5	400	82	80	0
16	3	2,5	53,54	99	87	0
17	2	1,5	200	80	72	0
18	3	2,5	746,41	9	8	0
19	3	2,5	400	99	87	0
20	3	2,5	400	98	87	0

Anova testi kullanılan model, cevap ve bağımsız değişkenler arasındaki gerçek ilişkiyi vermektedir. İyi bir model cevaptaki değişimin tümünü açıklar. Regresyon katsayısı bu kriter için önemli bir ölçüdür ve model tarafından açıklanan değişimin toplam değişime bölünmesi ile hesaplanır. R^2 1’e yaklaştıkça gözlenen ve tahmin edilen değerler arasındaki ilişki daha iyi olur. Bu çalışmada, model için regresyon katsayısı $R^2 = 0,98$ olarak belirlenmiştir. Ayarlanan regresyon katsayısı $R_{Adj}^2 = 0,95$ olarak bulunurken tahmini regresyon katsayısı 0,81 olarak bulunmuştur. İkisi arasındaki fark 0,2’den küçük olduğu için geçerlilik kriterini sağlamaktadır ve sistem için uygundur.

Uygunluk duyarlılığı (Adeq Precision) sinyalin gürültüye oranını belirtmektedir ve bu oranın 4’ten büyük olması modelin uygunluğunu göstermektedir. Elde edilen 19,912 değeri

sinyalin uygun olduğunu ve tasarım uzayını tanımlamak için kullanılabileceğini göstermektedir.

Anova analizinde, model tarafından teorik olarak hesaplanan değerlere karşı deneysel değerlerin ilişkisi Şekil 6.38’de sunulmuştur. Deneysel olarak elde edilen verilerle modelden hesaplanan değerlerin uyumlu olduğu görülmektedir.

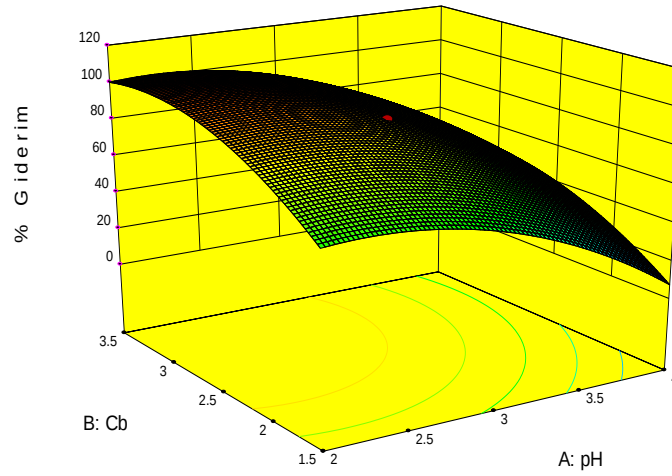


Şekil 6.38. Teorik olarak hesaplanan değerlere karşı deneysel değerlerin ilişkisi

Üç boyutlu model grafikleri

Design Expert 9.0 paket programı yardımıyla sistem için üç boyutlu grafikler elde edilmiştir. Bu grafikler bir tane bağımsız değişkeni sabit tutarak diğer iki bağımsız değişkenin birbirleri ile değişimini göstermektedir.

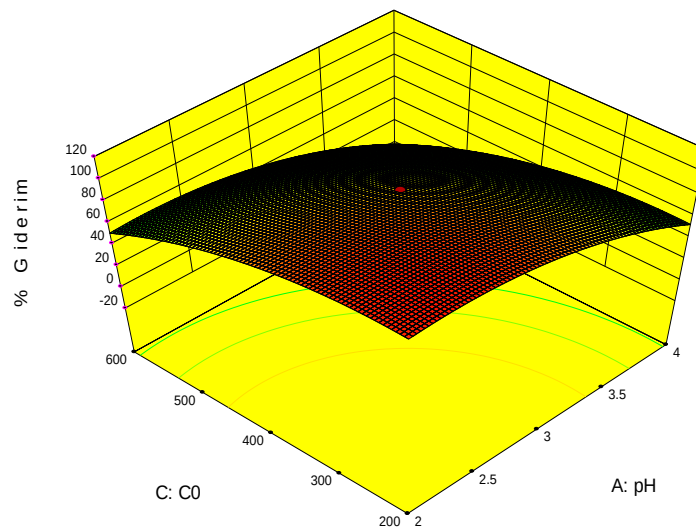
Design-Expert® Software
 Factor Coding: Actual
 % Giderim
 111.899
 2.76785
 X1 = A: pH
 X2 = B: Cb
 Actual Factor
 C: C0 = 400



Şekil 6.39. % giderim değerinin pH ve C_b 'nin fonksiyonu olarak üç boyutlu gösterimi

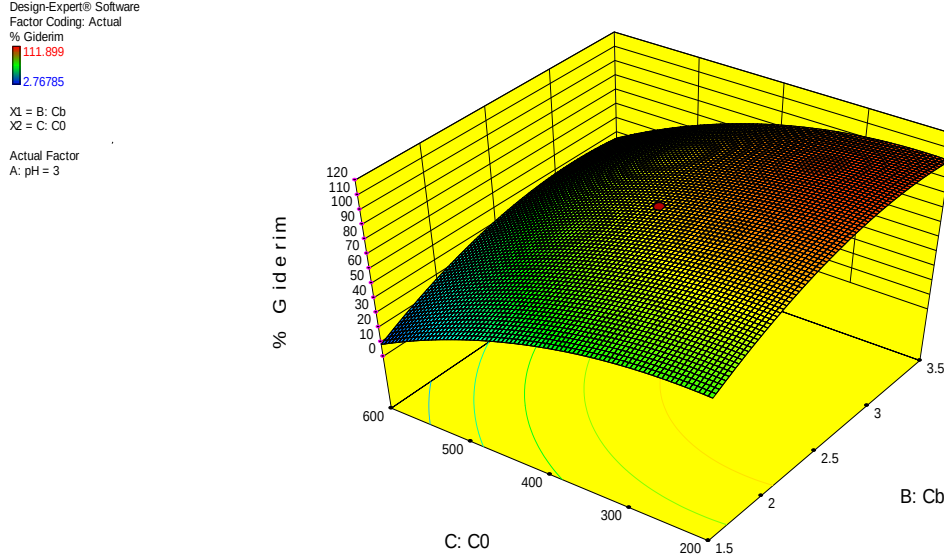
Şekil 6.39'da başlangıç boya konsatrasyonu sabitken pH ve başlangıç biyosorbent konsantrasyonunun % giderim değeri ile etkileşimi görülmektedir. Grafik incelendiğinde başlangıç biyosorbent konsantrasyonu 2,5 g/L ve pH 3 iken maksimum giderim değeri elde edilmektedir. pH değeri arttıkça % giderim düşme eğilimindeyken C_b değeri arttıkça elde edilen % giderim artmaktadır.

Design-Expert® Software
 Factor Coding: Actual
 % Giderim
 111.899
 2.76785
 X1 = A: pH
 X2 = C: C0
 Actual Factor
 B: Cb = 2.5



Şekil 6.40. % giderim değerinin pH ve C_0 'ın fonksiyonu olarak üç boyutlu gösterimi

Şekil 6.40'ta başlangıç biyosorbent konsantrasyonu sabitken pH ve başlangıç boya konsantrasyonunun % giderim değeri ile etkileşimi görülmektedir. pH 3 ve C_0 400 ppm değerinde iken maksimum giderim değeri elde edilmektedir. Başlangıç boya konsantrasyonu arttıkça % giderim değeri azalırken pH değeri arttıkça % giderim değeri azalmaktadır.

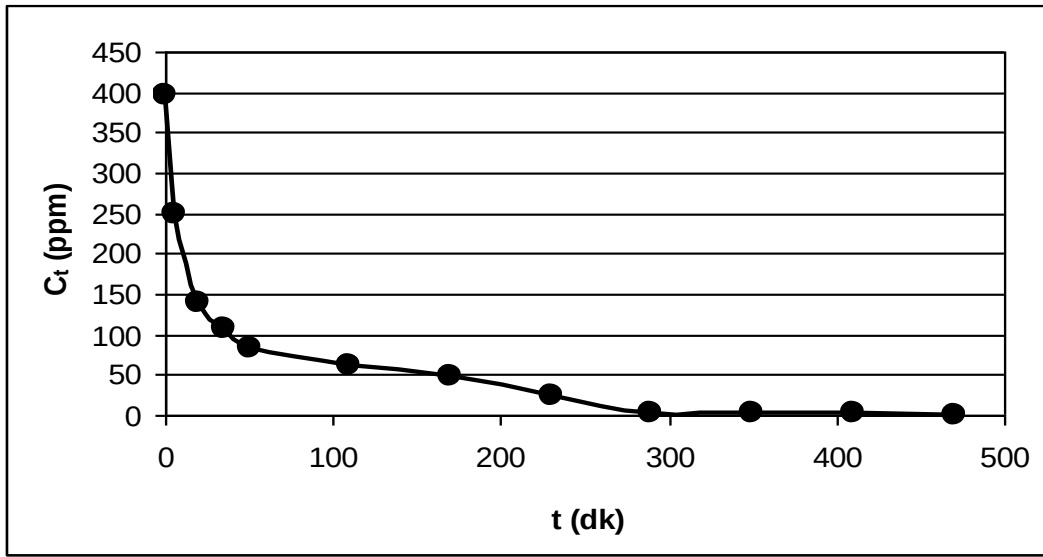


Şekil 6.41. % giderim değerinin C_b ve C_0 'ın fonksiyonu olarak üç boyutlu gösterimi

Şekil 6.41'de pH sabitken başlangıç biyosorbent konsantrasyonu ve başlangıç boya konsantrasyonunun % giderim değeri ile etkileşimi görülmektedir. C_b 2,5 g/L ve C_0 400 ppm değerinde iken maksimum giderim değeri elde edilmektedir. Grafik incelendiğinde başlangıç boya konsantrasyonu arttıkça % giderim değeri azalmakta başlangıç biyosorbent konsantrasyonu değeri arttıkça % giderim değeri artmaktadır.

Biyosorpsiyon sistemi için Design Expert 9.0 programı ile elde edilen detaylı program verileri EK-4' te sunulmuştur.

Yapılan model ve elde edilen sonuçlar Design Expert 9.0 paket programı ile maksimize edildiğinde Remazol Sarı (RR) boyasının giderimi için optimum çalışma değerleri C_0 = 400 ppm, C_b = 2,5 g/L, ve pH 3 olarak belirlenmiştir. Optimum çalışma koşullarında biyosorpsiyon deneyi gerçekleştirilerek elde edilen çözeltide kalan boya derişimi C_t (ppm) Şekil 6.42'de sunulmuştur.



Şekil 6.42. Optimum çalışma koşullarında çözeltide kalan boya derişiminin zamanla değişimi (pH=3; C_0 = 400 ppm; C_b = 2,5 g/L; $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$; Karıştırma hızı = 140 rpm)

Optimum çalışma değerlerinde gerçekleştirilen biyosorpsiyon çalışmasında % 99 boya giderimi ve 140 mg/g biyosorpsiyon kapasitesine ulaşılmıştır. % giderim ve q (mg/g) değerlerinin zamanla değişimi Ek-3 Şekil 3.31 ve Şekil 3.32’de sunulmuştur.

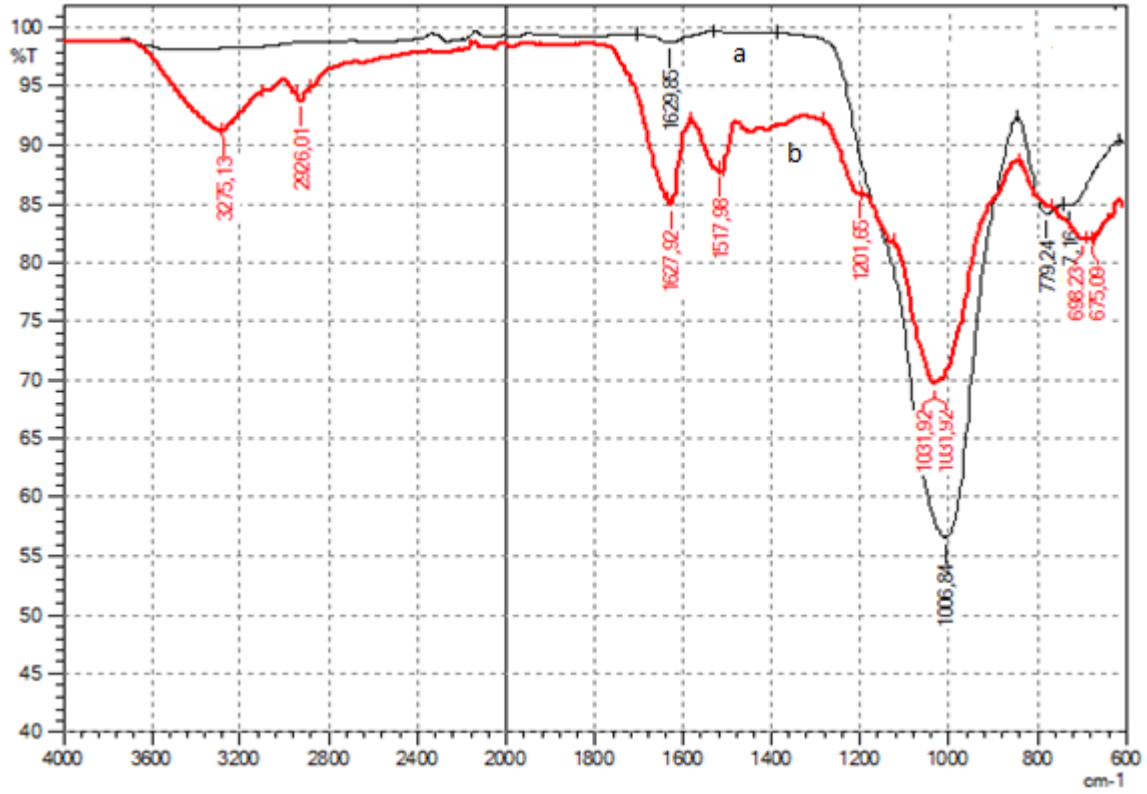
6.15.4. Karakterizasyon alışmaları

FTIR analizi

HCl ile ön işlem görmüş pomzanın üreme ortamına eklenmesi ile elde edilen immobilize biyosorbent ile Remazol Sarı (RR) biyosorpsiyonunda biyosorbentin biyosorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR analizi 600-4000 cm^{-1} dalga boyu arasında yapılarak gerçekleşen biyosorbent-boyarmadde fonksiyonel grup etkileşimi Şekil 6.43’te incelenmiştir.

FTIR pikleri incelendiğinde biyosorpsiyon öncesi immobilize biyosorbentte gözlenmeyen pikler biyosorbente boya molekülünün bağlanması sonucu biyosorpsiyon sonrası 3275 cm^{-1} ’ de N-H gerilme bandı, 2926 cm^{-1} ’ de C-H gerilme bandı, 1517 cm^{-1} ’ de N=O gerilme bandı ve 1201 cm^{-1} ’ de C-O gerilme bandı olmak üzere yeni pikler gözlenmiştir. 1629 cm^{-1} ’ de C=C gerilme bandı 1627 cm^{-1} ’ e kaymıştır. 1006 cm^{-1} ’ deki C-O gerilme bandı ise 1031 cm^{-1} ’ e kaymıştır. Elde edilen FTIR pikleri incelendiğinde gözlenen bazı yeni

piklerin oluşması ya da mevcut piklerin kayması immobilize biyosorbentin Remazol Sarı (RR) boya moleküllerini tuttuğunu ve buna bağlı olarak da bazı yapısal değişikliklerin oluştuğunu göstermektedir.



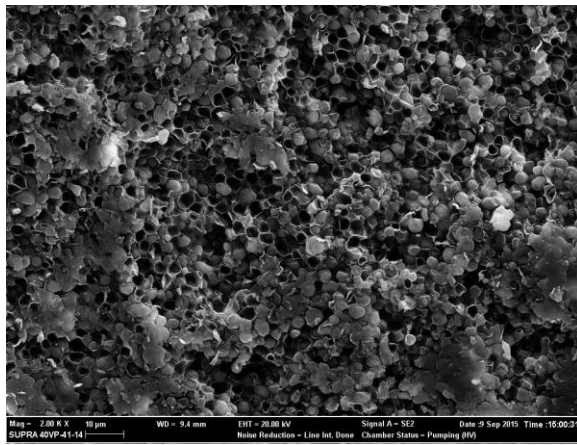
Şekil 6.43. HCl ile işlem görmüş pomzanın üreme ortamına eklenmesi ile immobilize edilmiş biyosorbentin immobilizasyon öncesi ve sonrası FTIR pikleri (a- biyosorpsiyon öncesi b- biyosorpsiyon sonrası)

Çizelge 6.23. İmmobilize biyosorbent FTIR spektrumunda gözlenen pikler

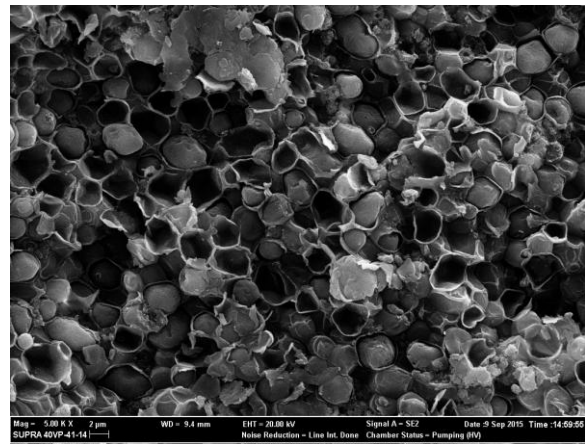
Dalga Boyu (cm ⁻¹)	Gruplar
3275 cm ⁻¹	N-H gerilme bandı
2926 cm ⁻¹	C-H gerilme bandı
1629 cm ⁻¹ 'den 1627 cm ⁻¹ ye kaymıştır.	C=C gerilme bandı
1517 cm ⁻¹	N=O gerilme bandı
1201 cm ⁻¹	C-O gerilme bandı
1006 cm ⁻¹ 'den 1031 cm ⁻¹ ye kaymıştır.	C-O gerilme bandı

SEM analizi

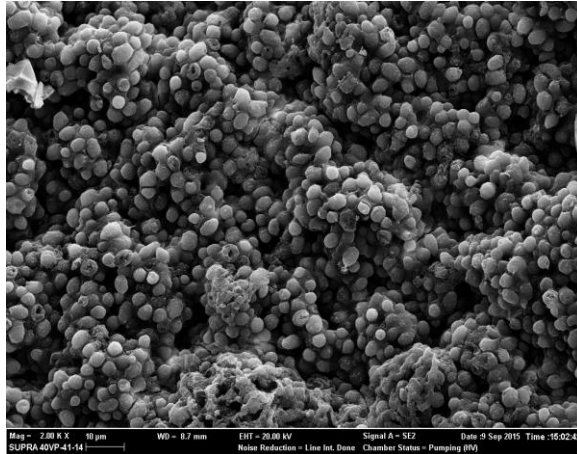
HCl ile ön işlem görmüş pomzanın üreme ortamına eklenmesi ile elde edilen immobilize biyosorbent ile Remazol Sarı (RR) biyosorpsiyonunda biyosorbentin biyosorpsiyon öncesi ve sonrası SEM fotoğrafları Resim 6.4'de verilerek biyosorbentin morfolojik değişimi incelenmiştir.



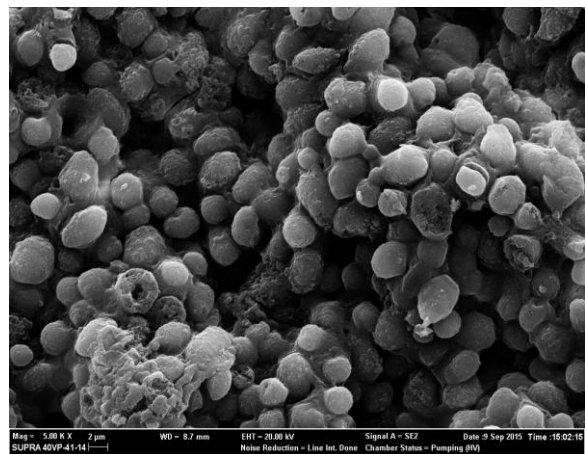
(a)



(b)



(c)



(d)

Resim 6.4. HCl ile ön işlem görmüş pomzanın üreme ortamına eklenmesi ile elde edilen immobilize biyosorbentin biyosorpsiyon öncesi SEM görüntüleri (a) x2000, (b) x5000 biyosorpsiyon sonrası SEM görüntüleri (c) x2000 (d) x5000

Resim 6.4 incelendiğinde HCl ile ön işlem görmüş pomzanın üreme ortamına eklenmesi ile elde edilen immobilize biyosorbentin biyosorpsiyon için oldukça elverişli bir gözenek yapısına sahip olduğu görülmektedir. Biyosorpsiyon sonrası görüntülerde ise Remazol Sarı

(RR) boyası çok başarılı bir şekilde gözeneklere tutunarak biyosorpsiyon mekanizması gerçekleşmiş ve oldukça yüksek boya giderim değerine ulaşılmıştır.

7. SONUÇ ve ÖNERİLER

Yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen % giderim ve biyosorpsiyon kapasite değeri Çizelge 7.1’de özetlenmiştir.

Çizelge 7.1. Deneysel olarak elde edilen sonuçlar tablosu

	% giderim	q (mg/g)
Ölü <i>S. cerevisiae</i> ile biyosorpsiyon	88	163
İmmobilize Biyosorbentler ile Biyosorpsiyon		
Silika jele İmmobilize <i>S. cerevisiae</i>	51	50
Pomza		
Su ile ön işlem görmüş pomza	44	43
HCl ile ön işlem görmüş pomza	41	40
NaOH ile ön işlem görmüş pomza	37	36
Dehidratasyon ile İmmobilizasyon	49	48
Sprey Yöntemi ile İmmobilizasyon	Canlı Hücre	54
	Ölü Hücre	76
Ön işlem görmemiş pomzanın üreme ortamına eklenmesi ile elde edilen immobilize biyosorbent	84	75
Su ile ön işlem görmüş pomzanın üreme ortamına eklenmesi ile elde edilen immobilize biyosorbent	90	86
HCl ile ön işlem görmüş pomzanın üreme ortamına eklenmesi ile elde edilen immobilize biyosorbent	99	140
NaOH ile ön işlem görmüş pomzanın üreme ortamına eklenmesi ile elde edilen immobilize biyosorbent	52	52

Son yıllarda yapılan bilimsel çalışma ve araştırmalar su kaynaklarının kirlenmesinin önlenmesi ve mevcut su kirliliği yükünün azaltılması konusuna odaklanmakla birlikte tekstil atık suları bu anlamda önem verilip değerlendirilmeye alınması gereken en önemli

su kirlilik kaynağıdır. Fiziksel ve kimyasal atık su arıtım tekniklerinin her boyaya uygulanamıyor olması nedeni ile bu yöntemlere alternatif olarak biyolojik atıksu arıtım yöntemleri önem kazanmakta ve birçok çalışmaya konu olmaktadır.

Yapılan çalışmanın ilk kısmında Remazol Sarı (RR) boyası giderimi ilk kez kesikli sistemde ölü formdaki *S. cerevisiae* ile incelenmiştir. Literatürde genellikle mikroorganizma oda sıcaklığında kurumaya bırakılarak ölü forma getirilirken bu çalışmada mikroorganizmanın 121 °C’de ısıtılma işlemiyle ölü forma getirilmesi nedeni ile literatürden farklıdır. Ölü forma getirilen *S. cerevisiae* ile kesikli sistemde Remazol Sarı (RR) boyasının giderimi incelenerek şu sonuçlar elde edilmiştir:

Çalışmanın başlangıcında Remazol Sarı (RR) tekstil boyasının *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyonunda çalışma dalga boyu 416 nm ve denge süresi 5 saat olarak belirlenmiştir. En uygun ortam şartlarının belirlenmesi için pH 1-7, biyosorbent derişimi 0,5-3 g/L, başlangıç Remazol Sarı (RR) konsantrasyonu 50-500 ppm, sıcaklık 25-55 °C değerlerinde biyosorpsiyon deneyleri gerçekleştirilerek çalışma değerleri pH 2, başlangıç boya konsantrasyonu 400 ppm, biyosorbent derişimi 2 g/L, ve 25 °C sıcaklık seçilerek maksimum % 88 giderim ve 163 mg/g biyosorpsiyon kapasitesi değerlerine ulaşılmıştır.

Deneysel verilerin elde edilip yorumlanmasında önemli bir basamak olan ölçüm sonuçlarının değerlendirilmesi başlığı altında biyosorpsiyon prosesi için ilk kez tekrarlanabilirlik, tekrar üretilebilirlik olmak üzere kesinlik çalışması yapılmış ve % 1,23 RSD’ye ulaşılmıştır. % 95 güven aralığında ölçüm sonucunun güven sınırı araştırılmış ve alt limit 47,34 ppm, üst limit 48,18 ppm olarak belirlenmiştir. UV-Vis spektrofotometre için LOD değeri 0,66 ppm olarak bulunurken LOQ değeri 2,19 ppm olarak bulunmuştur.

İzoterm model çalışmaları kapsamında Remazol Sarı (RR) tekstil boyasının kesikli sistemde biyosorpsiyonunun Langmuir modeli ile biyosorpsiyon kinetiğinin ise yalancı ikinci derece kinetik model ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. Partikül içi difüzyon modeli ise Remazol Sarı (RR) için mikroorganizma tarafından biyosorpsiyon prosesinin iki kademedede gerçekleştiğini göstermiştir.

İzoterm model çalışmaları sonucunda izoterm verileri kullanılarak gerekli mikroorganizma konsantrasyon değeri 1,5 g/L olarak belirlenmiştir. Daha önce yapılmış deneysel başlangıç

mikroorganizma konsantrasyonu belirleme çalışmalarında ise bu değer 2 g/L olarak belirlenmişti. Buna bağlı olarak başlangıçta seçilen deneysel mikroorganizma konsantrasyonu ile ulaşılan teorik mikroorganizma konsantrasyonu oldukça uyumludur.

Sisteme ait termodinamik değerler $\Delta H=25,3$ kJ/mol ve $\Delta S=52$ J/molK olarak bulunmuştur. Biyosorpsiyon endotermik kimyasal yapıdadır. Elde edilen negatif ΔG değerleri ise biyosorpsiyonun kendiliğinden (spontaneous) gerçekleşen bir proses olduğunu göstermektedir.

Biyosorbente yapılan ön işlemin biyosorpsiyona olan etkisini incelemek üzere *S. cerevisiae*'ya EtOH ve NaCl ile ön işlem yapılmıştır. Elde edilen deneysel sonuçlar değerlendirildiğinde ön işlemin biyosorpsiyon kapasitesi ve % giderim değeri üzerinde olumlu bir etkisi gözlenmemiştir.

Yapılan desorpsiyon çalışmaları sonucunda 0,5 M NaOH ile desorpsiyon için verim % 36,5 iken pH değeri 8'e ayarlı su ile desorpsiyon verimi % 1,5 olarak bulunmuştur. Elde edilen düşük desorpsiyon değerleri biyosorpsiyonun kimyasal yapıda olduğu sonucu ile uyumludur.

Çalışmanın ikinci kısmında immobilizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

İlk immobilizasyon matrisi olarak sentezlenen silika jel kullanılmıştır. Literatürde genellikle immobilizasyon işlemi için ticari silika jeller kullanılırken bu çalışmada immobilizasyon *S. cerevisiae*'nın sentez aşamasında silika jele eklenmesi ile gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen silika jelin gözenek çapı ve hacmi N_2 adsorpsiyon verilerinden yararlanarak elde edildiğinde mikrogözenekli bir silika jel elde edildiği belirlenmiştir. Silika jele *S. cerevisiae* 'nın sentez aşamasında ortama eklenmesi ile elde edilen immobilize biyosorbent ile % 51 giderim ve 50 mg/g biyosorpsiyon kapasitesine ulaşılmıştır.

İkinci immobilizasyon matrisi olarak pomza taşı kullanılmıştır. Pomza taşına dehidratasyon, sprey ve üreme ortamına ekleme gibi farklı immobilizasyon yöntemleri uygulanmıştır. Literatürde dehidratasyon ile immobilizasyon standart bir yöntemdir ancak

sprey ve üreme ortamına ekleme gibi farklı yöntemler ilk kez pomza ve *S. cerevisiae* için denenmiştir. Ayrıca pomzaya yüzey modifikasyonu için çeşitli ön işlemler yapılarak (su, HCl ve NaOH ile) immobilizasyon işlemi gerçekleştirilip biyosorpsiyon çalışmaları yapılmıştır.

S. cerevisiae pomzaya dehidratasyon yöntemi ile immobilize edildiğinde % 49 giderim ve 48 mg/g biyosorpsiyon kapasitesine ulaşılmıştır.

Sprey yöntemi ile yapılan immobilizasyon işleminde canlı ve ölü mikroorganizma kullanılması sonucunda canlı mikroorganizma spreyleneceği durumunda % 54 giderim ve 53 mg/g biyosorpsiyon kapasitesine ulaşılırken ölü mikroorganizma spreyleneceği durumunda % 76 giderim ve 75 mg/g biyosorpsiyon kapasitesine ulaşılmıştır.

Su ile ön işlem görmüş pomza ile % 44 giderim ve 43 mg/g biyosorpsiyon kapasitesine ulaşılmıştır. HCl ile ön işlem görmüş pomza ile % 41 giderim ve 40 mg/g biyosorpsiyon kapasitesine ulaşılmıştır. NaOH ile ön işlem görmüş pomza ile % 37 giderim ve 36 mg/g biyosorpsiyon kapasitesine ulaşılmıştır.

Ön işlem görmemiş pomzanın üreme ortamına eklenmesi ile elde edilen immobilize biyosorbent ile % 84 giderim ve 75 mg/g biyosorpsiyon kapasitesine ulaşılmıştır. Su ile ön işlem görmüş pomzanın üreme ortamına eklenmesi ile elde edilen immobilize biyosorbent ile % 90 giderim 86 mg/g biyosorpsiyon kapasitesine ulaşılmıştır. HCl ile ön işlem görmüş pomzanın üreme ortamına eklenmesi ile elde edilen immobilize biyosorbent ile % 99 giderim 98 mg/g biyosorpsiyon kapasitesine ulaşılmıştır. NaOH ile ön işlem görmüş pomzanın üreme ortamına eklenmesi ile elde edilen immobilize biyosorbent ile % 52 giderim 52 mg/g biyosorpsiyon kapasitesine ulaşılmıştır.

Elde edilen bu sonuçlar değerlendirildiğinde pomza doğrudan biyosorpsiyon deneylerinde kullanıldığında elde edilen % giderim değeri % 40 civarında iken *S. cerevisiae*'nin pomzaya immobilizasyonu ile bu değer % 99'a ulaşmıştır. Yani mikroorganizmanın gözenekli yapısı başarılı bir immobilizasyon işlemi ile birlikte pomzanın boya giderimindeki etkinliğini arttırmış ve elde edilen % giderim değeri maksimuma ulaşmıştır.

Pomzaya yapılan üç farklı immobilizasyon yöntemi ile elde edilen boya giderim değerleri karşılaştırıldığında en yüksek giderim değerine pomzanın *S. cerevisiae*'nin üreme ortamına eklenmesi ile elde edilen immobilize biyosorbent ile ulaşılmıştır. Bu yöntemde diğer yöntemlerden farklı olarak *S. cerevisiae*'nin üremesi esnasında pomza ortamda bulunduğu için canlı formdaki *S. cerevisiae* pomzanın gözeneklerine tutunup iç kısımlarına rahatça difüzlenerak burada üremeye devam etmiş ve başarılı bir immobilizasyon işlemi gerçekleşmiştir.

En yüksek % giderim değerine ulaşılan HCl ile ön işlem görmüş pomzanın üreme ortamına eklenmesi ile elde edilen immobilize biyosorbent 0,5 M NaOH ve pH değeri 8'e ayarlı su ile desorpsiyon çalışmalarında kullanıldığında desorpsiyon verimi 0,5 M NaOH ile % 21 ve pH değeri 8'e ayarlı su ile % 1,5 bulunmuştur.

Remazol Sarı (RR) boya giderim çalışmasına pH, başlangıç biyosorbent konsantrasyonu ve başlangıç boya konsantrasyonunun etkisi Box-Wilson deneysel tasarım yöntemine göre incelenerek Design Expert 9.0 programında yapılan Anova analizine göre, her üç değişkeninde, boyarmadde ve giderimi üzerinde istatistiksel açıdan etkili olduğu görülmüştür. Sistemi tanımlayan model quadratik model olarak belirlenip modelin uyum eksikliği (Lack of fit) değeri sistem için anlamlıdır. Model için regresyon katsayısı $R^2 = 0,98$ olarak belirlenmiştir. Ayarlanan regresyon katsayısı $R_{Adj}^2 = 0,95$ olarak bulunurken tahmini regresyon katsayısı 0,81 olarak bulunmuştur. Program tarafından optimum çalışma değerleri $C_0=400$ ppm, $C_b=2,5$ g/L ve pH 3 olarak belirlenmiştir. Bu şartlarda yapılan biyosorpsiyon deneyi ile % 99 giderim ve 140 mg/g biyosorpsiyon kapasitesine ulaşılmıştır.

Sonuç olarak kesikli sistemde ısıtma işlemi ölü forma getirilmiş *S. Cerevisiae* ile % 88 Remazol Sarı (RR) giderim değerine ulaşılırken HCl ile ön işlemlenmiş pomzanın *S. Cerevisiae*'nin üreme ortamına eklenmesi ile elde edilen immobilize biyosorbent ile % 99 Remazol Sarı (RR) giderim değerine ve 140 mg/g biyosorpsiyon kapasitesine ulaşılmıştır. Immobilizasyon işleminde bir destek maddesine tutturulan mikroorganizma ile daha fazla gözenekli yapı elde edilerek daha yüksek giderim değerine ulaşılmıştır.

Bu çalışmada kullanılan *S. cerevisiae* ısıt yöntemiyle ölü forma dönüştürülürken tüm yüzey özellikleri değişmiştir. Aynı çalışma farklı formdaki *S. cerevisiae* ile yürütülerek sonuçlar incelenebilir.

Bu çalışmada sentezlenip immobilizasyon destek matrisi olarak kullanılan silika jelin gözenek boyutuna bağlı olarak immobilizasyon işlemi tam gerçekleşmemiş ve yapılan biyosorpsiyon deneylerinde düşük boya giderim değerine ulaşılmıştır. Sentezlenen silika jelle yüzey modifikasyonu yapılarak ya da farklı silika jel sentez metotları uygulanarak sonuçlar incelenebilir.

Bu çalışmada immobilizasyon için ikinci destek matrisi olarak seçilen pomzanın HCl ile ön işlem sonrası üreme ortamına eklenmesi ile kesikli sistemde oldukça yüksek bir giderim değerine ulaşılmıştır. Kesikli sistemde başarılı olmuş bu immobilize biyosorbent ile sürekli sistem çalışmaları gerçekleştirilebilir.

KAYNAKLAR

1. Kocaer, O., Alkan, U. (2002). Tekstil Boyar Maddesi İçeren Atık Suların Arıtımı. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 7 (1), 47-55.
2. Dalkılınç, M. (2015). *Düşük Maliyetli Biyosorbent ile Sabit Yataklı Kolonda Reaktif Mavi 21 ve Reaktif Kırmızı 250 Boyar Maddelerinin Giderimi ve Atılım Eğrilerinin Modellenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, 1-2.
3. Temelli, M. (2005). *Tutuklanmış Scenedesmus ouadricauda İle Remazol Brilliant Blue-R Ve Orange 16 Tekstil Boyar Maddelerin Giderimi*, Yüksek Lisans Tezi, Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırıkkale, 1-2.
4. Bahadır, E.B., Pagano, E.M. (2013). Türkiye’de Endüstriyel Atıksularda Toksisite İzleme Yönteminin Atıksu Parametreleri ile İstatistiksel İlişkilendirilmesi, *Niğde Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 2(2), 1-8.
5. Tübitak. (2013). Boyar madde içere atıksı arıtma tesislerinin işletilmesine yönelik el kitabı 109G083. Ankara:Tübitak, 1-2.
6. Vijayaraghavan, J., Basha, S.J., Jegan, J. (2013). A Review on Efficacious Methods to Decolorize Reactive Dye. *Journal of Urban and Environmental Engineering*, 7(1), 30-47.
7. Boustanabadimaralank, N. (2014). *Bacillus thuringiensis İle Çeşitli Boyaların Renk Giderimlerinin Araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 6-7.
8. Bahar, N. (2011). *Şeker Pancarı Küspesi Modifiye Ürünleriyle Sulu Ortamlardan Bazık Boyar Maddelerin Giderilmesi*, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Elazığ, 12-14.
9. Gedikli, S., Ünal, A., Çabuk, A., Kolankaya, N. (2009). Trameters Versicolor Biyokütlesi ile Reaktif Red 198 Boyarmaddesinin Biyosorpsiyonu. *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 22(2), 247-264.
10. Gerdan, G. (2006). *Bazı Dikloro-s-Triazin Reaktif Boyarmaddelerinin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması*, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 14-15.
11. Malkoç, R. (2008). *Reaktif Tekstil Boya Çözeltilerinin Elektrokoagülasyon Yöntemi ile Arıtımının İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Sivas, 23-24.
12. Çed Rehberi-Tekstil Fabrikaları. (2009). Ankara: T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı, 18-19.

13. Kapdan, I., Kargı, F. (2000). Atıksulardan Tekstil Boyar Maddelerinin Adsorpsiyonlu Biyolojik Arıtım ile Giderimi. *Turkish Journal of Engineering and Environment Science*, 24, 161-169.
14. Tekstil Sanayi için MET kılavuzu TR-2008-IB-EN-03. (2012). Entegre Kirlilik Önleme ve Kontrol, Ankara: T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 10-11.
15. Upadhye, V.B., Joshi, S.S. (2012). Advances in waste water tretament – A review. *International Journal of Chemical Sciences and Applications*, 3(2), 264-268.
16. Hai, F. I., Yamamoto, K., Fukushi, K. (2007). Hybrid Treatment Systems for Dye Wastewater. *Faculty of Science*, 37 (4), 315-377.
17. Kayacan, S. (2007). *Kömür ve Koklarla Sulu Çözeltilerden Boyar maddelerin Uzaklaştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 14-18.
18. Safa Y, Bhatti, H. N. (2010). Factors affecting biosorption of direct dyes from aqueous solution; A review. *Asian Journal of Chemical Education*, 22(9), 6625-6639.
19. Boduroğlu, G. (2015). *Atıksulardan Remazol Blue BB gideriminde Gonium sp. Kullanımı*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 30-31.
20. Gülşah, M. (2010). *Maya Türü Hücrelerdeki Metal Biyobirikimi ile Lipaz Aktivitesinin Karşılaştırmalı İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas, 26-27.
21. Alp, T. (2007). *Ağır Metal İçeren Atık Sularda Çeşitli Türdeki Maya ve Küf Mantarı Hücrelerinin Büyüme Kinetiğinin ve Hücrelerdeki Metal Biyobirikimi ile Biyosorpsiyonunun Karşılaştırmalı İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas, 26-27.
22. Onbaşılı, D., Aslım, B., Çelik, G.Y. (2011). Investigation of Metabolite Productions and Degradation of Hazardous Organic Pollutants by Pseudomonas spp.. *Journal of Applied Biological Sciences*, 5(2), 9-14.
23. Hamutoğlu R, Dinçsoy A. B. , Cansaran-Duman, D., Aras, S. (2012). Biyosorpsiyon, adsorpsiyon ve fitoremediasyon yöntemleri ve uygulamaları. *Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi*, 69(4), 235-53.
24. Park, D., Yun, YS. (2010). The Past, Present, and Future Trends of Biosorption. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 15, 86-102.
25. Wang, J., Chen, C. (2006). Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: A review. *Biotechnology Advances*, 24, 427–451.
26. A. Shoaib, A., Aslam, N., Aslam, N. (2013). Trichoderma Harzianum: Adsorption, Desorption, Isotherm and FTIR Studies. *The Journal of Animal & Plant Sciences*, 23(5), 1460-1465.

27. Kaushik, P., Malik, A. (2009). Fungal dye decolourization: Recent advances and future potential. *Environment International*, 35, 127–141.
28. Yan, G., Viraraghavan, T. (2000). Effect of pretreatment on the bioadsorption of heavy metals on *Mucor rouxi*. *WaterSA*, 26, 119-123.
29. Kapoor, A., Viraraghavan, T. (1998). Biosorption of heavy metals on *Aspergillus niger*: Effect of pretreatment. *Bioresource Technology*, 63, 109-113.
30. Zeroual Y., Kim B.S., Kim C.S., Blaghen M., Lee, K.M. (2006). Biosorption of water-soluble dyes on magnetically modified *Saccharomyces cerevisiae* subsp. *uvarum* cells. *Applied Biochemical Biotechnology*, 134(1), 51-60.
31. Mehdi V., Marjan A., Marjan Z., Bitajafari Y. (2011). *Application of the Freundlich , Langmuir, Temkin and Harkins-Jura Adsorption Isotherms for Some Amino Acids and Amino Acids Complexation with Manganese Ion(II) on Carbon Nanotube*, Paper presented at the International Conference on Nanotechnology and Biosensors, Singapore.
32. Venckatesh, R. (2010). Kinetics and Equilibrium Studies of Adsorption of Direct Red-28 Onto *Punica Granatum* Carbon. *International Journal of Engineering Science and Technology*, 2(6), 2040-2050.
33. Bülbül, Y. (2005). *Kireç koagülasyon yöntemi kullanılarak elde edilen proses sularının hazırlanması sonucu ortaya çıkan atık çamurun bazı boyar maddelerin adsorpsiyonunda kullanılması*, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 34-38.
34. Hameed, B.H., Mahmoud, D.K., Ahmad, A.L. (2008). Equilibrium modeling and kinetic studies on the adsorption of basic dye by a low-cost adsorbent: Coconut (*Cocos nucifera*) bunch waste. *Journal of Hazardous Materials*, 158, 65–72.
35. Baran, E. (2012). *Tekli Ve İkili Sistemde Zeolit Yüzeyine Malachite Green ve Rhodamine B'nin Adsorpsiyonunun Araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Gaziantep, 17-19.
36. Kafalı, H. (2008). *Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) Kolon Sonrası Türevlendirme İle 7 Adet Sulfonamid Tesisinin Metot Validasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, 33-41.
37. Gençaslan, A. (2007). *Susuz Borakstan Sodyum Borhidrür Üretimi*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 43-44.
38. Dündar, A. (2011). *Farklı Sıcaklık ve Sürelerde Pişirilen Köftelerde Heterosiklik Aromatik Aminlerin Oluşumunun Sınırlandırılmasında Optimum Tuz, Askorbik Asit ve Yağ Kullanım Seviyelerinin Yanıt Yüzey Yöntemi ile Belirlenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 25-27.

39. Tosun, A. (2005). *Yapay Melastan Fermentasyon Yoluyla Etanol Fermentasyon Ortamına Eklenen Maddelerin Etkisi*, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 54-58.
40. Koç, B., Kaymak-Ertekin, F. (2010). Yanıt Yüzey Yöntemi ve Gıda İşleme Uygulamaları, *Gıda*, 35(1), 63-70.
41. Çetin, E. T. (1983). *Endüstriyel mikrobiyoloji* (İkinci Baskı). İstanbul: İstanbul Tıp Fakültesi Vakfı- Bayda Yayını, 45-160. Çetin, E. T. (1983). *Endüstriyel mikrobiyoloji* (İkinci Baskı). İstanbul: İstanbul Tıp Fakültesi Vakfı- Bayda Yayını, 45-160.
42. Bakır, M. (2006). *Kalsiyum Alginatta İmmobilize Edilen Termofil Phormidium sp. İle Boya Giderimi*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 14-15.
43. Gönen, F. (2006). *Atıksulardaki Tekstil Boyarmaddeleri ve Metal İyonlarının Tekli ve İkili Karışımlarının Serbest ve Tutuklanmış Mikroorganizma Sistemleri ile Biyogideriminin Kesikli ve Sürekli Sistemlerde İncelenmesi*, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 45-47.
44. Telefoncu, A., (1997). Enzimoloji Lisans Üstü Yaz Okulu Notları. Ege Üniversitesi İzmir.
45. Ardağ, H. (2010). *Serbest ve İmmobilize Beyaz Çürükçül Funguslar ile Fluoren'in Biyodegradasyonu*, Doktora Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli, 45-48.
46. Karaca, N. (2006). *Poli (N,N- Dimetilakrilamit-ko-Akrilamit) ve Poli(N-İzopropilakrilamit-ko-Akrilamit)/κ-Karragenan Polimerleri Kullanılarak Lipaz Enziminin İmmobilizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 29-30.
47. Scott, R.P.W. (1993). Silica gel and bonded phases. *John Wiley & Sons*, England.
48. Güneş, V. (2007). *Teta bağlı silika jel ile bazı eser elementlerin zenginleştirilme şartlarının araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 45-48.
49. Dorcheh, A., S., Abbasi, M., H. (2008). Silica Aerogel; Synthesis, Properties and Characterization. *Journal of Materials Processing Technology*, 199: 10-26.
50. Tang, Q., Wang, T. (2005). Preparation of Silica Aerogel from Rice Hull Ash by Supercritical Carbon Dioxide Drying. *Journal of Supercritical Fluids*, 35, 91-94.
51. Yılmaz, Y. (2013). *Farklı Başlangıç Maddeleri Kullanılarak Sol-Jel Yöntemiyle Monolitik Silika Aerojel ve Silika Aerojel Sentezi ve Karakterizasyonu*, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 11-13.

52. Motohiro, U., Makishima, A. (1994). Preparation and Properties of Porous Materials for Biotechnology by the Sol-Gel Proces. *Bulletin of the Institute for Chemical Research*, Kyoto University, 72(2), 266-71.
53. Özkan, Ş.G., Tuncer, G. (2001, 18-19 Ekim). *Pomza Madencilğine Genel Bir Bakış*. 4.Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumunda sunuldu, İzmir.
54. Bahramifar, N., Tavasolli, M., Younesi, H. (2015). Removal of eosin Y and eosin B dyes from polluted water through biosorption using *Saccharomyces cerevisiae*: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Applied Research in Water and Wastewater*, 2(1), 108-114.
55. Balarak, D., Pirdadeh, F., Mahdavi, Y. (2015). Biosorption of Acid Red 88 dyes using dried *Lemna minor* biomass. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 01(02): 81-90
56. Diouri, K., Kherbeche, A., Chaqroune, A. (2015). Kinetics of Congo red Dye Adsorption onto Marble Powder Sorbents. *International Journal for Innovative Research in Science and Technology*, 4(2), 2319-2347.
57. Zazouli, M.A., Moradi, E. (2015). Acid Red18 Dye using Sargassum Glaucescens Biomass from Aqueous Solution. *Iranian Journal of Health Sciences*, 3(2), 7-13.
58. Kumari, K., Abraham, T. E. (2007). Biosorption of anionic textile dyes by nonviable biomass of fungi and yeast. *Bioresource Technology*, 98, 1704–1710.
59. Farah, J. Y., El-Gendy, N. (2013). Performance, kinetics and equilibrium in biosorption of anionic dye Acid Red 14 by the waste biomass of *Saccharomyces cerevisiae* as a low-cost biosorbent. *Turkish Journal of Engineering and Environment Science*, 37, 146-161.
60. Halipçi, H. N., Korhan, H., Dıǵrak, M., Kertmen, M. (2012). *Saccharomyces cerevisiae* Biyokütlesi İle Remazol Turkuaz Blue Boyar Maddesinin Biyosorpsiyonu. *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Doğa Bilimleri Dergisi*, 15(3), 30-35.
61. Briller, ES., Aytar, P., Gedikli, S., Çabuk, A. (2012). Removal of some reactive dyes by untreated and pretreated *Saccharomyces cerevisiae* an alcohol fermentation waste. *Journal of Scientific & Industrial Research*, 71(9), 632-639.
62. Asiagwu, A.K. (2012), Sorption Model for the Removal of M_Anisidine Dye From Aqueous Solution Using Beaker's Yeast. *International Journal of Research and Reviews in Applied Sciences*, 13(2), 617-625.
63. Akar, S. T., Görgülü, A., Kaynak, Z., Anılan, B., Akar, T. (2009). Biosorption of Reactive Blue 49 dye under batch and continuous mode using a mixed biosorbent of macro-fungus *Agaricus bisporus* and *Thuja orientalis* cones. *Chemical Engineering Journal*, 148(1), 26-34.

64. Ramalakshmi, S., Muthuchelian, K., Swaminathan, K. (2011). Kinetic and equilibrium studies on biosorption of reactive orange 107 dye from aqueous solution by native and treated fungus *Alternaria Raphani*. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 3(6), 337-347.
65. Kim, T.Y., Min, B.J., Choi, S.Y., Park, S.S., Cho, S.Y., Kim, S.J. (2008, October). *Separation Characteristics of Reactive Orange Dye from Aqueous Solution Using Biosorbent*. Paper presented at the Proceedings of the World Congress on Engineering and Computer Science, San Francisco, USA.
66. Charumathi D., Nilanjana D. (2010). Biotechnological Approach to Assess the Performance of Dried Biomass of *Candida Tropicalis* for Removal of Basic Violet 3 from Aqueous Solutions. *International Journal of Research and Reviews in Applied Sciences*, 1(2), 140-147.
67. Zeng, D., Wang, Y.L. (2013). Biosorption of C. I. Reactive Red 2 from Aqueous Solution by *Saccharomyces cerevisiae*. *Advanced Materials Research*, 739, 327-331.
68. Preeti, R., Kaushik, R.A., Kaushik, C.P. (2015). Exploring Biosorption potential of dry immobilized biomass of cyanobacteria for removal of triphenylmethane dye under thermal conditions. *International Journal of Multidisciplinary Research and Development*, 2(3), 748-753.
69. Al-Fawwaz, A.T., Abdullah, M. (2015). Decolorization of Methylene Blue and Malachite Green by Immobilized *Desmodesmus* sp. Isolated from North Jordan. *International Journal of Environmental Science and Development*, 7(2), 95-99.
70. Ek, M., Cr, C. (2012). Acid Black 48 dye biosorption using *Saccharomyces cerevisiae* immobilized with treated sugarcane bagasse. *Water Science and Technology*, 66(7), 1431-1438.
71. Gnanadoss, J.J., Jebapriya, G.R. (2013). Decolourization of synthetic dyes using free and immobilized *Aspergillus species*. *Research in Biotechnology*, 4(5), 20-23.
72. Saravanan, N., Kannadasan, T., Basha, C.A., Manivasagan, V. (2013). Biosorption of Textile Dye Using Immobilized Bacterial (*Pseudomonas Aeruginosa*) and Fungal (*Phanerochrates Chrysosporium*) Cells, *American Journal of Environmental Science*, 9(4): 377-387.
73. Zhang, L.F., Wang, M. (2011). Biosorption of C. I. Reactive Red 2 by Immobilized Fungal Biomass. *Advanced Materials Research*, 213, 432-436.
74. Zan, F., Huo, S., Xi, B., Zhao, X. (2012). Biosorption of Cd^{2+} and Cu^{2+} on immobilized *Saccharomyces cerevisiae*. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 6(1), 51-58.
75. Tonk, S., Maicaneau, A., Indolean, C., Burca, S., Majdik, C. (2011). Application of immobilized waste brewery yeast cells for Cd^{2+} removal. Equilibrium and kinetics. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 76 (3), 363–373.

76. Saifuddin, N., Raziah, A.Z. (2007). Removal of Heavy Metals from Industrial Effluent Using *Saccharomyces cerevisiae* (Baker's Yeast) Immobilised in Chitosan/lignosulphonate Matrix. *Journal of Applied Sciences Research*, 3(12), 2091-2099.
77. Ghirisan, A., Dragan, S., Cimpoiu, C., Roman, C., Miclaus V. (2008). Removal of Some Estrogenic Pollutants from Water by Adsorption. *Chemical Bulletin "Politechnica" University*, 53(67), 1-2.
78. Chen, J., Lin, Y. (2007). Sol-gel-immobilized recombinant *E. coli* for biosorption of Cd^{2+} . *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers*, 38, 235-243.
79. Derakhshan, Z., Baghapour, M., Ranjbar, M., Faramarzian, M. (2013). Adsorption of Methylene Blue Dye from Aqueous Solutions by Modified Pumice Stone: Kinetics and Equilibrium Studies. *Health Scope*, 2(3), 136-44.
80. Samarghandi, M., Zarrabi, M., Amrane, A., Kalhori, M., Sepehr, M. (2013). Removal of acid black dye by pumice stone as a low cost adsorbent: kinetic, thermodynamic and equilibrium studies. *Environmental Engineering and Management Journal*, 12(1), 2137-2147.
81. Samarghandi, M., Zarrabi, M., Sepehr, N., Panahi, M., Foroghi, R., Iran, M. (2012). Removal of Acid Red 14 by Pumice Stone as a Low Cost Adsorbent: Kinetic and Equilibrium Study. *Iran journal of Chemical Engineering*, 31(3), 19-27.
82. Samarghandi, M., Zarrabi, M., Sepehr, M., Amrane, A., Safari, G., Bashiri, S. (2012). Application of acidic treated pumice as an adsorbent for the removal of azo dye from aqueous solutions: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering*, 9(9), 2-10.
83. Aksu, A., Murathan, A., Koçyiğit, H. (2011). Reaktif Mavi 221'in Pomza ile Adsorpsiyonu ve Kinetiği. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 26(4), 807-812.
84. Manzoor, M.T., Shoaib, A., Bajwa, R. (2012). Mycoremediation of Cu(II) and Ni(II). *African Journal of Microbiology Research*, 6(2), 236-244.
85. Rathod, S.V., Pansare, H., Bhalerao, S., Maind, S. (2015). Adsorption and Desorption Studies of Cadmium (II) ions from aqueous solutions onto Tur pod (*Cajanus cajan*). *International Journal of Advanced Chemical Research*, 4(5), 30-38.
86. C.A. Mahan and J.A. Holcombe. (1992). Immobilisation of algae cells on silica gel and their characterization for trace metal preconcentration. *Analytic Chemistry*, 64: 1933-1939.
87. Tiler, J.C., Liao, C.J., Lewis, K., Klibanov, A.M. (2001). Designing surfaces that kill bacteria on contact, PNAS, 98(11), 5981-5985.

88. Akyol, A.B.(2008). *Reaktif Tekstil Boyası İçeren Atık Suların Biyolojik Yöntemlerle Arıtılması*, Yüksek Lisans Tezi, Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırıkkale, 56-59.
89. Güngörmedi, G., Şaşmaz, S., Aytar, P., Gedikli, S., Ünal, A., Çabuk, A., Kolankaya, N. (2009). *Trametes versicolor* biyokütlesi ile Reaktif Red 198 Boyarmaddesinin Biyosorpsiyonu. *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 22(2), 247-264.
90. Aksu, Z., Dönmez, G. (2003). A comparative study on the biosorption characteristics of some yeasts for Remazol Blue reactive dye. *Chemosphere*, 50(8), 1075–1083.
91. Hu TL. (1992). Sorption of reactive dyes by *Aeromonas* biomass. *Water and Science Technology*, 26(1-2), 357-66.
92. O'Mahony T., Guibal E., Tobin J.M. (2002). Reactive dye biosorption by *Rhizopusarrhizus* biomass. *Enzyme Microbial Technology*, 31, 456-463.
93. Akar, S.T., Görgülü, A., Kaynak, Z., Anılan, B., Akar, T. (2009). Biosorption of Reactive Blue 49 dye under batch and continuous mode using a mixed biosorbent of macro-fungus *Agaricus bisporus* and *Thuja orientalis* cones. *Chemical Engineering Journal*, 148(1), 26-34.
94. Pelosi, B.T., Lima, L.K.S., Vieira, M.G.A. (2013). Acid Orange 7 Dye Biosorption by *Salvinia natans* Biomass. *Chemical Engineering Transactions*, 32, 1051-1056.
95. Safa, Y., Bhatti, H.N. (2011). Adsorptive removal of direct dyes by low cost rice husk: Effect of treatments and modifications. *African Journal of Biotechnology*, 10(16), 3128-3142.
96. Crini, G., Bado, P-M. (Editors). (2010). Sorption Processes and Pollution: Conventional and Non-conventional Sorbents. France: Presses Univ. Franche-Comté, Chapter 14, 370.
97. Shiau, CY., Pan, CC. (2010). Adsorption of Basic Dyes from Aqueous Solution by Various Adsorbents. *Seperation Science and Technology*, 39(8), 1733-1750.
98. Zhou JL, Banks CJ. (1991). Removal of humic acid fraction by *Rhizopus arrhizus*: uptake and kinetic studies. *Environment Technology*, 12, 859–69.
99. Hu T-L. (1996). Removal of reactive dyes from aqueous solution by different bacterial genera. *Water Science Technology*, 34, 89–95.
100. Gallagher KA, Healy MG, Allen SJ. (1997). Biosorption of synthetic dye and metal ions from aqueous effluents using fungal biomass. *Global Environmental Biotechnology*, 12, 27–50.
101. Tatarko M, Bumpus JA. (1998). Biodegradation of Congo Red by *Phanerochaete chrysosporium*. *Water Research*, 32, 1713–7.

102. Stehlik-Tomas, V., Mrvcic, J., Stanzer, D., Grba, S. (2009). The Influence of Different Factors on Manganese Incorporation into *Saccharomyces cerevisiae*. *Agriculturae Conspectus Scientificus*, 74(4), 327-332.
103. Katsumata, H., Beguma, A., Kaneco, S., Suzuki, T., Ohta, K. (2004). Preconcentration of phthalic acid esters in water samples by *Saccharomyces cerevisiae* immobilized on silica gel. *Analytica Chimica Acta*, 502, 167–172.
104. Türközü, D.A. (2006). *İmmobilize Biyosorbentlerin Geliştirilmesi ve Uranyumun Ayrılmasında Kullanılması*, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
105. Ghrişan, A., Drăgan, S., Cîmpoia, C., Roman, C., Miclaus, V. (2008). Removal of Some Estrogenic Pollutants from Water by Adsorption. *Chemical Bulletin of "Politehnica" University*, 53(67), 1-2.
106. Sosnowski T., Kurowska A., Butruk B., Jablczynska K. (2013). Spraying of cell colloids in medical atomizers. *AIDIC Conference Series*, 11, 371-380.
107. Carrol, D., Starkey, H.C. (1971). Reactivity of Clay Minerals with Acid and Alkalies. *Clays and Clay Minerals*, 19, 321-333.
108. Soyuduru, D., Ergun, M., Tosun, A. (2008). Application of a Statistical Technique to Investigate Calcium, Sodium, and Magnesium Ion Effect in Yeast Fermentation. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 152(2), 326-333.

EKLER

EK-1. Remazol Sarı (RR) boyası için DyeStar firmasından alınan güvenlik bilgi formu



Güvenilirlik verileri dosyası1907/2006 numaralı yönetmeliğe (AB) uygun olarak

Remazol Yellow RR CBBN20

000010047871

Versiyon 2.0 / D / TR Revizyon tarihi: 28.03.2011

değiştirilmiş versiyon: 1.0 / 19.03.2010

oluşturulma tarihi: 19.03.2010

1) Madde/Preparat ve firma adı

Remazol Yellow RR CBBN20

Kullanım : Tekstil boyası

DyStar Colours Distribution GmbH

Industriepark Höchst, Gebäude B598

D - 65926 Frankfurt am Main

Telefon No. 49(0)69/2109 - 3172

Telefaks No.: 49(0)69/2109 - 3000

MSDS@DyStar.com

Acil durum telefonu: 49(0)214/3099300

2) Olası tehlikeler

67/548/EEC yada 1999/45/EEC yönetmeliğine göre olası tehlikeli maddeler

Risk gruplandırması mevcut değildir.

3) Bileşim / İçindeki maddelere ilişkin veriler

Kimyasal tanımlama Azo-reaktif boya-hazırlama

4) İlk yardım önlemleri

Genel önlemler: Kirlenen, ıslanan elbiseleri derhal çıkarınız.

Solunmasından sonra: Aerosollerin/Dumanların/Tozların solunumundan sonra: Kişiyi temiz havaya çıkarınız; nefes darlığı varsa tıbbi yardım gerekir.

Deriyle temasından sonra: Kirlenen elbiseleri derhal çıkarınız. Bol miktarda su, sabun ya da uygun diğer deriyi koruyucu maddelerle temizlik yapınız.

Gözle temasından sonra: Gözle temas halinde gözleri göz kapakları açık olarak yeterince uzun bir süre suyla yıkayınız. Daha sonra derhal bir (göz hastalıkları uzmanına) doktora danışınız.

Yutulmasından sonra: Ürünün yutulması halinde hemen ve tekrar tekrar su içiniz; gerektiği taktirde kömürle birlikte su içiniz. Rahatsızlık hissedildiğinde doktora danışılmalıdır.

EK-1. (devam) Remazol Sarı (RR) boyası için DyeStar firmasından alınan güvenlik bilgi formu

5) Yangınla mücadele önlemleri

Uygun söndürücü: Su sisi, köpük, kuru söndürücü madde

Güvenilirlik nedeniyle uygun olmayan söndürücü madde: CO₂

Yangın mücadelesinde özel koruyucu donanım: Yangınla mücadelede bağımsız bir hane girişi olan solunum maskesi gereklidir.

Diğer veriler: Yanık artıklar ve kontamine söndürme sıvısı yerel makamların talimatlarına göre imha edilmelidir.

6) Kasti olmayarak açığa çıkması halindeki önlemler

Kişisel emniyet önlemleri: Toz oluşumundan ve toz birikiminden kaçınınız.

Çevre koruma önlemleri: Kanalizasyona ya da sulara karışmamasını sağlayınız.

Temizleme/Alınım yöntemleri: Dökülen malzemeyi toz tutan bir süpürgeyle ya da uygun bir aspiratörle alınız. İşaretli, kapanabilen konteynirlara doldurunuz.

7) Uygulama ve saklama

Güvenilir işlem için önlemler: Toz oluşumundan ve toz birikiminden kaçınınız.

Konteynirleri kuru ve sıkıca kapalı tutunuz.

Yanma ve patlamaya karşı koruyucu önlemler: Toz patlama potansiyeli olan kimyasal maddelerin kullanımı sırasında rutin önlemler alınmalıdır (BRD: VDI 2263. Diğer ülkeler: Ulusal yönergelerle uyulmalıdır).

Depo ve konteynir gereksinimi: Kuru ve serin olarak orijinal paketinde saklayınız. Dolum işlemleri sırasında elektrostatik yüklenmeye karşı önlem alınız.

Depolama Sınıfı: 11 Yanabilir Katı Maddeler

Depolama stabilitesi: Saklama süreci: 60 ay

8) Maruz kalma derecesinin sınırlandırılması ve kişisel korunma donanımı

İşyeriyle ilgili, kontrolü gereken sınır değerleri olan bileşenler : Uygulanamaz

Genel koruyucu önlemler: Tozu solumayınız. Gözlerle ve deriyle temasından kaçınınız.

Kirlenen, ıslanan elbiseleri derhal çıkarınız.

Tozların ve aerosollerin solunumundan mutlaka kaçınınız. (İyi emilim ya da uygun maskeler). Kronik solunum yolu hastalıkları olan kişiler reaktif boya tozu markalarıyla çalışmamalıdır. Reaktif boya-tozu markalarının uygulanmasıyla ilişkili olarak nefes darlığı ya da astım gibi şikayetler ortaya çıktığı takdirde hemen bir doktora başvurulmalıdır. Reaktif boya-tozu markalarıyla kanıtlanmış bir duyarlılık halinde hemen reaktif boya tozlarıyla her türlü temastan kaçınılmalıdır.

Hijyen önlemleri:: Besin maddelerinden ve içeceklerden uzak tutunuz. Çalışma esnasında yemek yemeyiniz; içecek içmeyiniz; sigara içmeyiniz. Molalardan önce ve çalışmanın bitiminde ellerinizi yıkayınız ve deri koruyucu merhem sürünüz.

Solunum koruma : Partikül şifresi içeren toz maddesi.

El koruma: Örn. PVC ya da nitril kauçuktan yapılmış uygun koruyucu

Kontaminasyon durumunda koruyucu eldivenleri derhal değiştiriniz.

Göz koruma : Kenarları kapalı koruyucu gözlük

EK-1. (devam) Remazol Sarı (RR) boyası için DyeStar firmasından alınan güvenlik bilgi formu

Vücut koruma: Koruyucu elbise giyiniz. Genel koruyucu önlemler: Tozu solumayınız. Gözlerle ve deriyle temasından kaçınınız. Kirlenen, ıslanan elbiseleri derhal çıkarınız. Tozların ve aerosollerin solunumundan mutlaka kaçınınız. (İyi emilim ya da uygun maskeler). Kronik solunum yolu hastalıkları olan kişiler reaktif boya tozu markalarıyla çalışmamalıdır. Reaktif boya-tozu markalarının uygulanmasıyla ilişkili olarak nefes darlığı ya da astım gibi şikayetler ortaya çıktığı takdirde hemen bir doktora başvurulmalıdır. Reaktif boya-tozu markalarıyla kanıtlanmış bir duyarlılık halinde hemen reaktif boya tozlarıyla her türlü temastan kaçınılmalıdır.

Hijyen önlemleri: Besin maddelerinden ve içeceklerden uzak tutunuz. Çalışma esnasında yemek yemeyiniz; içecek içmeyiniz; sigara içmeyiniz. Molalardan önce ve çalışmanın bitiminde ellerinizi yıkayınız ve deri koruyucu merhem sürünüz.

Solunum koruma : Partikül şifresi içeren toz maddesi.

El koruma: Örn. PVC ya da nitril kauçuktan yapılmış uygun koruyucu

Kontaminasyon durumunda koruyucu eldivenleri derhal değiştiriniz.

Göz koruma : Kenarları kapalı koruyucu gözlük

Vücut koruma: Koruyucu elbise giyiniz.

9) Fiziksel ve kimyasal özellikler

Form : Toz

Renk : Koyu sarı

Koku: Kokusuz

Erime noktası : > 200 °C

Kaynama Noktası: tespit edilmedi

Alevlenme Noktası : uygulanamaz

Tutuşma sıcaklığı: > 300 °C

Tutuşabilirlik : tespit edilmedi

Alt patlama sınırı : tespit edilmedi

Üst patlama sınırı : tespit edilmedi

Duman Basıncı : tespit edilmedi

Yoğunluk: tespit edilmedi

Akım yoğunluğu: 480 kg/m³

Suda çözünürlük: 100 g/l (20 °C)

pH – değeri : 5 - 6 (20 °C, 10 g/l)

n-oktanol / Su dağılım katsayısı (logP_{ow}) : tespit edilmedi

Viskozite : tespit edilmedi

Viskozite : tespit edilmedi

Viskozite : tespit edilmedi

Diğer veriler (fiz.-kim.) gerekli değildir

Yanma sayısı : tespit edilmedi

EK-1. (devam) Remazol Sarı (RR) boyası için DyeStar firmasından alınan güvenlik bilgi formu

10) Stabilit  ve reaktivite

Termik bozulma Uygun depolama ve kullanım halinde termik bozulma olmaz.

Tehlikeli reaksiyonlar: Toz çıkaran organik ürünlerde genel olarak toz patlaması olasılığı dikkate alınmalıdır.

Tehlikeli degradasyon ürünleri: uygulanamaz

Kaçınılması gereken koşullar: gerekli değildir

Kaçınılması gereken maddeler: gerekli değildir

11) Toksikoloji verileri

Akut oral toksisite: LD50 > 2.000 mg/kg (Sıçan)

Akut inhalatif toksisite tespit edilmedi

Akut dermal toksisite LD50 > 2.000 mg/kg (Sıçan)

Deride iriten etki: İritan değildir (Tav an)

Gözde iriten etki: İritan değildir (Tav an gözü)

Sensibilizasyon:  r n kobaylarda duyarla tırıcı etki göstermez (OECD_406; MAGNUSSON-KLIGMAN'a göre GPMT). Tekrarlanan dozda toksisite tespit edilmedi

Mutajenite : Salmonella/Mikrozom-Testi (Ames Testi): Mutajen etki belirtisi yoktur.

Teratojenite : gerekli değildir

Kanserojenite : gerekli değildir

Uyarılar : Yüksek toz konsantrasyonları gözlerde ve solunum yollarında mukoza iritasyonlarına yol açabilir. Yüksek toz konsantrasyonlarına tekrarlanan biçimde maruz kalma halinde çok nadir olguda bazı reaktif boyalarda solunum sisteminde duyarlılık ortaya çıkabilir. Bu boyada su ana kadar bir duyarlılık gözlemlenmemiştir.

12) Ekoloji verileri

Fiziko-kimyasal elimine edilebilirlik: tespit edilmedi

Biyolojik degradasyon : tespit edilmedi

Çevresel bölümlerde davranış: tespit edilmedi

Balık toksisitesi : LC50 > 100 mg/l (96 sa, Brachydanio rerio)

Daphnia toksisitesi : EC50 > 100 mg/l (48 sa, Daphnia magna)

Alg toksisitesi : tespit edilmedi

Bakteri toksisitesi : tespit edilmedi

Organik karbon (DOC): tespit edilmedi

Kimyasal oksijen gereksinimi (CSB) : 680 mg/g

Biyokimyasal oksijen gereksinimi (BSB5) : tespit edilmedi

Uyarılar:  r n atık su AOX değerine katkıda bulunmaz.(DIN38409)

 r n atık anlamlılık derecesindeki konsantrasyonlarda ağır metal içermez.

 r n  trofiye katkıda bulunabilen serbestlenebilir azot içermez.

 r n fosfat ya da fosfor-organik ba  içermez

13) İmha  nerileri

 r n: Tekrar kullanım veya geri dönüşüm mümkün olmadığı taktirde yerel olarak geçerli tüzük ve kurallara göre örneğin uygun bir düzenek dahilinde yakma yoluyla imha edilir.

EK-1. (devam) Remazol Sarı (RR) boyası için DyeStar firmasından alınan güvenlik bilgi formu

Avrupa Atık Katoloğu'na (AAK) göre atık şifresi:040217-040216 'ya dahil olanlar dışındaki boyalar ve pigmentler

Temiz olmayan ambalaj: Temizlenmiş bos ambalajlar içerdiği maddeler gibi işlem görür.

14) Transportla ilgili veriler

ADR TEHLİKELİ MADDE DEĞİLDİR.

ADNR TEHLİKELİ MADDE DEĞİLDİR.

RID TEHLİKELİ MADDE DEĞİLDİR.

IMDG TEHLİKELİ MADDE DEĞİLDİR.

IATA_C TEHLİKELİ MADDE DEĞİLDİR.

IATA_P TEHLİKELİ MADDE DEĞİLDİR.

Diğer bilgiler gıda maddelerinden uzak tutunuz.

15) Yönetmelikler

Tehlikeli madde yönetmeliğine ve muadili AB yönergelerine göre tanımı :

S22 : Tozu solumayınız.

TA Hava : uygulanamaz

Su için tehlike sınıfı: Su için tehlike sınıfı (WGK):2 -su için düşük tehlikeli 17 Mayıs 199 tarihli VwVwS (Almanya) Ek2

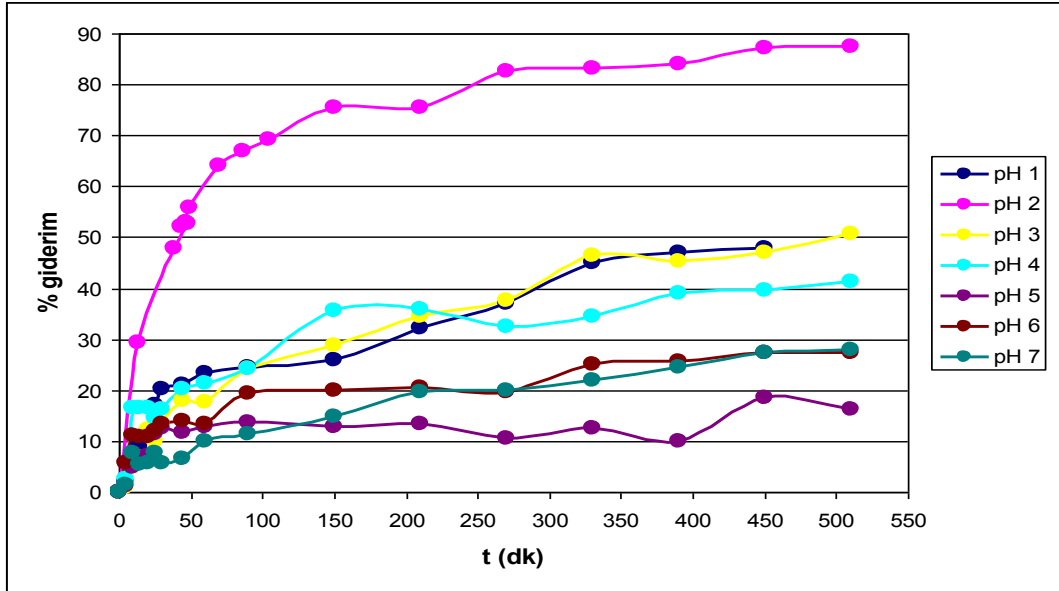
16) Diğer bilgiler

Veriler bugünkü bilgilerimize dayanmaktadır. Bunlar ürünlerimizi güvenilirlik koşullarına göre tanımlamaktadır ve dolayısıyla bazı özellikleri temin etme anlamı taşımamaktadır.

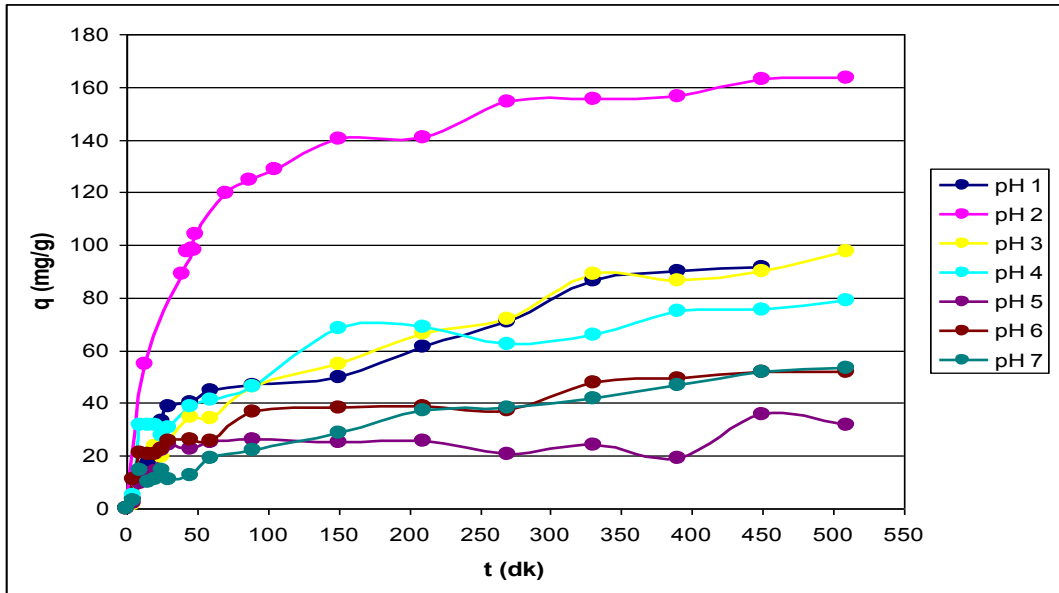
EK-2. Student t tablosu

	α											
df	0.25	0.2	0.15	0.1	0.05	0.025	0.02	0.01	0.005	0.0025	0.001	0.0005
1	1.000	1.376	1.963	3.078	6.314	12.710	15.890	31.820	63.660	127.300	318.300	636.600
2	0.816	1.061	1.386	1.886	2.920	4.303	4.849	6.965	9.925	14.090	22.330	31.600
3	0.765	0.978	1.250	1.638	2.353	3.182	3.482	4.541	5.841	7.453	10.210	12.920
4	0.741	0.941	1.190	1.533	2.132	2.776	2.999	3.747	4.604	5.598	7.173	8.610
5	0.727	0.920	1.156	1.476	2.015	2.571	2.757	3.365	4.032	4.773	5.893	6.869
6	0.718	0.906	1.134	1.440	1.943	2.447	2.612	3.143	3.707	4.317	5.208	5.959
7	0.711	0.896	1.119	1.415	1.895	2.365	2.517	2.998	3.499	4.029	4.785	5.408
8	0.706	0.889	1.108	1.397	1.860	2.306	2.449	2.896	3.355	3.833	4.501	5.041
9	0.703	0.883	1.100	1.383	1.833	2.262	2.398	2.821	3.250	3.690	4.297	4.781
10	0.700	0.879	1.093	1.372	1.812	2.228	2.359	2.764	3.169	3.581	4.144	4.587
11	0.697	0.876	1.088	1.363	1.796	2.201	2.328	2.718	3.106	3.497	4.025	4.437
12	0.695	0.873	1.083	1.356	1.782	2.179	2.303	2.681	3.055	3.428	3.930	4.318
13	0.694	0.870	1.079	1.350	1.771	2.160	2.282	2.650	3.012	3.372	3.852	4.221
14	0.692	0.868	1.076	1.345	1.761	2.145	2.264	2.624	2.977	3.326	3.787	4.140
15	0.691	0.866	1.074	1.341	1.753	2.131	2.249	2.602	2.947	3.286	3.733	4.073
16	0.690	0.865	1.071	1.337	1.746	2.120	2.235	2.583	2.921	3.252	3.686	4.015
17	0.689	0.863	1.069	1.333	1.740	2.110	2.224	2.567	2.898	3.222	3.646	3.965
18	0.688	0.862	1.067	1.330	1.734	2.101	2.214	2.552	2.878	3.197	3.611	3.922
19	0.688	0.861	1.066	1.328	1.729	2.093	2.205	2.539	2.861	3.174	3.579	3.883
20	0.687	0.860	1.064	1.325	1.725	2.086	2.197	2.528	2.845	3.153	3.552	3.850
21	.686	0.859	1.063	1.323	1.721	2.080	2.189	2.518	2.831	3.135	3.527	3.819
22	0.686	0.858	1.061	1.321	1.717	2.074	2.183	2.508	2.819	3.119	3.505	3.792
23	0.685	0.858	1.060	1.319	1.714	2.069	2.177	2.500	2.807	3.104	3.485	3.768
24	0.685	0.857	1.059	1.318	1.711	2.064	2.172	2.492	2.797	3.091	3.467	3.745
25	0.684	0.856	1.058	1.316	1.708	2.060	2.167	2.485	2.787	3.078	3.450	3.725
26	0.684	0.856	1.058	1.315	1.706	2.056	2.162	2.479	2.779	3.067	3.435	3.707
27	0.684	0.855	1.057	1.314	1.703	2.052	2.150	2.473	2.771	3.057	3.421	3.690
28	0.683	0.855	1.056	1.313	1.701	2.048	2.154	2.467	2.763	3.047	3.408	3.674
29	0.683	0.854	1.055	1.311	1.699	2.045	2.150	2.462	2.756	3.038	3.396	3.659
30	0.683	0.854	1.055	1.310	1.697	2.042	2.147	2.457	2.750	3.030	3.385	3.646
40	0.681	0.851	1.050	1.303	1.684	2.021	2.123	2.423	2.704	2.971	3.307	3.551
50	0.679	0.849	1.047	1.295	1.676	2.009	2.109	2.403	2.678	2.937	3.261	3.496
60	0.679	0.848	1.045	1.296	1.671	2.000	2.099	2.390	2.660	2.915	3.232	3.460
80	0.678	0.846	1.043	1.292	1.664	1.990	2.088	2.374	2.639	2.887	3.195	3.416
100	0.677	0.845	1.042	1.290	1.660	1.984	2.081	2.364	2.626	2.871	3.174	3.390
1000	0.675	0.842	1.037	1.282	1.646	1.962	2.056	2.330	2.581	2.813	3.098	3.300
∞	0.674	0.841	1.036	1.282	1.640	1.960	2.054	2.326	2.576	2.807	3.091	3.291

EK-3. Biyosorpsiyon deneylerinden elde edilen % giderim ve q (mg/g) değerlerinin zamanla değişim grafikleri

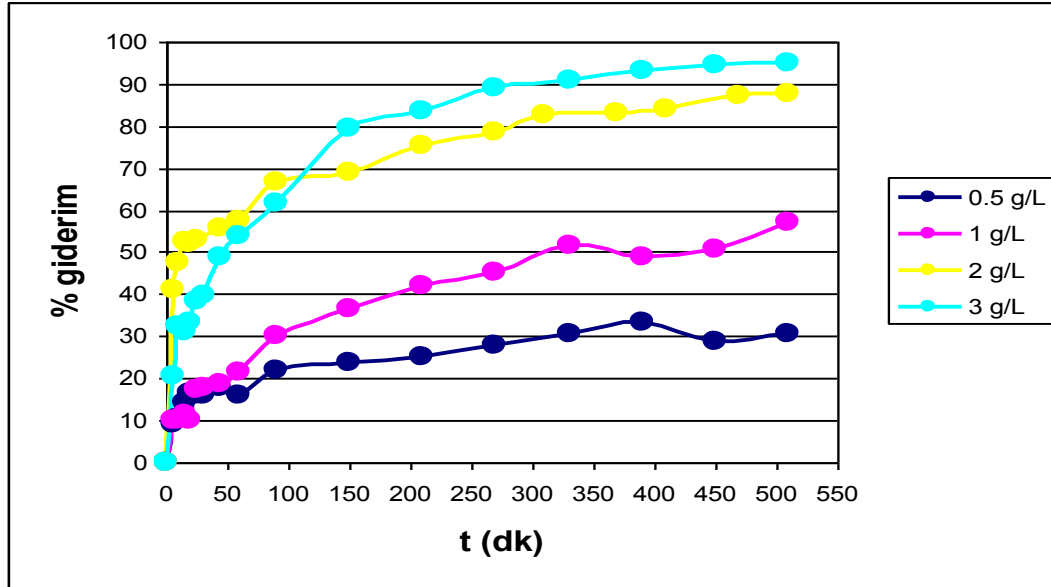


Şekil 3.1. Farklı pH değerlerinde gerçekleştirilen Remazol Sarı (RR) biyosorpsiyonunda % giderim değerinin zamanla değişimi ($C_0 = 400$ ppm; $C_b = 2$ g/L; $T = 25$ °C; Karıştırma hızı = 140 rpm)

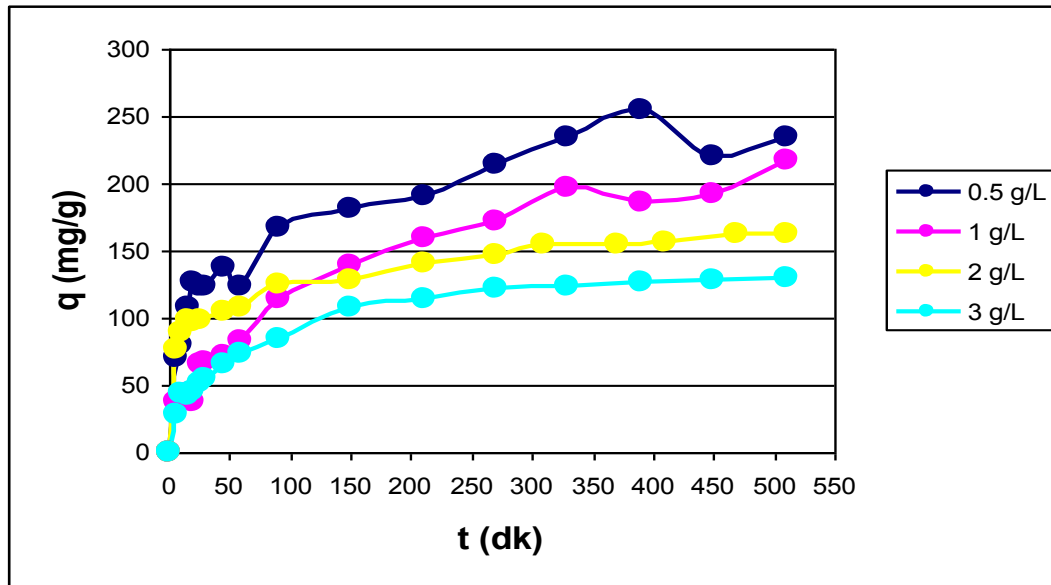


Şekil 3.2. Farklı pH değerlerinde gerçekleştirilen Remazol Sarı (RR) biyosorpsiyonunda biyosorpsiyon kapasitesinin zamanla değişimi ($C_0 = 400$ ppm; $C_b = 2$ g/L; $T = 25$ °C; Karıştırma hızı = 140 rpm)

EK-3. (devam) Biyosorpsiyon deneylerinden elde edilen % giderim ve q (mg/g) değerlerinin zamanla değişim grafikleri

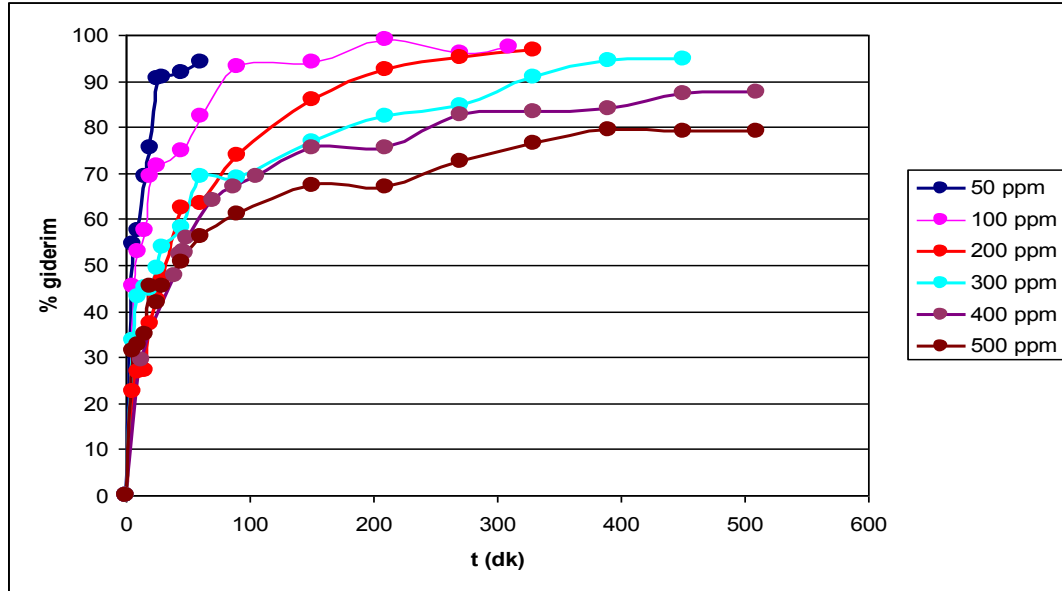


Şekil 3.3. Farklı başlangıç biyosorbent konsantrasyonu değerlerinde gerçekleştirilen Remazol Sarı (RR) biyosorpsiyonunda % giderim değerinin zamanla değişimi ($C_0 = 400$ ppm; pH=2; $T = 25$ °C; Karıştırma hızı = 140 rpm)

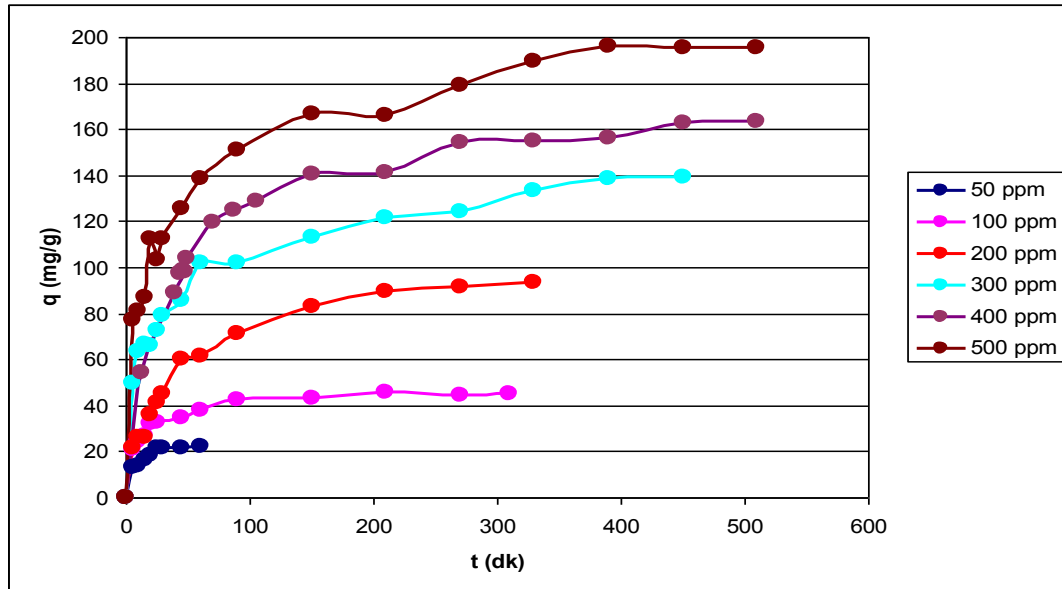


Şekil 3.4. Farklı başlangıç biyosorbent konsantrasyonu değerlerinde gerçekleştirilen Remazol Sarı (RR) biyosorpsiyonunda biyosorpsiyon kapasitesinin zamanla değişimi ($C_0 = 400$ ppm; pH=2; $T = 25$ °C; Karıştırma hızı = 140 rpm)

EK-3. (devam) Biyosorpsiyon deneylerinden elde edilen % giderim ve q (mg/g) değerlerinin zamanla değişim grafikleri

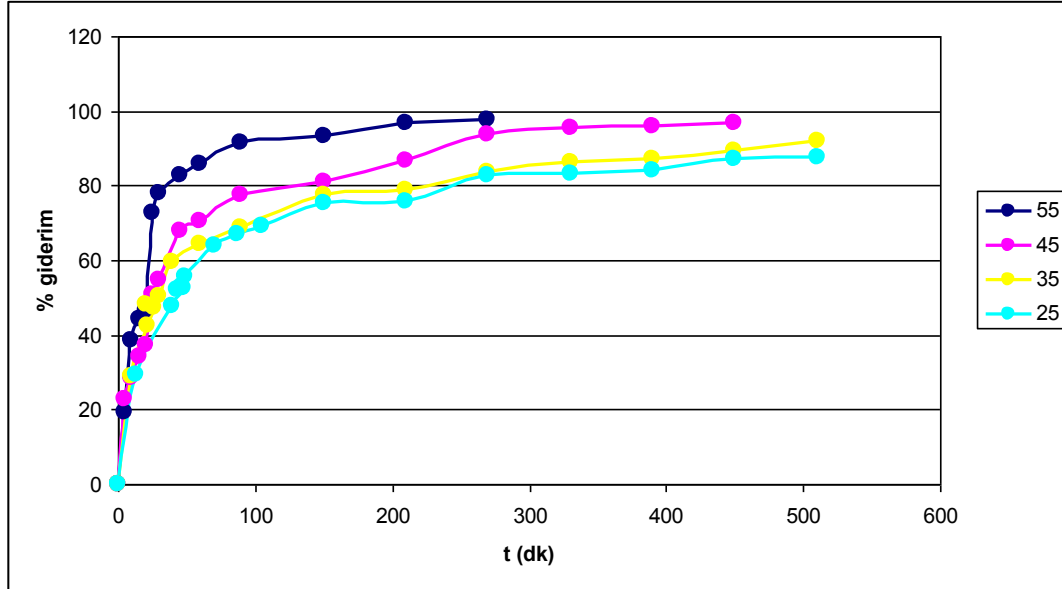


Şekil 3.5. Farklı başlangıç boya konsantrasyonu değerlerinde % giderim miktarının zamanla değişimi ($pH=2$, $C_b=2$ g/L; $T=25$ °C; Karıştırma hızı = 140 rpm)

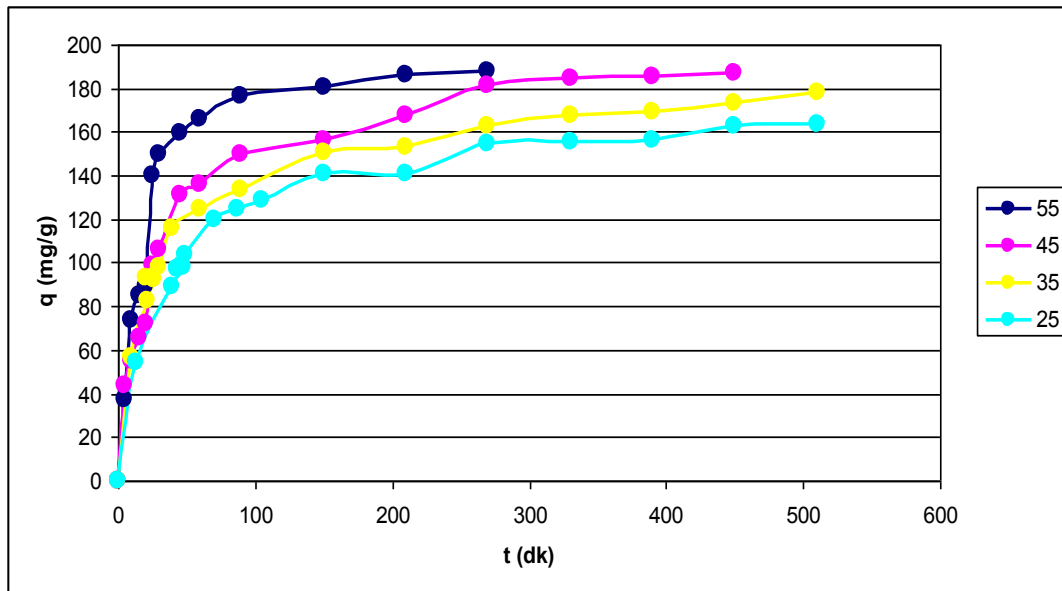


Şekil 3.6. Farklı başlangıç boya konsantrasyonu değerlerinde biyosorpsiyon kapasitesinin zamanla değişimi ($pH=2$, $C_b=2$ g/L; $T=25$ °C; Karıştırma hızı = 140 rpm)

EK-3. (devam) Biyosorpsiyon deneylerinden elde edilen % giderim ve q (mg/g) değerlerinin zamanla değişim grafikleri

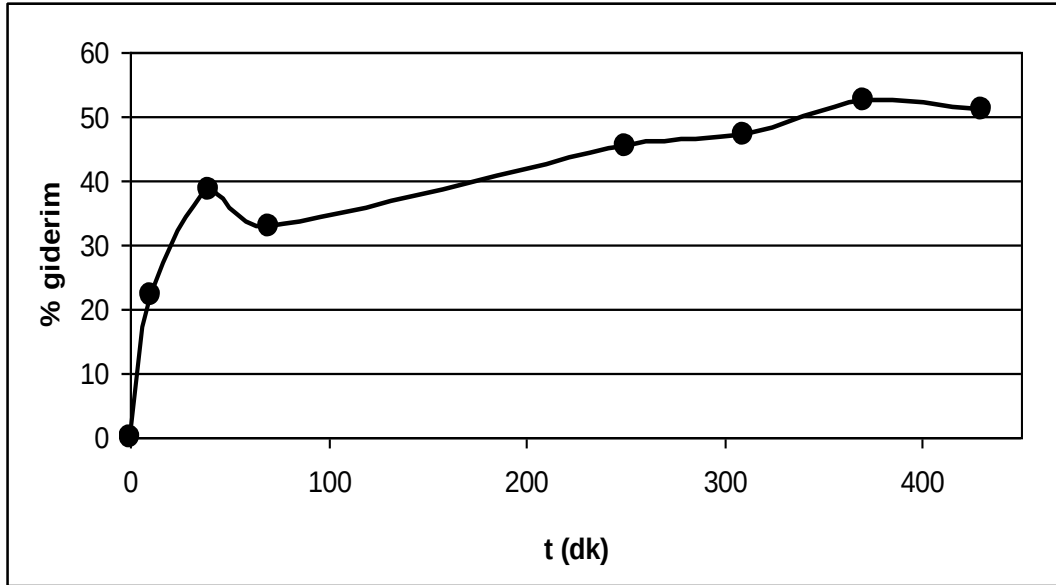


Şekil 3.7. Farklı sıcaklık değerlerinde (25 °C, 35 °C, 45 °C, 55 °C) gerçekleştirilen Remazol Sarı (RR) biyosorpsiyonunda % giderim değerinin zamanla değişimi (C_0 = 400 ppm; pH=2; C_b = 2 g/L; Karıştırma hızı = 140 rpm)

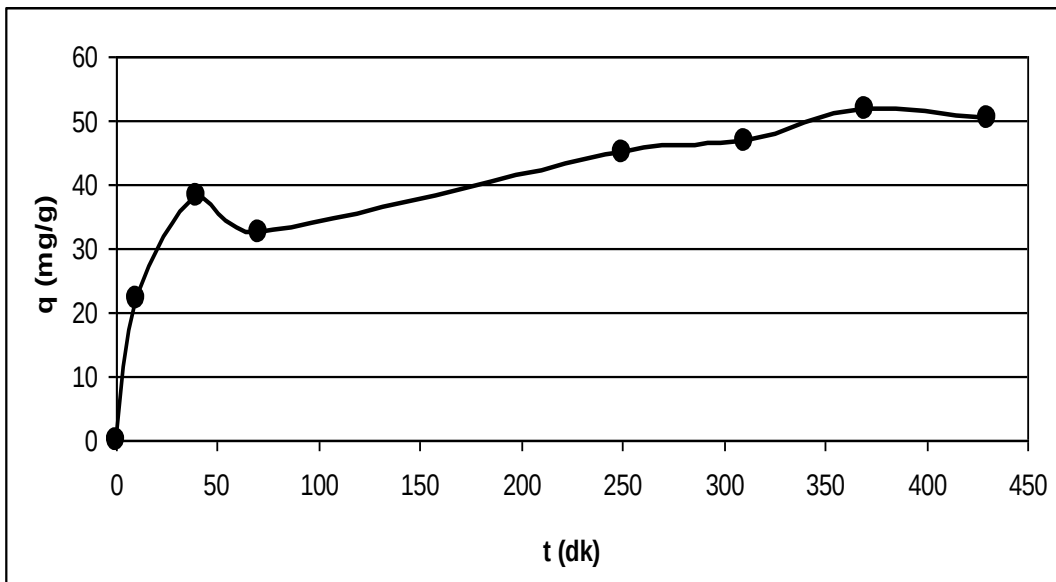


Şekil 3.8. Farklı sıcaklık değerlerinde (25 °C, 35 °C, 45 °C, 55 °C) değerlerinde gerçekleştirilen Remazol Sarı (RR) biyosorpsiyonunda biyosorpsiyon kapasitesinin zamanla değişimi (C_0 = 400 ppm; pH=2; C_b = 2 g/L; Karıştırma hızı = 140 rpm)

EK-3. (devam) Biyosorpsiyon deneylerinden elde edilen % giderim ve q (mg/g) değerlerinin zamanla değişim grafikleri

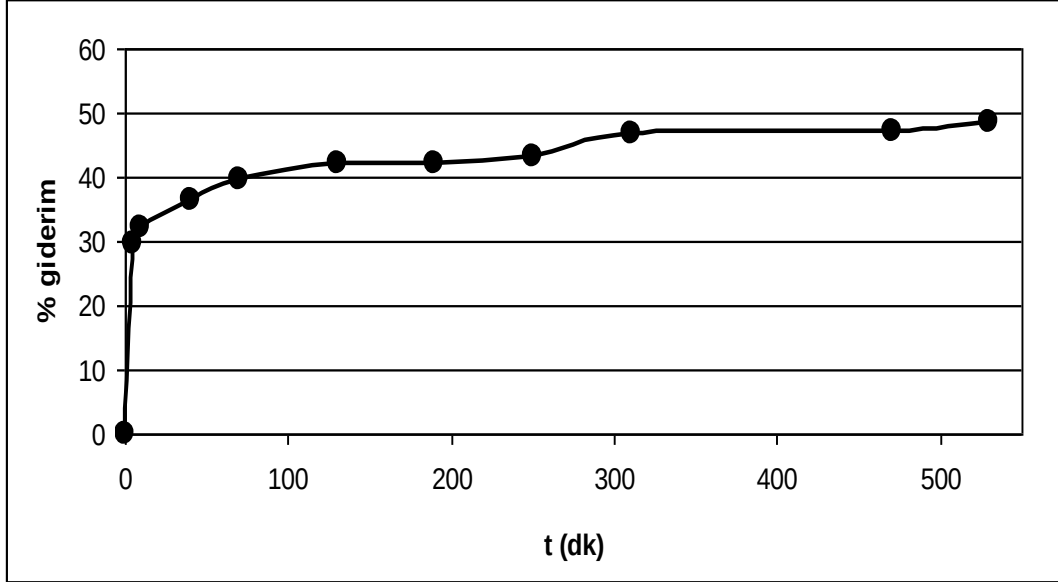


Şekil 3.9. Silika jele immobilize biyosorbent ile Remazol Sarı (RR) biyosorpsiyonunda % giderim değerinin zamanla değişimi (pH=2; C_0 = 400 ppm; C_b = 4 g/L; Karıştırma hızı = 140 rpm)

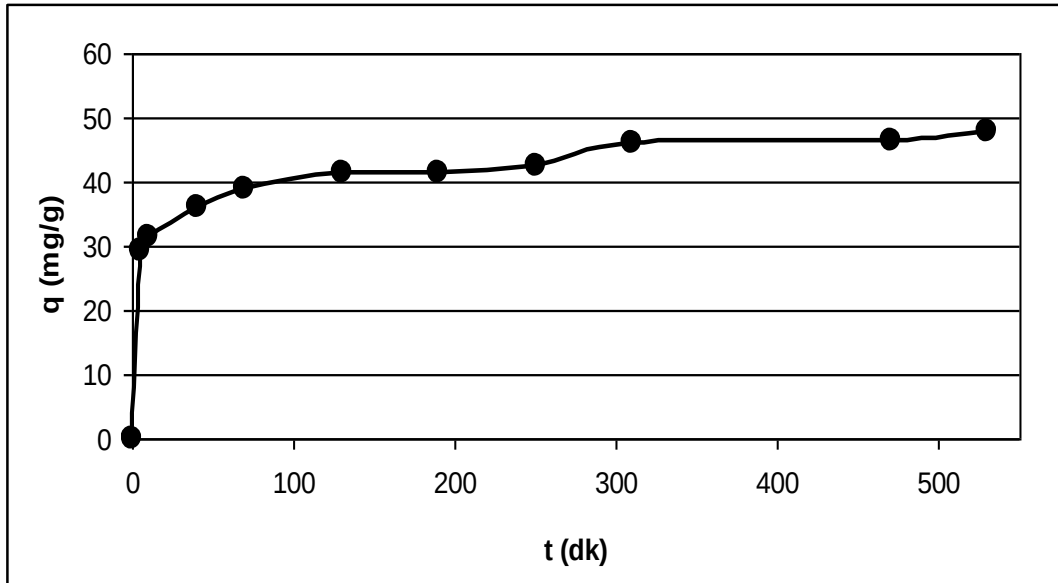


Şekil 3.10. Silika jele immobilize biyosorbent ile Remazol Sarı (RR) biyosorpsiyonunda q (mg/g) değerinin zamanla değişimi (pH=2; C_0 = 400 ppm; C_b = 4 g/L; Karıştırma hızı = 140 rpm)

EK-3. (devam) Biyosorpsiyon deneylerinden elde edilen % giderim ve q (mg/g) değerlerinin zamanla değişim grafikleri

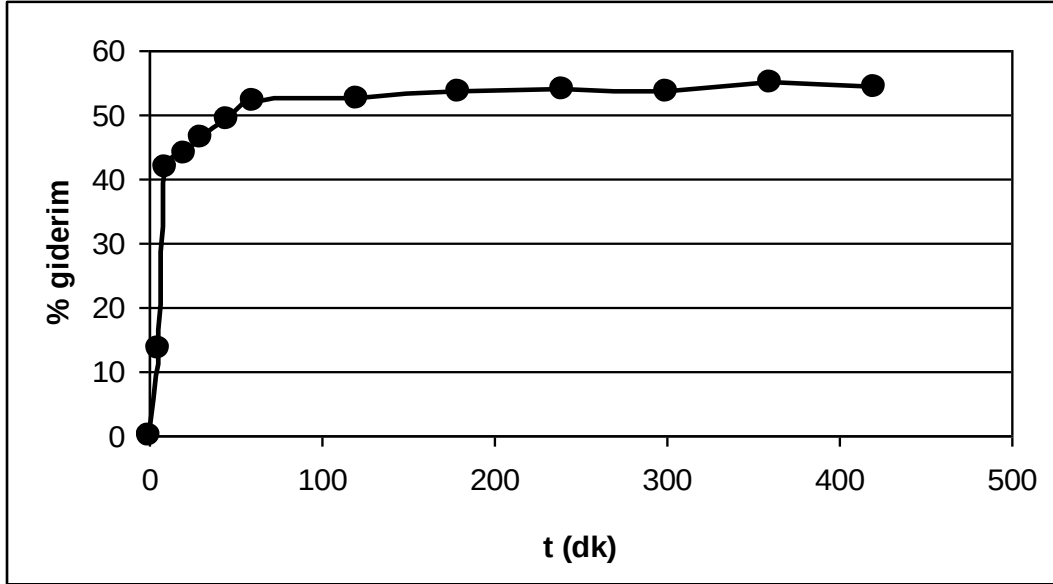


Şekil 3.11. Pomzaya dehidratasyon yöntemi ile immobilize edilen biyosorbent ile Remazol Sarı (RR) biyosorpsiyonunda % giderim değerinin zamanla değişimi (pH=2; $C_0=400$ ppm; $C_b=4$ g/L; $T=25$ °C; Karıştırma hızı = 140 rpm)

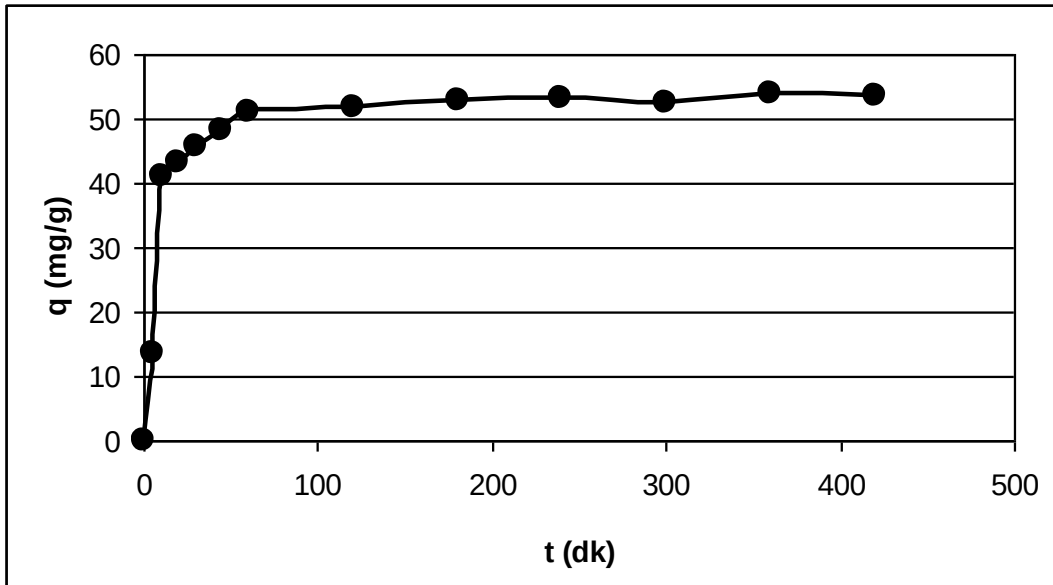


Şekil 3.12. Pomzaya dehidratasyon yöntemi ile immobilize edilen biyosorbent ile Remazol Sarı (RR) biyosorpsiyonunda q (mg/g) değerinin zamanla değişimi (pH=2; $C_0=400$ ppm; $C_b=4$ g/L; $T=25$ °C; Karıştırma hızı = 140 rpm)

EK-3. (devam) Biyosorpsiyon deneylerinden elde edilen % giderim ve q (mg/g) değerlerinin zamanla değişim grafikleri

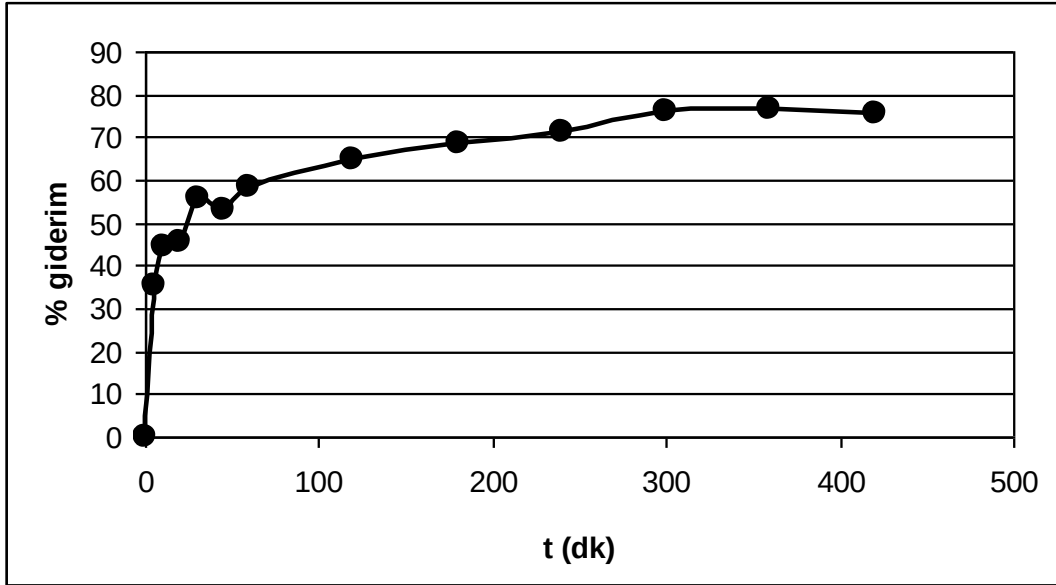


Şekil 3.13. Pomzaya canlı *S. cerevisiae*'nin spray yöntemi ile immobilizasyonu ile elde edilen biyosorbent ile Remazol Sarı (RR) biyosorpsiyonunda % giderimin zamanla değişimi (pH=2; C_0 = 400 ppm; C_b = 4 g/L; T = 25 °C; Karıştırma hızı = 140 rpm)

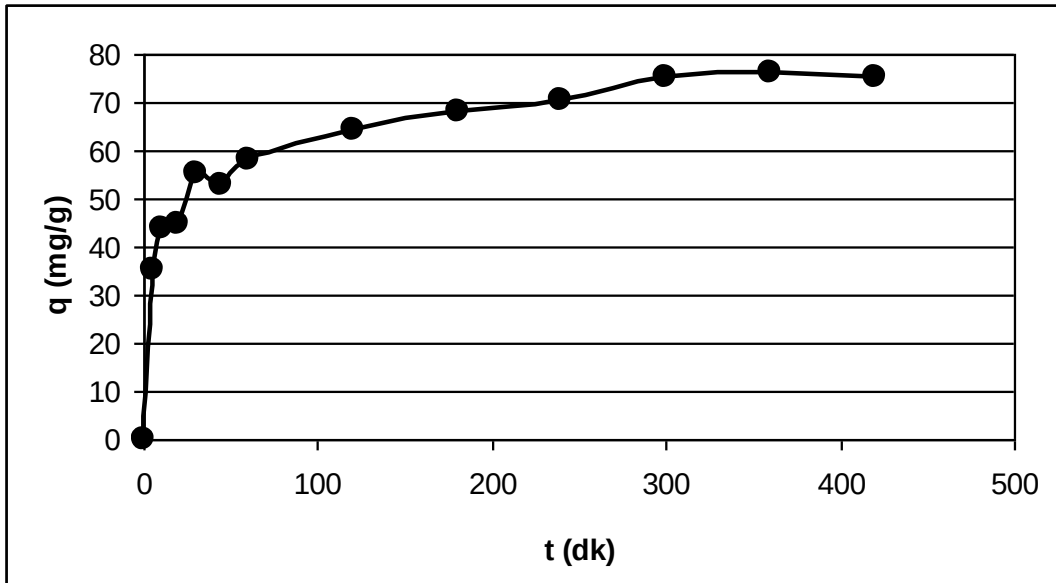


Şekil 3.14. Pomzaya canlı *S. cerevisiae*'nin spray yöntemi ile immobilizasyonu ile elde edilen biyosorbent ile Remazol Sarı (RR) biyosorpsiyonunda biyosorpsiyon kapasitesinin zamanla değişimi (pH=2; C_0 = 400 ppm; C_b = 4 g/L; T = 25 °C; Karıştırma hızı = 140 rpm)

EK-3. (devam) Biyosorpsiyon deneylerinden elde edilen % giderim ve q (mg/g) değerlerinin zamanla değişim grafikleri

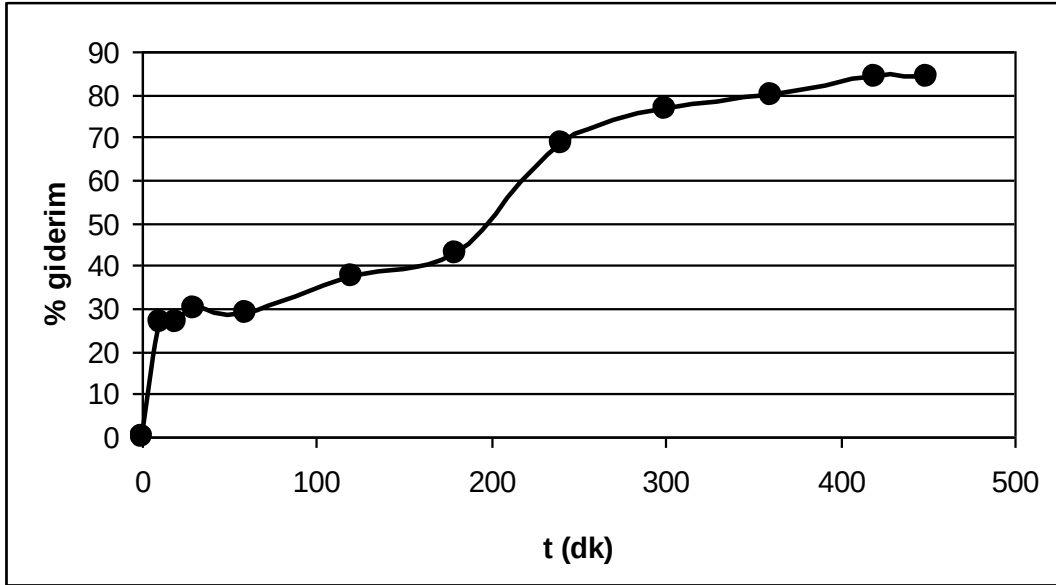


Şekil 3.15. Pomzaya ölü *S. cerevisiae*'nın spray immobilizasyonu sonucu elde edilen immobilize biyosorbent ile Remazol Sarı (RR) biyosorpsiyonunda % giderimin zamanla değişimi (pH=2; C_0 = 400 ppm; C_b = 4 g/L; T = 25 °C; Karıştırma hızı = 140 rpm)

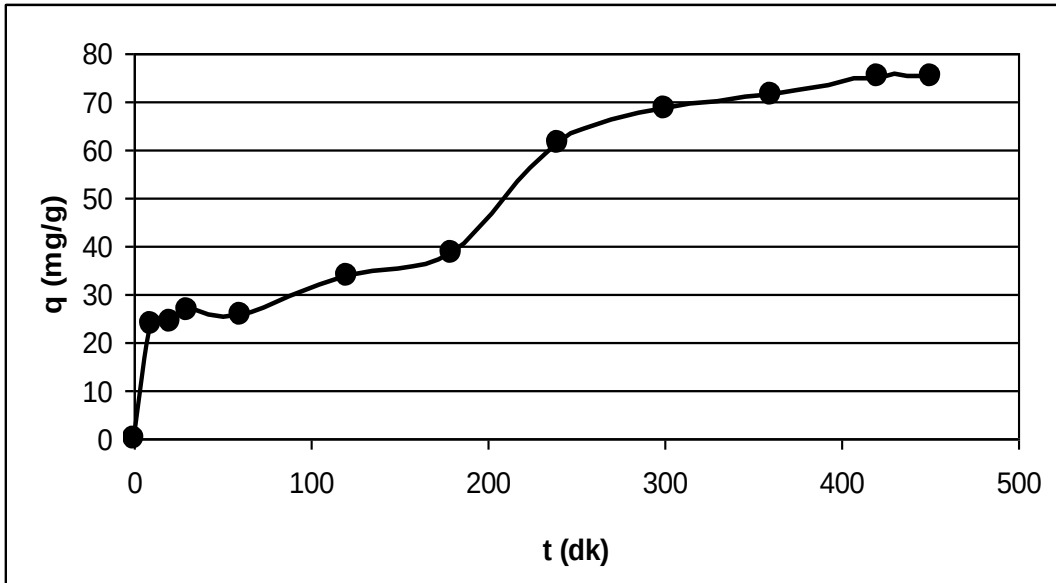


Şekil 3.16. Pomzaya ölü *S. cerevisiae*'nın spray immobilizasyonu sonucu elde edilen immobilize biyosorbent ile Remazol Sarı (RR) biyosorpsiyonunda biyosorpsiyon kapasitesinin zamanla değişimi (pH=2; C_0 = 400 ppm; C_b = 4 g/L; T = 25 °C; Karıştırma hızı = 140 rpm)

EK-3. (devam) Biyosorpsiyon deneylerinden elde edilen % giderim ve q (mg/g) değerlerinin zamanla değişim grafikleri

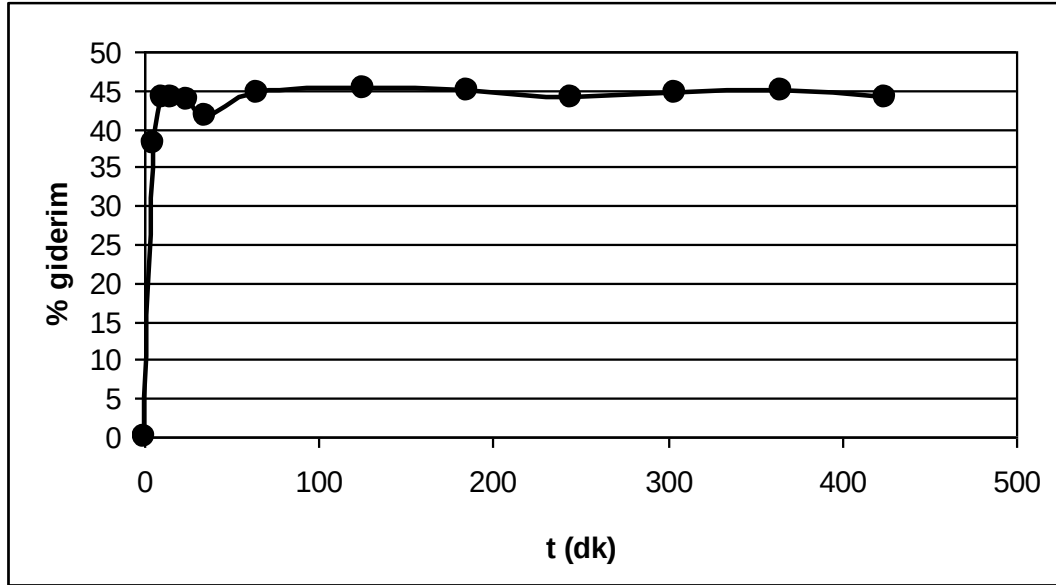


Şekil 3.17. Ön işlem görmemiş pomzanın üreme ortamına eklenmesi ile elde edilen immobilize biyosorbent ile Remazol Sarı (RR) biyosorpsiyonunda % giderimin zamanla değişimi ($pH=2$; $C_0= 400$ ppm; $C_b= 4$ g/L; $T = 25$ °C; Karıştırma hızı = 140 rpm)

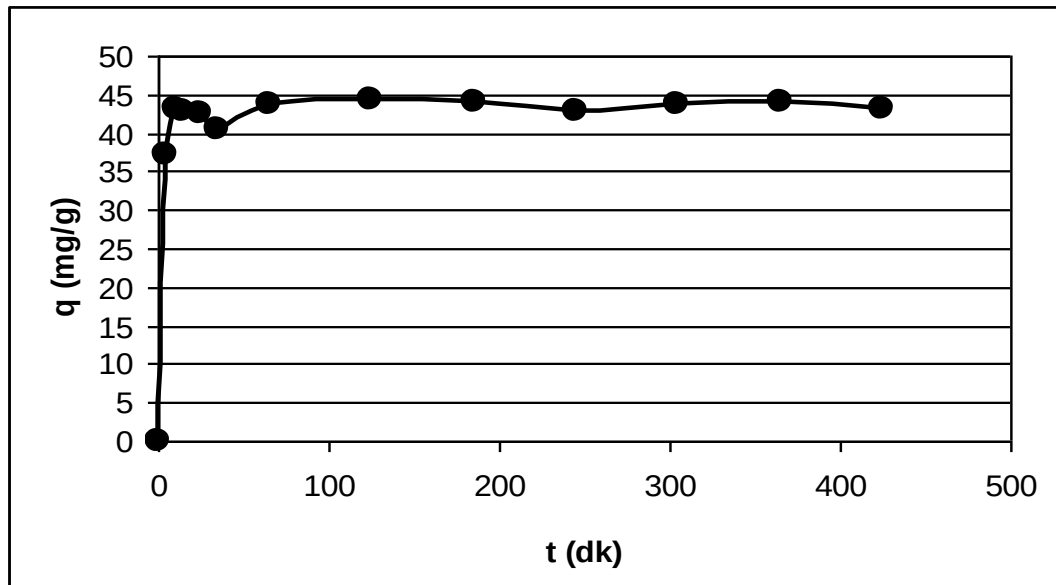


Şekil 3.18. Ön işlem görmemiş pomzanın üreme ortamına eklenmesi ile elde edilen immobilize biyosorbent ile Remazol Sarı (RR) biyosorpsiyonunda biyosorpsiyon kapasitesinin zamanla değişimi ($pH=2$; $C_0= 400$ ppm; $C_b= 4$ g/L; $T = 25$ °C; Karıştırma hızı = 140 rpm)

EK-3. (devam) Biyosorpsiyon deneylerinden elde edilen % giderim ve q (mg/g) değerlerinin zamanla değişim grafikleri

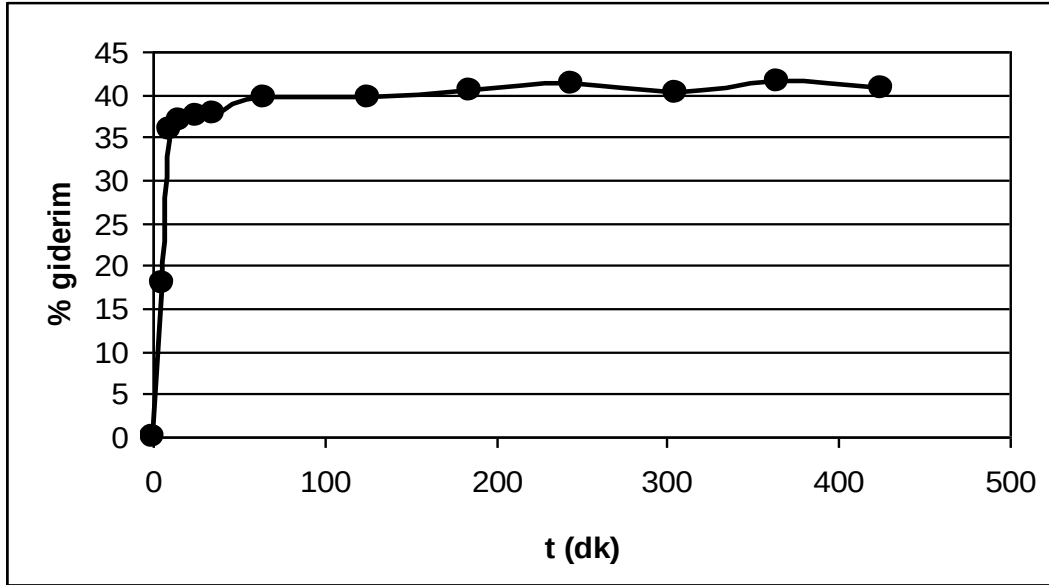


Şekil 3.19. Su ile ön işlem görmüş pomza ile Remazol Sarı (RR) biyosorpsiyonunda % giderimin zamanla değişimi ($\text{pH}=2$; $C_0=400$ ppm; $C_b=4$ g/L; $T=25$ °C; Karıştırma hızı = 140 rpm)

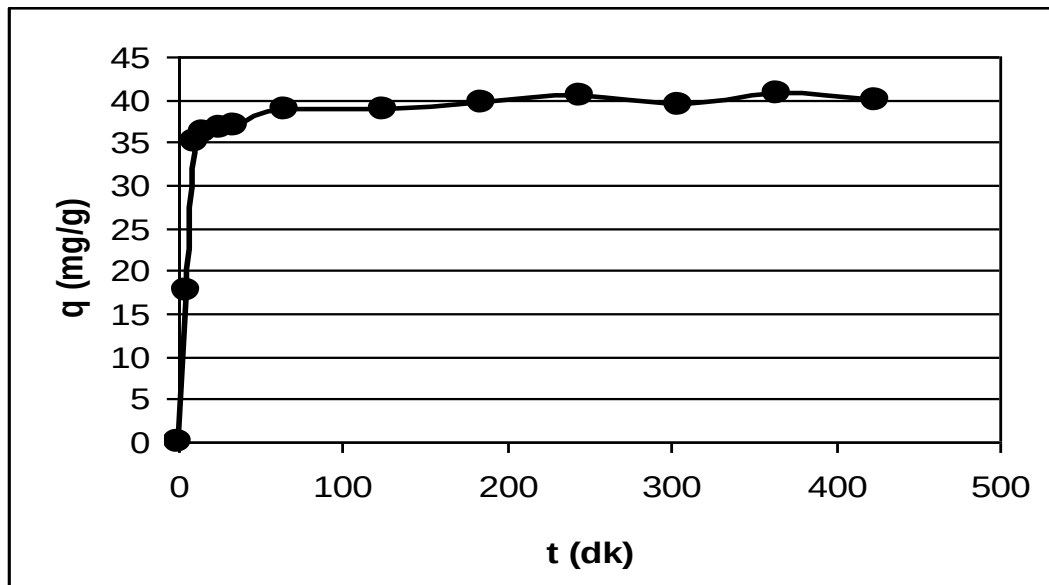


Şekil 3.20. Su ile ön işlem görmüş pomza ile Remazol Sarı (RR) biyosorpsiyonunda biyosorpsiyon kapasitesinin zamanla değişimi ($\text{pH}=2$; $C_0=400$ ppm; $C_b=4$ g/L; $T=25$ °C; Karıştırma hızı = 140 rpm)

EK-3. (devam) Biyosorpsiyon deneylerinden elde edilen % giderim ve q (mg/g) değerlerinin zamanla değişim grafikleri

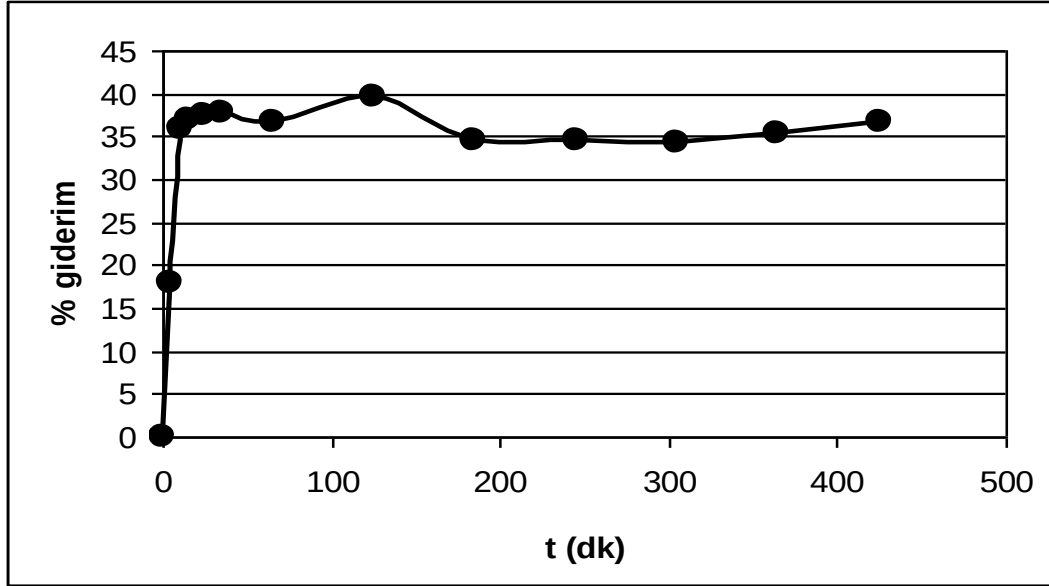


Şekil 3.21. HCl ile ön işlem görmüş pomza ile Remazol Sarı (RR) biyosorpsiyonunda % giderimin zamanla değişimi ($\text{pH}=2$; $C_0=400$ ppm; $C_b=4$ g/L; $T=25$ °C; Karıştırma hızı = 140 rpm)

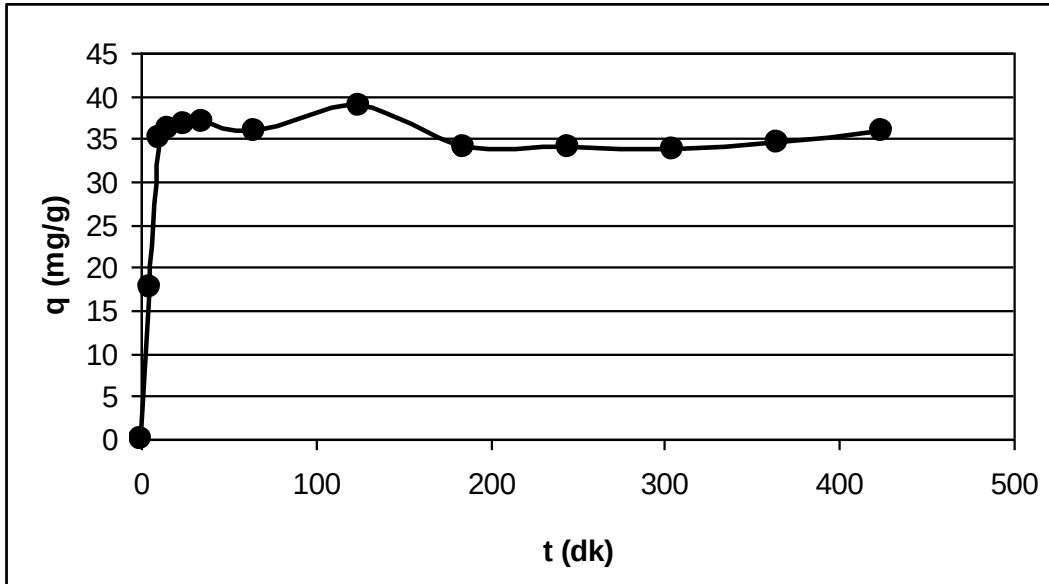


Şekil 3.22. HCl ile ön işlem görmüş pomza ile Remazol Sarı (RR) biyosorpsiyonunda biyosorpsiyon kapasitesinin zamanla değişimi ($\text{pH}=2$; $C_0=400$ ppm; $C_b=4$ g/L; $T=25$ °C; Karıştırma hızı = 140 rpm)

EK-3. (devam) Biyosorpsiyon deneylerinden elde edilen % giderim ve q (mg/g) değerlerinin zamanla değişim grafikleri

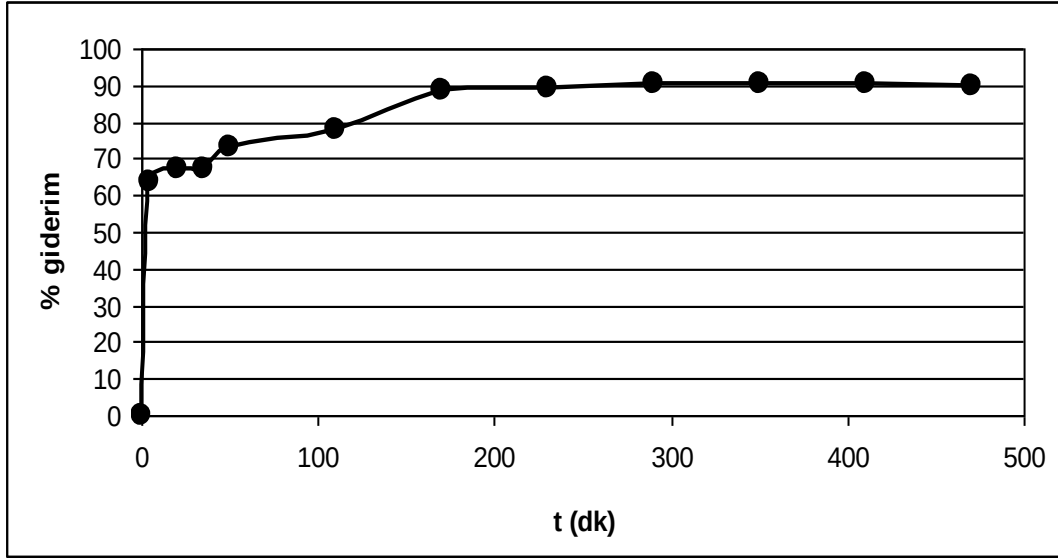


Şekil 3.23. NaOH ile ön işlem görmüş pomza ile Remazol Sarı (RR) biyosorpsiyonunda % giderimin zamanla değişimi (pH=2; C_0 = 400 ppm; C_b = 4 g/L; T = 25 °C; Karıştırma hızı = 140 rpm)

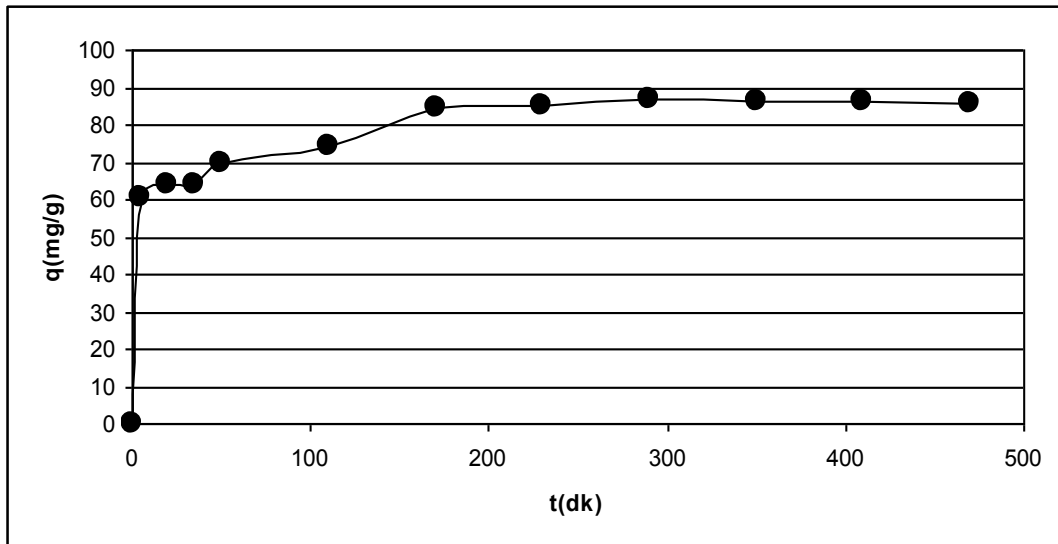


Şekil 3.24. NaOH ile ön işlem görmüş pomza ile Remazol Sarı (RR) biyosorpsiyonunda biyosorpsiyon kapasitesinin zamanla değişimi (pH=2; C_0 = 400 ppm; C_b = 4 g/L; T = 25 °C; Karıştırma hızı = 140 rpm)

EK-3. (devam) Biyosorpsiyon deneylerinden elde edilen % giderim ve q (mg/g) değerlerinin zamanla değişim grafikleri

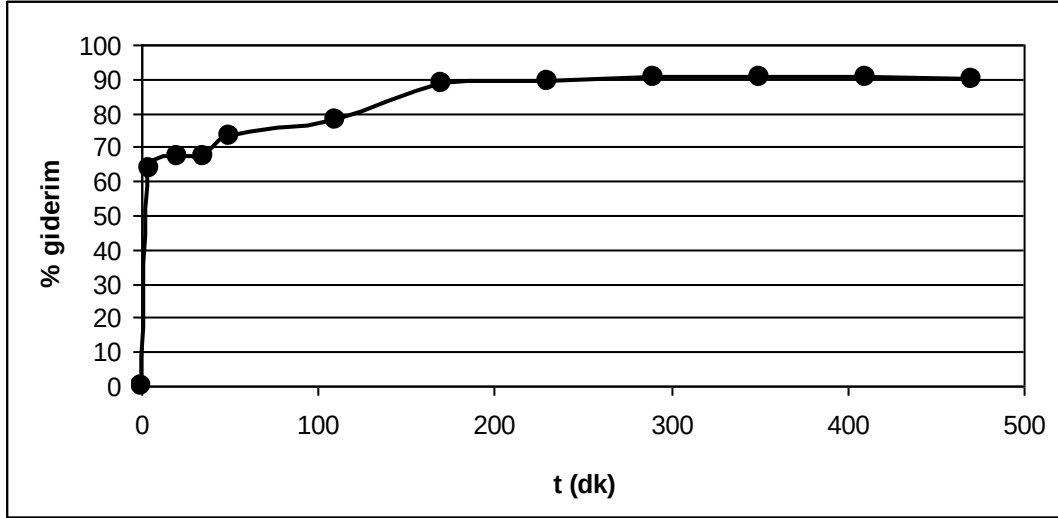


Şekil 3.25. Su ile ön işlem görmüş pomzanın üreme ortamına eklenmesi ile elde edilen immobilize biyosorbent ile Remazol Sarı (RR) biyosorpsiyonunda % giderimin zamanla değişimi ($\text{pH}=2$; $C_0=400$ ppm; $C_b=4$ g/L; $T=25$ °C; Karıştırma hızı = 140 rpm)

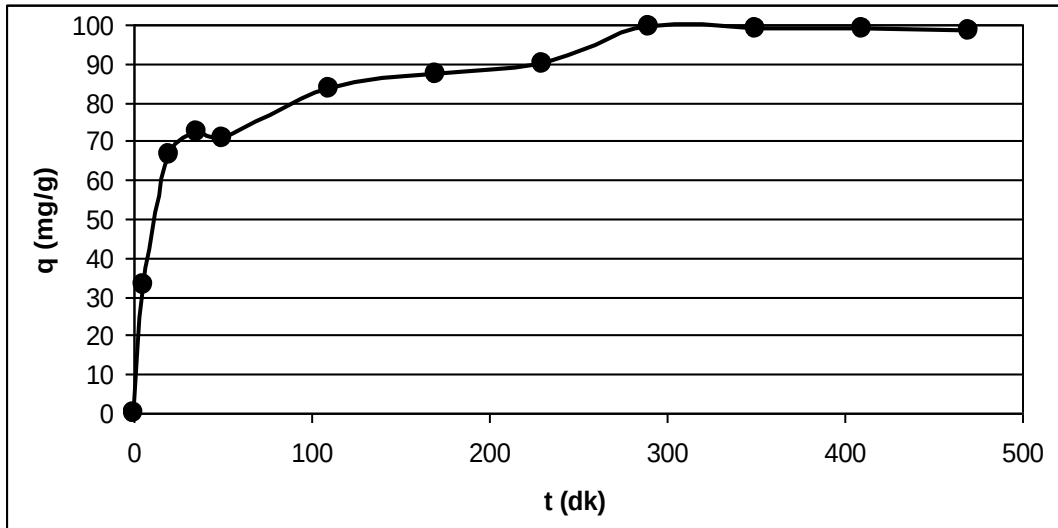


Şekil 3.26. Su ile ön işlem görmüş pomzanın üreme ortamına eklenmesi ile elde edilen immobilize biyosorbent ile Remazol Sarı (RR) biyosorpsiyonunda biyosorpsiyon kapasitesinin zamanla değişimi ($\text{pH}=2$; $C_0=400$ ppm; $C_b=4$ g/L; $T=25$ °C; Karıştırma hızı = 140 rpm)

EK-3. (devam) Biyosorpsiyon deneylerinden elde edilen % giderim ve q (mg/g) değerlerinin zamanla değişim grafikleri

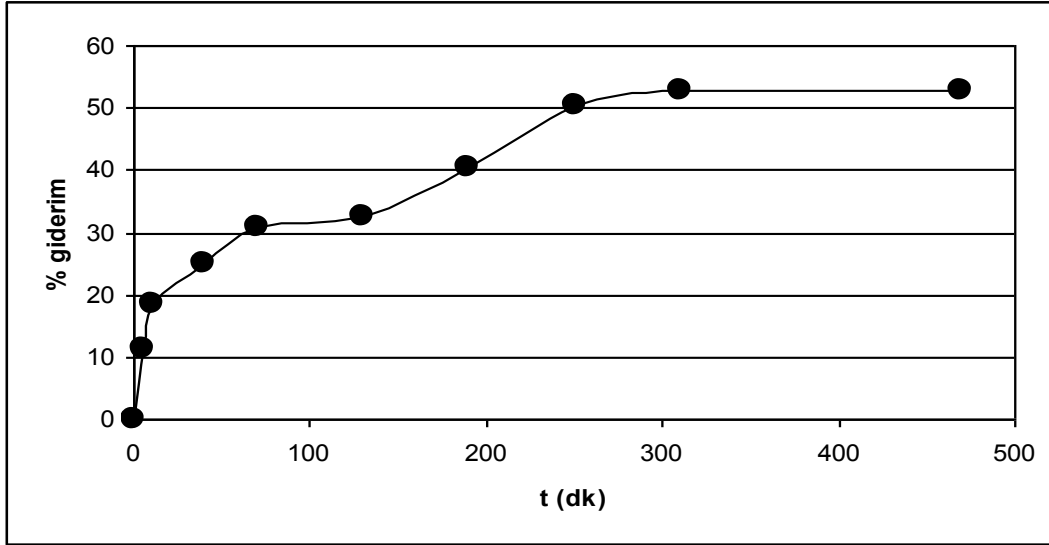


Şekil 3.27. HCl ile işlem görmüş pomzanın üreme ortamına eklenmesi ile elde edilen immobilize biyosorbent ile Remazol Sarı (RR) biyosorpsiyonunda % giderimin zamanla değişimi ($pH=2$; $C_0=400$ ppm; $C_b=4$ g/L; $T=25$ °C; Karıştırma hızı = 140 rpm)

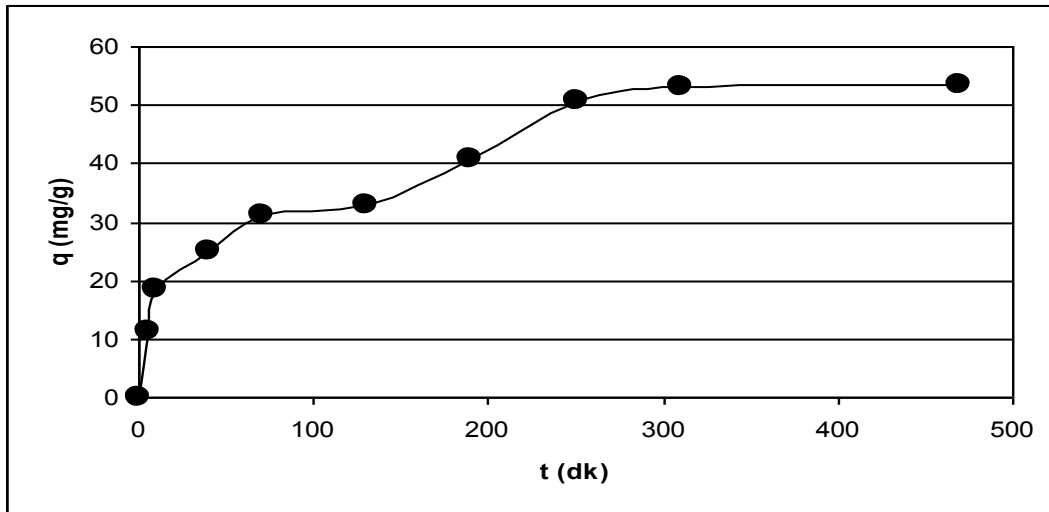


Şekil 3.28. HCl ile işlem görmüş pomzanın üreme ortamına eklenmesi ile elde edilen immobilize biyosorbent ile Remazol Sarı (RR) biyosorpsiyonunda biyosorpsiyon kapasitesinin zamanla değişimi ($pH=2$; $C_0=400$ ppm; $C_b=4$ g/L; $T=25$ °C; Karıştırma hızı = 140 rpm)

EK-3. (devam) Biyosorpsiyon deneylerinden elde edilen % giderim ve q (mg/g) değerlerinin zamanla değişim grafikleri

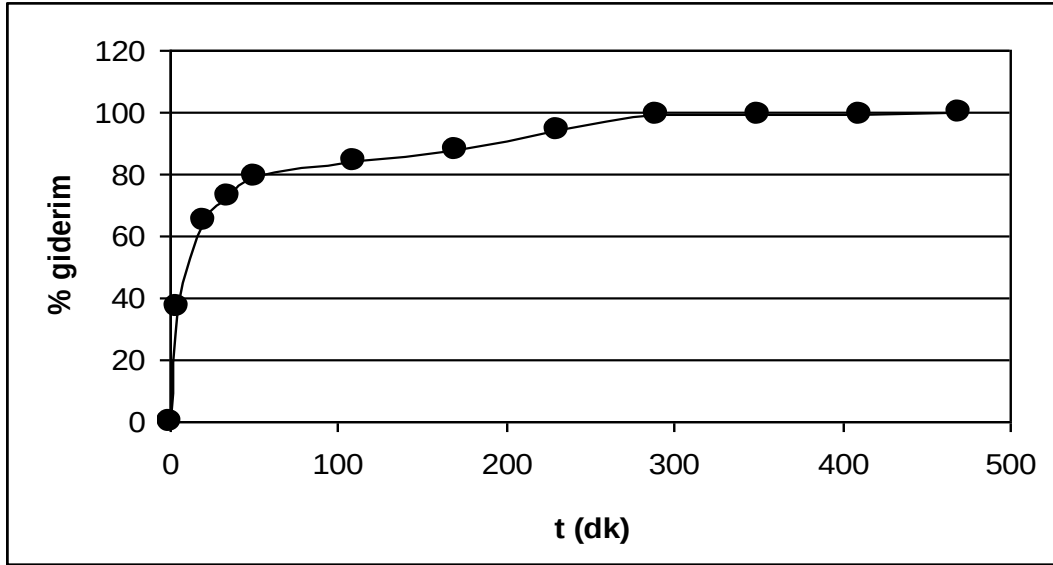


Şekil 3.29. NaOH ile ön işlem görmüş pomzanın üreme ortamına eklenmesi ile elde edilen immobilize biyosorbent ile Remazol Sarı (RR) biyosorpsiyonunda % giderimin zamanla değişimi ($pH=2$; $C_0=400$ ppm; $C_b=4$ g/L; $T=25$ °C; Karıştırma hızı = 140 rpm)

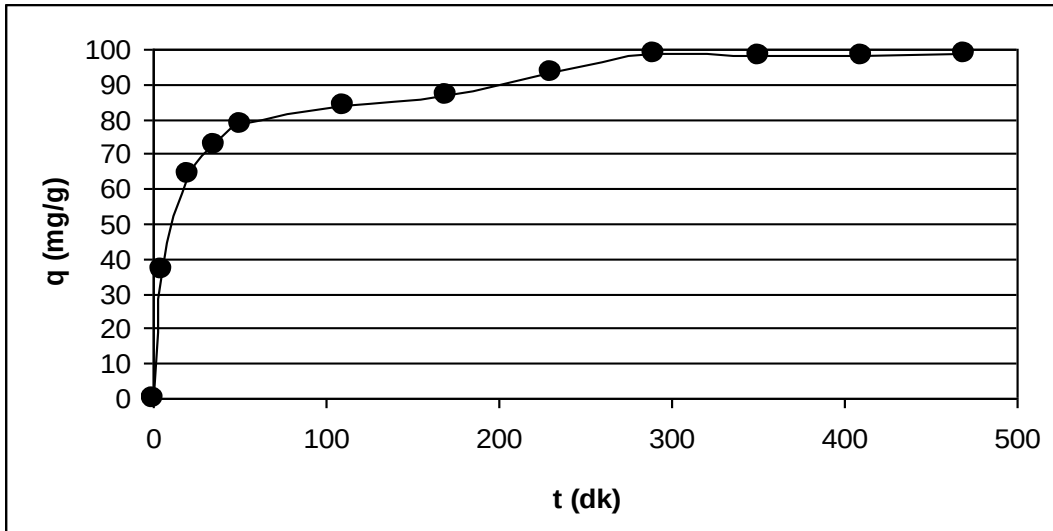


Şekil 3.30. NaOH ile ön işlem görmüş pomzanın üreme ortamına eklenmesi ile elde edilen immobilize biyosorbent ile Remazol Sarı (RR) biyosorpsiyonunda biyosorpsiyon kapasitesinin zamanla değişimi ($pH=2$; $C_0=400$ ppm; $C_b=4$ g/L; $T=25$ °C; Karıştırma hızı = 140 rpm)

EK-3. (devam) Biyosorpsiyon deneylerinden elde edilen % giderim ve q (mg/g) değerlerinin zamanla değişim grafikleri



Şekil 3.31. Optimum çalışma koşullarında % giderimin zamanla değişimi (pH=3; C_0 = 400 ppm; C_b = 2,5 g/L; $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$; Karıştırma hızı = 140 rpm)



Şekil 3.32 Optimum çalışma koşullarında biyosorpsiyon kapasitesinin zamanla değişimi (pH=3; C_0 = 400 ppm; C_b = 2,5 g/L; $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$; Karıştırma hızı = 140 rpm)

EK-4. Design Expert 9.0 program verileri

Anova for Response Surface Quadratic model						
Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]						
	Sum of		Mean	F	p-value	
Source	Squares	df	Square	Value	Prob > F	
Model	26918,99	9	2991,00	45,54	< 0,0001	significant
<i>pH</i>	4072,54	1	4072,54	62,01	< 0,0001	
<i>C_b</i>	2887,15	1	2887,15	43,96	< 0,0001	
<i>C₀</i>	9199,87	1	9199,87	140,08	< 0,0001	
<i>pH</i> * <i>C_b</i>	6,13	1	6,13	0,093	0,7663	
<i>pH</i> * <i>C₀</i>	120,13	1	120,13	1,83	0,2060	
<i>C_b</i> * <i>C₀</i>	120,12	1	120,12	1,83	0,2060	
<i>pH</i> ²	5175,25	1	5175,25	78,80	< 0,0001	
<i>C_b</i> ²	3846,19	1	3846,19	58,56	< 0,0001	
<i>C₀</i> ²	4096,25	1	4096,25	62,37	< 0,0001	
Residual	656,76	10	65,68			
<i>Lack of Fit</i>	653,92	5	130,78	230,80	< 0,0001	significant
<i>Pure Error</i>	2,83	5	0,57			
Cor Total	27575,75	19				

The Model F-value of 45,54 implies the model is significant. There is only a 0,01% chance that an F-value this large could occur due to noise. Values of "Prob > F" less than 0,0500 indicate model terms are significant. In this case A, B, C, A², B², C² are significant model terms. Values greater than 0,1000 indicate the model terms are not significant.

If there are many insignificant model terms (not counting those required to support hierarchy), model reduction may improve your model. The "Lack of Fit F-value" of 230,80 implies the Lack of Fit is significant. There is only a 0,01% chance that a "Lack of Fit F-value" this large could occur due to noise. Significant lack of fit is bad -- we want the model to fit.

Std. Dev.	8,10	R-Squared	0,9762
Mean	63,25	Adj R-Squared	0,9547
C.V. %	12,81	Pred R-Squared	0,8131
PRESS	5153,19	Adeq Precision	19,912

EK-4. (devam) Design Expert 9.0 program verileri

The "Pred R-Squared" of 0,8131 is in reasonable agreement with the "Adj R-Squared" of 0,9547; i.e. the difference is less than 0,2.

"Adeq Precision" measures the signal to noise ratio. A ratio greater than 4 is desirable. Your ratio of 19,912 indicates an adequate signal. This model can be used to navigate the design space.

	Coefficient		Standard	95% CI	95% CI	
Factor	Estimate	df	Error	Low	High	VIF
Intercept	98,17	1	3,31	90,79	105,54	
A-pH	-17,06	1	2,17	-21,88	-12,23	1,00
B-C _b	14,36	1	2,17	9,53	19,19	1,00
C-C ₀	-25,63	1	2,17	-30,46	-20,81	1,00
AB	0,88	1	2,87	-5,51	7,26	1,00
AC	3,88	1	2,87	-2,51	10,26	1,00
BC	-3,87	1	2,87	-10,26	2,51	1,00
A ²	-18,13	1	2,04	-22,68	-13,58	1,03
B ²	-15,63	1	2,04	-20,18	-11,08	1,03
C ²	-16,13	1	2,04	-20,68	-11,58	1,03

Final Equation in Terms of Coded Factors	
R1	=
+98,17	
-17,06	* A
+14,36	* B
-25,63	* C
+0,88	* AB
+3,88	* AC
-3,87	* BC
-18,13	* A ²
-15,63	* B ²
-16,13	* C ²

The equation in terms of coded factors can be used to make predictions about the response for given levels of each factor. By default, the high levels of the factors are coded as +1 and the low levels of the factors are coded as -1. The coded equation is useful for identifying the relative impact of the factors by comparing the factor coefficients.

EK-4. (devam) Design Expert 9.0 program verileri

Final Equation in Terms of Actual Factors	
R1	=
-150,18035	
+81,76873	* pH
+97,62045	* C _b
+0,18468	* C ₀
+0,87500	* pH * C _b
+0,019375	* pH * C ₀
-0,019375	* C _b * C ₀
-18,12698	* pH ²
-15,62698	* C _b ²
-4,03175E-004	* C ₀ ²

The equation in terms of actual factors can be used to make predictions about the response for given levels of each factor. Here, the levels should be specified in the original units for each factor. This equation should not be used to determine the relative impact of each factor because the coefficients are scaled to accommodate the units of each factor and the intercept is not at the center of the design space.

Proceed to Diagnostic Plots (the next icon in progression). Be sure to look at the:

- 1) Normal probability plot of the studentized residuals to check for normality of residuals.
- 2) Studentized residuals versus predicted values to check for constant error.
- 3) Externally Studentized Residuals to look for outliers, i.e., influential values.
- 4) Box-Cox plot for power transformations.

If all the model statistics and diagnostic plots are OK, finish up with the Model Graphs icon.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ERDEM, Fatma
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 26/09/1982 Ankara
 Medeni Hali : Evli
 e-posta : fatmaduran82@gmail.com



Eğitim Derecesi	Okul/Program	Mezuniyet Yılı
Doktora	Gazi Üniversitesi, F.B.E, Kimya Müh.	Devam Ediyor
Yüksek Lisans	Gazi Üniversitesi, F.B,E, Kimya Müh.	2008
Lisans	Gazi Üniversitesi, Kimya Mühendisliği	2005
Lise	Fatih Sultan Mehmet Lisesi (Y.D.A)	2000

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2012 - Halen	Türkiye İlaç ve Tıbbi Cihaz Kurumu	Kim. Müh.
2009 – 2012	Refik Saydam Hıfzıssıhha Merkezi Başk.	Kim. Müh.
2005-2009	Gazi Üniversitesi	Arş. Gör.

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

Hobiler

Basketbol, Fotoğraf, Ebru Sanatı



GAZİ GELECEKTİR..