



**PROCION DEEP RED BOYAR MADDESİNİN MISIR KOÇANINA
TUTUKLANMIŞ *Saccharomyces cerevisiae* KULLANILARAK SULU
ORTAMDAN GİDERİMİNDE KAPASİTE ARTIRIM ÇALIŞMASI**

Gizem COŞKUN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

HAZİRAN 2016

Gizem COŞKUN tarafından hazırlanan “PROCION DEEP RED BOYAR MADDESİNİN MISIR KOÇANINA TUTUKLANMIŞ *Saccharomyces cerevisiae* KULLANILARAK SULU ORTAMDAN GİDERİMİNDE KAPASİTE ARTIRIM ÇALIŞMASI” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından ile Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Doç. Dr. Ayşe TOSUN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu Onaylıyorum

.....

Başkan: Prof. Dr. Afife GÜVENÇ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu Onaylıyorum

.....

Üye: Doç. Dr. Muzaffer BALBAŞI

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu Onaylıyorum

.....

Tez Savunma Tarihi: 10/06/2016

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

.....

Prof. Dr. Hadi GÖKÇEN

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Bilişim 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.

Gizem COŞKUN

10.06.2016

PROCION DEEP RED BOYAR MADDESİNİN MISIR KOÇANINA TUTUKLANMIŞ
Saccharomyces cerevisiae KULLANILARAK SULU ORTAMDAN GİDERİMİNDE
 KAPASİTE ARTIRIM ÇALIŞMASI

(Yüksek Lisans Tezi)

Gizem COŞKUN

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
 FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Haziran 2016

ÖZET

Bu çalışmada, tekstil endüstrisinde kullanılan ve çevre için önemli kirlilik nedeni olan boyar maddelerden Procion Deep Red reaktif boyar maddesinin, mısır koçanı ile biyosorpsiyonu incelenmiştir. Öncelikle, uygun ortam pH değeri ve biyosorbent derişimi araştırılmış ve pH=2; C_o = 100 ppm; C_b = 20 g/L; $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve karıştırma hızı = 115 rpm koşullarında % 97,8 giderim ve 5,6 mg/g biyosorpsiyon kapasitesine ulaşılmıştır. İkinci aşamada mısır koçanının düşük kapasite değerinin artırılmasına yönelik çalışmalar yapılmış ve yapısına boya gideriminde yüksek kapasite değerine sahip *S. cerevisiae* mayası tutuklanmıştır. Tutuklanmanın karakteri SEM analizlerinden elde edilen fotoğraflarla irdelenmiştir. Procion Deep Red'in *S. cerevisiae* tutuklanmış mısır koçanı ile biyosorpsiyonu sonucu; pH=2; C_o = 100 ppm; C_b = 2,5 g/L; $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve karıştırma hızı = 115 rpm koşullarında, % 96,9 giderim ve 36,3 mg/g biyosorpsiyon kapasitesine ulaşılmıştır. Elde edilen deneysel veriler izoterm modellerine uygulanarak model sabitleri belirlenmiştir. Biyosorpsiyon prosesine ait termodinamik parametreler hesaplanmış ve sistemin kinetik hız modellerine uyumluluğu araştırılmıştır. Biyosorpsiyon prosesi için; izoterm modellerinden Langmiur denge modeli, kinetik çalışmalarından ikinci derecemsi kinetik modelinin uygunluk göstermiştir ve termodinamik çalışmalar sonucunda biyosorpsiyon ısısı 3,08 kcal/mol; aktivasyon enerjisi 1,63 kcal/mol olarak belirlenmiştir. Çalışmanın son aşamasında, Cevap Yüzey Yöntemi Merkezi Kompozit Tasarım metodu kullanılarak, kapasite üzerinde etkisi olduğu düşünülen parametrelerin optimizasyon çalışması gerçekleştirilmiş ve sonucunda ise çalışılan aralıktaki optimum değerler pH =2,5; C_o = 150 ppm ve C_b =0,625 g/L olarak belirlenmiştir. Belirlenen bu optimum değerlerde önerilen model tarafından hesaplanan biyosorpsiyon kapasitesi 109,75 mg/g'dır.

Bilim Kodu : 91203
 Anahtar Kelimeler : Biyosorpsiyon, *Saccharomyces cerevisiae*, Procion Deep Red, Cevap Yüzey Yöntemi, Tutuklanma
 Sayfa Adedi : 115
 Danışman : Doç. Dr. Ayşe TOSUN

STUDY OF CAPACITY INCREASING THE REMOVAL OF PROCION DEEP RED
DYE FROM AQUEOUS SOLUTION USING *Saccharomyces cerevisiae* IMMOBILIZED
ON THE CORNCOB

(M. Sc. Thesis)

Gizem COŞKUN

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

June 2016

ABSTRACT

In this study, biosorption of Procion Deep Red reactive dye used in textile industries and caused significant environmental pollution by corncob has been investigated. Primarily, the effects of initial pH and biosorbent concentration were searched and at pH = 2; $C_0 = 100$ ppm; $C_b = 20$ g/L; $T = 30$ °C with a stirring rate = 115 rpm the highest removal 97,8% and biosorption capacity 5,6 mg/g were reached. At second stage, for increased the biosorption capacity of corncob, *S. cerevisiae* which has high capacity value was immobilized on the corncob under optimum conditions. Immobilization character was scrutinized by using SEM analyses photos. Result of biosorption of Procion Deep Red using *S. cerevisiae* immobilized corncob at pH = 2; $C_0 = 100$ ppm; $C_b = 2,5$ g/L; $T = 30$ °C with a stirring rate = 115 rpm the highest removal 96,9% and biosorption capacity 36,3 mg/g were reached. By using isotherm models isotherm constants were evaluated. Kinetic model was investigated for the biosorption process and thermodynamic parameters were also calculated. Biosorption of Procion Deep Red by *S. cerevisiae* immobilized corncob was clearly explained by Langmuir model, biosorption kinetic was explained by pseudo-second degree rate equation. Biosorption heat was calculated 3,08 kcal/mol. Activation energy was determined 1,63 kcal/mol. Last part of study, by using Response Surface Method Central Composite Design, optimization study was executed and pH = 2,5; $C_0 = 150$ ppm ve $C_b = 0,625$ g/L were determined as optimum values. In this optimum values by using suggested model calculated biosorption capacity value was 109,75 mg/g.

Science Code : 91203

Key Words : Biosorption, *Saccharomyces cerevisiae*, Procion Deep Red, Response Surface Method, Immobilization

Page Number : 115

Supervisor : Doç. Dr. Ayşe TOSUN

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışması boyunca her zaman engin bilgi birikimi ve tecrübeleriyle yol göstericisi olan, bütün sevecenliği ve her zaman kucak açan sıcak tavırlarıyla yanımda olan, her başım sıkıştığında yanına gidip rahatça sıkıntımı paylaşabildiğim ve bütün sıkıntılı süreçlerden zararsız çıkmamı sağlayan, hayatımdaki en önemli süreçlerde anlayışını hiçbir zaman esirgemeyen çok değerli hocam Doç. Dr. Ayşe TOSUN'a çok teşekkür ederim.

Sonsuz güven veren sevgilerini her gün yanımda hissettiğim sevgili babam Ünal Demircioğlu, annem Jale Demircioğlu ve kardeşim Mustafa Yağz Demircioğlu'na çok teşekkür ederim.

Hem lisans hem yüksek lisans hayatım boyunca yanımdan hiç ayrılmayan, konuşmadan anlaşılabildiğim, hayatımın en güzel anlarının şahidi, dostum, kardeşim Gamze Birincioğlu'na çok teşekkür ederim.

Mutluluğumun yegane sebebi olan, hayatta her şeyin bir zamanı olduğuna ve olduğu zamanda en güzel şekliyle olacağına inancımı boşa çıkarmayan, her zaman yanımda olup bana güç veren biricik nişanlım Onur Coşkun'a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. TEORİK BİLGİLER	3
2.1. Su Kirliliği Nedir?.....	3
2.1.1. Su kirliliğinin nedenleri.....	3
2.2. Atık Su Nedir?.....	4
2.2.1. Tekstil endüstrisi atık suları kaynakları ve özellikleri	5
2.3. Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Boyar Maddeler.....	6
2.3.1. Reaktif boyar maddeler	7
2.4. Tekstil Endüstrisi Atık Sularında Renk Giderme Yöntemleri	10
2.4.1. Fiziksel prosesler	10
2.4.2. Kimyasal prosesler	12
2.4.3. Biyolojik prosesler	13
2.5. Tekstil Endüstrisi Atık Sularında Biyosorpsiyon.....	14
2.5.1. Biyosorpsiyon üzerine etki eden faktörler	15
2.5.2. Biyosorpsiyonun avantajları ve dezavantajları	16
2.5.3. Biyosorpsiyon mekanizmaları.....	17
2.5.4. Biyosorbent materyali	18

Sayfa

2.5.5. İmmobilizasyon.....	24
2.6. Deney Sisteminin Matematiksel Olarak Tanımlanması.....	29
2.6.1. Denge modelleme.....	29
2.6.2. Kinetik modelleme	31
2.6.3. Hataların karelerinin toplamı yöntemi.....	32
2.6.4. Cevap yüzey yöntemi.....	33
3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	37
4. DENEYSEL ÇALIŞMA	41
4.1. Biyosorbentlerin Hazırlanması.....	41
4.1.1. Mısır koçanının hazırlanması.....	41
4.1.2. <i>S. cerevisiae</i> mayasının hazırlanması.....	41
4.1.3. <i>S. cerevisiae</i> mayası tutuklanmış mısır koçanının hazırlanması.....	44
4.1.4. SEM analizi.....	44
4.2. Biyosorpsiyon Deneyleri.....	45
4.2.1. Boya analizlerinin yapılması.....	45
4.2.2. Dengeye gelme süresinin belirlenmesi.....	45
4.2.3. Biyosorpsiyona etki eden bazı parametrelerin incelenmesi	46
4.3. Procion Deep Red Biyosorpsiyonunun Uygun Olduğu Denge Modelinin Belirlenmesi.....	46
4.4. Procion Deep Red Biyosorpsiyonunun Uygun Olduğu Kinetik Modelinin Belirlenmesi.....	47
4.5. Cevap Yüzey Yönteminin Uygulanması.....	47
5. DENEYSEL BULGULAR VE DEĞERLENDİRME	49
5.1. Procion Deep Red Boyasının Dalga Boyunun Belirlenmesi.....	49
5.2. Procion Deep Red Boyasının Kalibrasyon Eğrisinin Çizilmesi.....	49
5.3. Procion Deep Red Boyasının Mısır Koçanı ile Biyosorpsiyon Deneyleri.....	50

Sayfa

5.3.1. Procion Deep Red'in mısır koçanı ile biyosorpsiyonunda dengeye gelme süresinin belirlenmesi.....	50
5.3.2. Procion Deep Red'in mısır koçanı ile biyosorpsiyonuna ortam pH'nın etkisi.....	51
5.3.3. Procion Deep Red'in mısır koçanı ile biyosorpsiyonuna biyokütle derişiminin etkisi.....	53
5.4. Procion Deep Red Boyasının <i>S. cerevisiae</i> Tutuklanmış Mısır Koçanı ile Biyosorpsiyon Deneyleri.....	54
5.4.1. Procion Deep Red'in <i>S. cerevisiae</i> tutuklanmış mısır koçanı ile biyosorpsiyonuna biyokütle derişiminin etkisi.....	55
5.4.2. Procion Deep Red'in biyosorpsiyonunda <i>S. cerevisiae</i> tutuklanmış mısır koçanı biyosorbentine ısı işlem etkisi.....	56
5.5. <i>S. cerevisiae</i> Tutuklanmış Mısır Koçanı Biyosorbentinin SEM Analizi.....	57
5.6. Procion Deep Red Biyosorpsiyonunun Denge Modellerine Uygulanması.....	59
5.7. Procion Deep Red Biyosorpsiyonunun Kinetik Modellerine Uygulanması.....	64
5.8. Procion Deep Red Biyosorsiyonunun Termodinamik İncelenmesi	68
5.9. Procion Deep Red Biyosorpsiyonunun Cevap Yüzey Yöntemi ile İncelenmesi	71
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	81
KAYNAKLAR.....	87
EKLER	95
EK-1. <i>S. cerevisiae</i> Mayası Tutuklanmış Mısır Koçanın Görünümü.....	96
EK-2. Kalibrasyon Eğrisi İçin Hazırlanan Çözeltilerin Görünümü.....	97
EK-3. Farklı Dalga Boylarına Karşılık Gelen Absorbans Değerleri.....	98
EK-4. Procion Deep Red İçin Kalibrasyon Grafiği Verileri.....	99
EK-5. Procion Deep Red Biyosorpsiyonunun Dengeye Gelme Süresinin Belirlenmesi.....	100
EK-6. Procion Deep Red'in Biyosorpsiyonunda Ortam pH'nın Etkisi.....	101
EK-7. Procion Deep Red'in Biyosorpsiyonunda Biyokütle Derişimi Etkisi.....	102
EK-8. Procion Deep Red'in Biyosorpsiyonunda Biyokütle Derişimi Etkisi.....	103

Sayfa

EK-9. Procion Deep Red'in Biyosorpsiyonunda Isıl İşlem Etkisi.....	104
EK-10. Procion Deep Red'in Biyosorpsiyonu İçin Langmuir İzotermi	105
EK-11. Procion Deep Red'in Biyosorpsiyonu İçin Langmuir İzotermi	106
EK-12. Procion Deep Red'in Biyosorpsiyonu İçin Freundlich İzotermi.....	107
EK-13. Procion Deep Red'in Biyosorpsiyonu İçin Freundlich İzotermi.....	108
EK-14. Procion Deep Red'in Biyosorpsiyonu İçin Birinci Derecemsi Kinetik Modelinin Uygulanması.....	109
EK-15. Procion Deep Red'in Biyosorpsiyonu İçin İkinci Derecemsi Kinetik Modelinin Uygulanması.....	110
EK-16. Procion Deep Red'in Biyosorpsiyonu İçin Partikül İçi Difüzyon Kinetik Modelinin Uygulanması.....	111
EK-17. Procion Deep Red'in Biyosorpsiyonu İçin Biyosorpsiyon Isısının Hesaplanması	112
EK-18. Procion Deep Red'in Biyosorpsiyonu İçin Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması	113
EK-19. Mısır, <i>S. cerevisiae</i> ve <i>S. cerevisiae</i> Tutuklanmış Mısır Koçanı Verilerinin Karşılaştırılması	114
ÖZGEÇMİŞ	115

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Tekstil endüstrilerine ait işlem basamakları ve atık su karakterizasyonu.....	5
Çizelge 2.2. Tekstil boyama endüstrisinde kullanılan başlıca boyalar	7
Çizelge 4.1. Procion Deep Red biyosorpsiyonu için MKT deney programı.....	47
Çizelge 5.1. Procion Deep Red reaktif boyar maddesi için farklı sıcaklıklarda hesaplanan Langmuir izoterm modelinin parametreleri.....	60
Çizelge 5.2. Farklı sıcaklıklarda Procion Deep Red reaktif boyar maddesi için Langmuir modeli ile hesaplanan $q_{e, hesap}$ değerleri.....	60
Çizelge 5.3. Procion Deep Red reaktif boyar maddesi için farklı sıcaklıklarda hesaplanan Freundlich model parametreleri.....	62
Çizelge 5.4. Farklı sıcaklıklarda Procion Deep Red reaktif boyar maddesi için Freundlich modeli ile hesaplanan $q_{e, hesap}$ değerleri.....	63
Çizelge 5.5. Procion Deep Red reaktif boyası için farklı sıcaklıklardaki kinetik model hız sabitlerinin karşılaştırılması	67
Çizelge 5.6. Kinetik modeller için hataların karelerinin toplamı yöntemi ile hesaplanan hata değerleri.....	67
Çizelge 5.7. Procion Deep Red biyosorpsiyonunun optimizasyonu için MKT deneyi verileri.....	72
Çizelge 5.8. Procion Deep Red biyosorpsiyonunun optimizasyonu için MKT ANOVA testi sonuçları.....	73
Çizelge 5.9. Procion Deep Red biyosorbent kapasitesi için oluşturulan modelin tanımlayıcı istatistiksel değerleri.....	75
Çizelge 5.10. Optimizasyon için belirlenen faktörlerin alt ve üst sınırları.....	79
Çizelge 5.11. Design Expert programının söz konusu işlem için önerdiği optimum nokta çözümleri.....	79
Çizelge 6.1. Deneysel olarak elde edilen sonuçlar tablosu.....	81
Çizelge 6.2. Parametrik ve optimizasyon çalışmalarının koşulları.....	84

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Endüstriyel sistem ve atıklar.....	4
Şekil 2.2. Reaktif boyar maddelerin genel yapısı	8
Şekil 2.3. Procion Deep Red boyasının moleküler yapısı.....	9
Şekil 2.4. Boyar madde içeren atık suların arıtımında kullanılan prosesler diyagramı	10
Şekil 2.5. Biyosorsiyonun avantajlarını ve dezavantajlarını gösteren diyagram	16
Şekil 2.6. Biyosorpsiyon mekanizması (a) Hücre metobolizmasına göre sınıflandırılmış (b) Boya alımının gerçekleştiği bölgelere göre sınıflandırılmış.....	18
Şekil 2.7. S. cerevisiae'nın görünümü	21
Şekil 2.8. Biyokütlelerin biyosorbentlere dönüştürülmesinde aşamalar	22
Şekil 2.9. İmmobilizasyon yöntemleri	25
Şekil 2.10. Hücre immobilizasyonu teknikleri.....	28
Şekil 2.11. Merkezi kompozit tasarımının şematik diyagramı	34
Şekil 4.1. Eğik agar ortamının hazırlama proses basamakları	42
Şekil 4.2. Ön aktifleştirme ve üreme ortamlarının hazırlama proses basamakları	43
Şekil 4.3. Tutuklanma işlemi proses basamakları.....	44
Şekil 5.1. Procion Deep Red reaktif boyar maddesinin spektrum taraması.....	49
Şekil 5.2. Procion Deep Red reaktif boyar maddesinin kalibrasyon grafiği.....	50
Şekil 5.3. Procion Deep Red çözeltisi biyosorpsiyonu için zamana karşı konsantrasyon değişimi (C=100ppm,V=100ml,T=30°C,pH=3,115rpm,20g/L).....	51
Şekil 5.4. Procion Deep Red çözeltisi biyosorpsiyonu için pH'a karşı % giderim değişimi (C=100ppm, V=100ml, T=30°C, 115rpm, 20g/L)	52
Şekil 5.5. Procion Deep Red çözeltisi biyosorpsiyonu için biyokütle derişimine karşı % giderim ve kapasite değişimi (C=100 ppm, V=50 ml, T=30°C, pH=2, 115 rpm)	53

Şekil	Sayfa
Şekil 5.6. Procion Deep Red reaktif boyası için mısır koçanı ve <i>S. Cerevisiae</i> tutuklanmış mısır koçanı verilerinin karşılaştırılması (C=100 ppm, V=50 ml, T=30°C, pH=2, 115 rpm, 2,5 g/L).....	54
Şekil 5.7. Procion Deep Red çözeltisi biyosorpsiyonu için biyokütle derişimine karşı % giderim ve kapasite değişimi (C=100 ppm, V=50 ml, T=30°C, pH=2, 115 rpm).....	55
Şekil 5.8. Procion Deep Red çözeltisi biyosorpsiyonunda ısı işlem etkisi için % giderim ve kapasite değişimi(C=100 ppm, V=50 ml, T=30°C, pH=2, 115 rpm, 0,625 g/L).....	56
Şekil 5.9. Mısır koçanı taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü.....	57
Şekil 5.10. <i>S. cerevisiae</i> mayası tutuklanmış mısır koçanı Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüsü.....	58
Şekil 5.11. <i>S. cerevisiae</i> mayası tutuklanmış mısır koçanı Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüsü.....	58
Şekil 5.12. Procion Deep Red reaktif boyası için farklı başlangıç boya çözeltisi derişimlerinde ve farklı sıcaklıklardaki Langmuir izotermi.....	59
Şekil 5.13. Langmuir modeli ile hesaplanan kapasite değerleri ile deneysel kapasite değerlerinin farkı.....	61
Şekil 5.14. Procion Deep Red reaktif boyası için farklı başlangıç boya çözeltisi derişimlerinde ve farklı sıcaklıklardaki Freundlich izotermi.....	62
Şekil 5.15. Freundlich modeli ile hesaplanan kapasite değerleri ile deneysel kapasite değerlerinin farkı.....	63
Şekil 5.16. Procion Deep Red reaktif boyası için farklı sıcaklıklardaki birinci derecemi kinetik modeli.....	65
Şekil 5.17. Procion Deep Red reaktif boyası için farklı sıcaklıklardaki ikinci derecemi kinetik modeli.....	66
Şekil 5.18. Procion Deep Red reaktif boyası için farklı sıcaklıklardaki partikül içi difüzyon kinetik modeli.....	66
Şekil 5.19. Procion Deep Red boyasının <i>S. cerevisiae</i> tutuklanmış mısır koçanı ile biyosorpsiyonunda açığa çıkan biyosorpsiyon ısı grafiği.....	69
Şekil 5.20. Procion Deep Red boyasının <i>S. cerevisiae</i> tutuklanmış mısır koçanı ile biyosorpsiyonu için aktivasyon enerjisi grafiği.....	71
Şekil 5.21. Biyosorbent kapasitesi için artık değer normal olasılık grafiği	74

Şekil	Sayfa
Şekil 5.22. Deney numaralarına göre artıkların karşılaştırılması.....	74
Şekil 5.23. Gerçek değerlerin ve tahminlenen değerlerle karşılaştırılması	75
Şekil 5.24. Başlangıç boya konsantrasyonu ve pH'ı Procion Deep Red biyosorbent kapasitesine etkisini gösteren üç boyutlu grafik.....	76
Şekil 5.25. Biyosorbent derişimi ve pH'mProcion Deep Red biyosorbent kapasitesine etkisini gösteren üç boyutlu grafik	77
Şekil 5.26. Başlangıç boya konsantrasyonu ve biyosorbent derişiminin Procion Deep Red biyosorbent kapasitesine etkisini gösteren üç boyutlu grafik	78
Şekil 6.1. Procion Deep Red reaktif boyası için mısır koçanı ve <i>S. cerevisiae</i> tutuklanmış mısır koçanı verilerinin karşılaştırılması (C=100 ppm, V=50 ml, T=30°C, pH=2, 115 rpm).....	83

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklamalar
b	Langmuir izotermi sabiti
C_0	Başlangıç boya iyonu derişimi, ppm
C_e	Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan madde derişimi, mg/L
C_b	Biyokütle derişimi, g/L
E_a	Aktivasyon enerjisi, kcal/mol
k_0	Aktivasyon enerjisi sabiti
k_1	Birinci derecemsi kinetik modeli hız sabiti, L/dk
k_2	İkinci derecemsi kinetik modeli hız sabiti, g/mg.dk
k_i	Partikül içi difüzyon modeli sabiti, mg/g.dk ^{0,5}
K_f	Freundlich izotermi sabiti
n	Heterojenlik faktörü
N	Veri sayısı (SSE yöntemi)
R^2	Korelasyon katsayısı
t	Süre
q_0	Biyosorpsiyon öncesi gram biyokütle başına biyosorplanmış boya miktarı, mg/g
q_1	Birinci derecemsi kinetik modeli için t anında adsorplanan boya iyonu miktarı, mg/g
q_2	İkinci derecemsi kinetik modeli için t anında adsorplanan boya iyonu miktarı, mg/g
q_e	Dengede birim adsorplayıcı ağırlığı başına adsorplanan boya miktarı, mg/g
ΔH	Biyosorpsiyon ısısı, kcal/mol

Kısaltmalar	Açıklamalar
CYY	Cevap Yüzey Yöntemi
MKT	Merkezi Kompozit Tasarım
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SKKY	Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği

1. GİRİŞ

Yaşadığımız yüzyılın en büyük problemlerinden biri çevre kirliliğidir. Hızla artan nüfus ile doğru orantılı olarak artan kentleşme ve sanayileşme çevre kirliliğini tetikleyerek böylesine büyük bir problem haline gelmesine sebep olmuşlardır. Hayatın kaynağı olan suyun kirlenmesi ise hem bizim hem de gelecek nesillerin hayatını tehlikeye atmaktadır. Bu sebeple su kirliliğinin önlenmesi ve atık suların arıtılması ile ilgili çalışmalar bütün bilim insanları için kritik bir hal almıştır.

Hızlı nüfus artışı ve sanayileşme sonucu yaşadığımız küresel iklim değişikliği tatlı su kaynaklarımızın kullanımında bazı sınırlamalar getirmektedir. Özellikle endüstriyel atık suların yeterince arıtılmadan alıcı ortama deşarj edilmesi sonucunda yıllık toplam yağışın havzalar arası dengesiz dağılımı, nüfus ve endüstrinin belirli havzalarda kontrolsüz yoğunlaşması sebebiyle zaten sınırlı olan tatlı su kaynaklarımız kirlenmekte, azalmakta ve kullanılamaz hale gelmektedir. Son dönemde Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği'nde (SKKY) yapılan ilaveler ile tekstil, gıda, kağıt ve kimya gibi endüstriler için alıcı ortamı korumak amacıyla "renk parametresi" yeni bir atık su kirleticisi parametresi olarak tanımlanmıştır [1]. Bu endüstriler içerisinde ise tekstil endüstrisi ülkemiz için oldukça önemli bir yere sahiptir.

Tekstil endüstrisi atık sularının arıtımında kullanılan oksidasyon, koagülasyon-flokülasyon, ozonlama gibi yöntemlerin pahalı, yatırım ve işletme maliyeti yüksek, yeni kirlilikler üreten yöntemler olması sebebiyle alternatif olarak ucuz, kolay ve çevreyi kirliletmeyen yeni yöntemlerin geliştirilmesi arayışı önem kazanmıştır. Canlı ya da ölü mantar, maya, bakteri, alg, tarımsal kaynaklı biyosorbentler (yer fıstığı kabuğu, ay çekirdeği kabuğu gibi) gibi malzemelerin çeşitli organik kirlleticileri adsorplama (biyosorpsiyon) özelliğinin olduğu bilinmektedir. Bu özelliklerden yararlanılarak, tekstil endüstrisi atık sularında bulunan reaktif boyar maddeler ve yüzey aktif maddeler uzaklaştırılabilmektedir. Tarımsal atıkların adsorbent olarak kullanımının artması kimyasal yapıları, doğada çok fazla miktarda bulunmaları ve ekonomik olmalarından kaynaklanmaktadır. Ayrıca tarımsal atıkların kullanılmaları sırasında çevrede yeni bir kirlilik oluşturmamaktadır [2]. Ancak tarımsal atıklarla yapılan çalışmalarda, boya giderimi kapasiteleri oldukça düşük değerlerde bulunmuştur [3-7].

Bu tez çalışmasında, tarımsal atık olan mısır koçanı ile tekstil endüstrisi atık sularında rastlanılan Procion Deep Red reaktif boyar maddesinin sulu ortamdan gideriminde; Öncelikle, uygun ortam pH değeri ve biyosorbent derişimi belirlenmiş ikinci aşamada mısır koçanının düşük kapasite değerin artırılmasına yönelik çalışmalar yapılmıştır. Bunun için, mısır koçanı yapısına, sulu ortamlardan boya gideriminde yüksek kapasiteye sahip *S. cerevisiae* mayası tutuklanmış ve bu formuyla daha yüksek giderim verimleri elde edilmiştir. Maya tutuklanmış mısır koçanı numunesinin SEM analizlerinden elde edilen fotoğraflarla, tutuklanma şekli ve mısır koçanı partikül yüzey yapılarındaki değişiklikler irdelenmiştir. Verimi artırmaya yönelik ısı işlem uygulanmış fakat olumlu sonuç elde edilmemiştir. Mısır koçanına, maya tutuklanmış formuyla, kesikli sistemde çalışmalara devam edilmiştir. Elde edilen biyosorpsiyon verileri Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygulanarak model sabitleri belirlenmiş, biyosorpsiyon prosesine ait termodinamik parametreler hesaplanmış ve sistemin kinetik hız modellerine uyumluluğu araştırılmıştır. Çalışmanın sonunda, boya giderimi kapasitesini önemli ölçüde etkilediği düşünülen parametrelerin (pH, başlangıç boya konsantrasyonu ve biyosorbent miktarı), Design-Expert 9 programı yardımıyla, Merkezi Kompozit Tasarımı (MKT) kullanılarak optimizasyon çalışmaları yapılmıştır.

Bu çalışmanın literatürdeki diğer biyosorpsiyonla boya giderimi çalışmalarından farkı, ekonomik değeri olmayan tarımsal atığın tutuklanma işleminde destek maddesi olarak kullanılmasıdır. Literatürde, tutuklanma destek maddesi olarak genelde reçine jel, alginat, cam yünü ve gözenekli cam gibi inorganik materyaller kullanılmıştır [8].

Çalışmada, mısır koçanının Procion Deep Red boyar maddesinin sulu ortamdan giderim kapasitesi, yapısına *S. cerevisiae* tutuklanarak önemli ölçüde artırılmıştır ve çalışma başarılı şekilde sonuçlanmıştır.

2. TEORİK BİLGİLER

2.1. Su Kirliliği Nedir?

Su kirliliği göl, deniz, yer altı suları gibi su birikintilerinde görülen, çevresinde ve içinde yaşayan tüm canlı türlerine zarar veren bir kirlilik türüdür. Su kirliliğine genel olarak insanların neden olduğu bilinse de bazı zamanlarda canlı türleri arasında bozulan dengeler sonucunda da kirliliğin oluştuğu gözlemlenmiştir.

Su kirliliği, küresel olarak büyük bir sorun olduğu gibi, birçok ölüm ve salgın hastalık olaylarının nedeni olarak görülmektedir. Günde 14,000 insan doğrudan veya dolaylı olarak su kirliliğinin neden olduğu hastalıklar sonucunda yaşamını yitirmektedir [9]. Buna ek olarak gelişmekte olan ve gelişmiş ülkelerde görülen akut sorunların yanında, bu kirliliğin azaltılması için çalışmalar yapılmaktadır. Bugün dünyada yüzde olarak en çok kirli su havzasına sahip olan ülke Amerika Birleşik Devletleri'dir. Son zamanlarda yapılan ulusal bir araştırmada bu ülkedeki nehir havzalarının yüzde kırk beşi, göl havzalarının yüzde kırk yedisi, liman ve haliçlerin yüzde otuz ikisi kirlenmiş durumdadır [10].

2.1.1. Su kirliliğinin nedenleri

Su kirliliğinin başlıca nedenleri; endüstriyel kirlenme, evsel kirlenme, tarımsal kirlenme ve ısı kirlenmesidir. Başlıca su kirlilik kaynakları aşağıdaki gibi sıralanabilir [11]:

- Endüstriyel: Kağıt imalathaneleri, kağıt hamuru hazırlama atölyeleri, kimyasal üretim, çelik fabrikaları, tekstil fabrikaları, gıda işleme birimleri
- Kentsel: Küçük fabrika ve iş alanlarından lağım sularına karışan maddeler, yetersiz işlenmiş lağım sular, evsel atıklarla sulara ulaşan kimyasallar.
- Kombine lağım tesisatları: Yüzeysel akıntılarla sürüklenen kimyasalların karışmasına neden olabilir.
- Tarımsal kirleticiler: Hasat, otlaklar, ambarlar, değişik doğal alanlar, tarlalar
- Silvikültürel: Ormancılık, ekip biçme yol inşaatı
- İmar çalışmaları: Toprak ıslahı, otobanlar
- Doğal kaynakların eldesi: Petrol kuyuları, maden atıklarından sızıntılar.

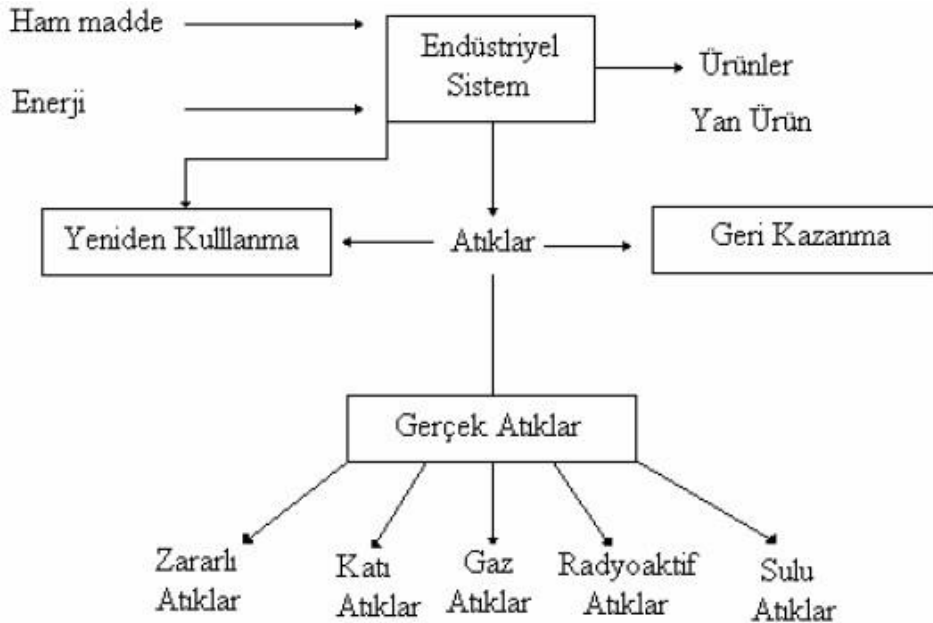
- Atık yoketme uygulamaları: Septik tanklardan, gömülen çöplerden, zararlı atıkyoketme bölgelerinden olan sızıntılar.
- Hidrolojik müdahaleler: Baraj yapımı, kanal açma, sulama çalışmaları vb.

Alışlagelen kirleticiler ise aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilir [11]:

- Çözünmüş oksijen
- Fekal koliform bakteriler
- Suspansiyonel sediment
- Çözünmüş katılar
- Fosfor
- Patojen biyolojik etmenler

2.2. Atık Su Nedir?

Evsel, endüstriyel, tarımsal ve diğer kullanımlar sonucunda kirlenmiş veya özellikleri kısmen veya tamamen değişmiş sular ile maden ocakları ve cevher hazırlama tesislerinden kaynaklanan sular ve yapılaşmış kaplamalı ve kaplamasız şehir bölgelerinden cadde, otopark ve benzeri alanlarda yağışlarda yüzey veya yüzey altı akışa dönüşmesi sonucunda oluşan sular atık su olarak tanımlanabilir [12].



Şekil 2.1. Endüstriyel sistem ve atıklar [13]

Şekil 2.1’de bir endüstriyel sistem ve bu sistemden en genel halde kaynaklanan atık türleri verilmiştir.

Atık sular bir takım fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklere sahiptir. Atık suda bulunan katı maddelerin derişimi, suyun sıcaklığı, pH değeri, kokusu, rengi ve bulanıklığı suyun en önemli fiziksel parametreleridir [14].

2.2.1. Tekstil endüstrisi atık suları kaynakları ve özellikleri

Tekstil ürünleri imalatı ve buna paralel olarak tekstil endüstrisi atık su miktarları da hızla artmakta ve dünyada endüstriyel kaynaklı kirlenmeye katkı sağlamaktadır. Tekstil endüstrisinde oluşan atık sular genel olarak miktar ve bileşim yönünden oldukça değişkenlik göstermektedir. Her geçen gün yenilenen işletme prosesleri ve uygulanan teknolojilerdeki farklılıklar, oluşan atık suların bileşimine yansımaktadır. Yıkama, boyama ve ağartma işlemleri büyük miktarda su kullanımını gerektirdiğinden yüksek hacimli, renkli ve düşük organik madde içeren atık suların oluşmasına neden olabilmektedir [15].

Tekstil endüstrisinde üretim gösteren işletmelerde prosesin gerektirdiği birçok işlem basamağı bulunmaktadır ve bu basamaklarda kullanılan maddeler işletme çıkışı atık suyunun konsantrasyonunu belirlemektedir.

Çeşitli tekstil prosesleri sırasında açığa çıkan atık su miktarları ve atık su bileşimi Çizelge 2.1’de sunulmuştur.

Çizelge 2.1. Tekstil endüstrilerine ait işlem basamakları ve atık su karakterizasyonu [16]

Parametre	Elyaf Türü	Haşıl Sökme	Yıkama	Ağartma	Boyama	Baskı
KOİ (mg/L)	Yün Pamuk Sentetik	- 950-20000 -	5000-90000 8000 -	- 288-13500 -	7920 1115-4585 620	- - 1515
BOİ(mg/L)	Yün Pamuk Sentetik	- - -	2270-60000 100-2900 500-2800	400 90-1700 -	400-2000 970-1460 530	- - 590
Renk (ADMI)	Yün Pamuk Sentetik	- 64-1900 -	2000 694 -	- 153 -	2225 1450-4750 1750	- - -
Toplam Katı (mg/L)	Yün Pamuk Sentetik	- - -	28900-49300 - -	910 2300-14400 -	- - -	- - 150-250

Çizelge 2.1. (devam). Tekstil endüstrilerine ait işlem basamakları ve atık su karakterizasyonu [16]

Parametre	Elyaf Türü	Haşıl Sökme	Yıkama	Ağartma	Boyama	Baskı
Toplam Askıdaki Katı (mg/L)	Yün Pamuk Sentetik	- 18-800 -	1000-26200 184-17400 600-3300	900 130-25000 -	- 120-190 140	- - -
Toplam Çözülmüş Katı (mg/L)	Pamuk	530-6900	-	4760-19500	-	-
Çözülmüş Organik Karbon (mg/L)	Yün Pamuk	- 250-2750	5800 -	- 320	- -	- -
Amonyum Azotu (mg/L)	Yün Pamuk Sentetik	- 9-19 -	604 - -	- 8-19 -	- - -	- - 129
Toplam Fosfor (mg/L)	Pamuk Sentetik	4-10 -	- -	6-60 -	- -	- 21
Fosfat (mg/L)	Yün	-	89	-	-	-
Sülfür (mg/L)	Yün Pamuk	- -	0-2 -	- -	- 325-900	- -
Sülfat(mg/L)	Pamuk	-	-	-	1750-2690	-
Klorür (mg/L)	Genel Elyaf	-	-	90-100	26000	-
Yağ(mg/L)	Yün	-	580-55000	-	-	-
pH	Yün Pamuk Sentetik	- 8,8-9,2 -	7,6-10,4 7,2-13 8-10	6 6,5-13,5 -	4,6-8 9,2-10,1 11,7	- - -
Su Tüketimi (L/kg elyaf)	Yün Pamuk Sentetik	- - -	4-77,5 2,5-43 17-67	- 30-50 -	40-150 38-143 38-143	280-520 - -

Genellikle bütün işletmelerde bulunan boyama safhası ise atık sularda renklenmeye ve değişik kimyasallarla suların kirlenmesine yol açmaktadır.

Boyama liflere renk verme prosesidir. Sadece boya banyosunda değil, boyama sonrası (durulama ve yıkama) sırasında da çok su tüketimi gerçekleşmektedir. Boyama işleminde lif üzerine boyanın tutunmasını artırmak için metaller, tuzlar, formaldehit, sülfat, sülfür, yüzey aktifler gibi atıksuda temel kirlilik yaratan kimyasallar suya eklenebilmektedir. Kullanılan boyalar, ozon, azot peroksit, ışık hidrolizi ve klor gibi kimyasallara karşı dayanıklı olmalıdır. Boyama prosesi sonrasında genellikle yüksek renk ve düşük organik madde içeriğine sahip atıksular oluşmaktadır [17].

2.3. Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Boyar Maddeler

Tekstil endüstrisinde elyafa renk vermek için boyama prosesinde oldukça çeşitli boyar maddeler kullanılmaktadır. Elyafa yapışmadan atık suya karışan boyalar arıtılmadan alıcı

ortama verildiklerinde renk oluşturmakta, estetik görünümü bozmakta ve suyun ışık geçirgenliğini azaltarak fotosentezi olumsuz yönde etkilemektedirler. Aynı zamanda boyar maddelerin ve yan ürünlerinin doğaya toksik olması, insanlar üzerinde mutajenik ve kanserojenik etki göstermesi artılmalarını zorunlu hale getirmektedir [18].

Boyar maddeler çözünürlük, kimyasal yapı, boyama özellikleri, kullanış yerleri gibi çeşitli özelliklerine göre birkaç farklı şekilde sınıflandırılmaktadırlar [19].

Çizelge 2.2. Tekstil boyama endüstrisinde kullanılan başlıca boyalar [20]

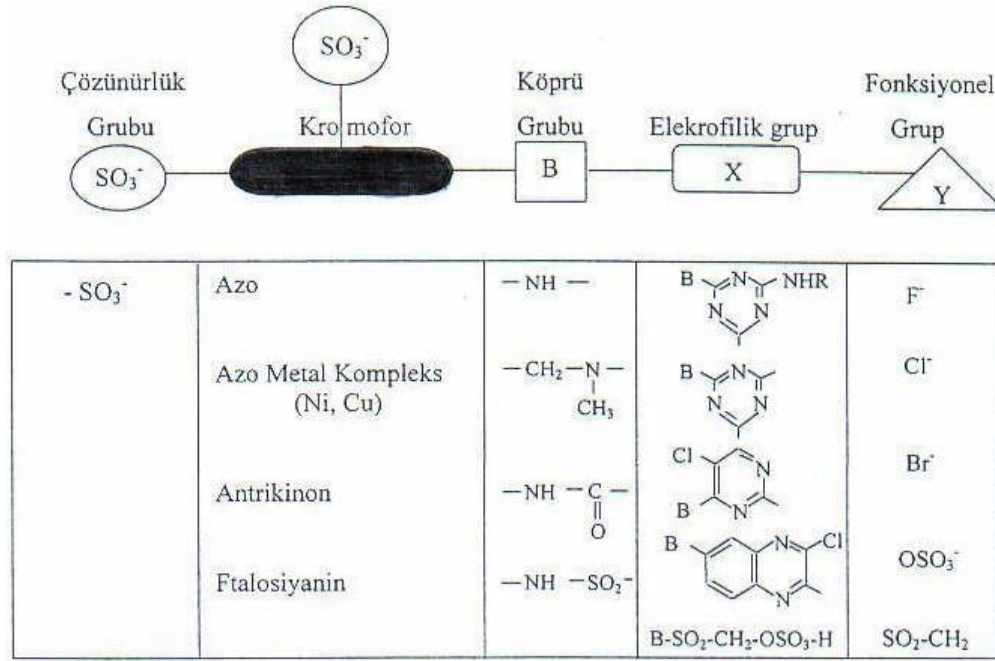
Boya Sınıfı	Özellik
Asit Boyalar	Suda çözünen, anyonik içerikli boyalardır.
Bazik Boyalar	Suda çözünen, zayıf asidik boyama tankında uygulanan, çok parlak boyalardır.
Direkt Boyalar	Suda çözünen, anyonik içerikli, mordant (krom ve bakır gibi metaller) olmaksızın selüloza doğrudan uygulanabilen boyalardır.
Dispers Boyalar	Suda çözünmeyen boyalardır.
Reaktif Boyalar	Suda çözünen, anyonik içerikli, en fazla çeşide sahip boyalardır.
Sülfür Boyalar	Sülfür veya sodyum sülfid içeren organik yapıli boyalardır.
Vat Boyalar	Suda çözünmez, en eski boyalar olup kimyasal olarak çok kompleks boyalardır.

2.3.1. Reaktif boyar maddeler

Reaktif boyalar uygun koşullar altında, selülozdaki hidroksil grupları, yündeki amino, hidroksil grupları veya poliaminlerdeki amino grupları gibi kumaştaki aktif kısımlar ile kovalent bağ yapabilme özelliğine sahip fonksiyonel gruplar bulunduran boyar maddelerdir [21].

Reaktif boyarmaddeler ilk olarak 1950’li yıllarda keşfedilmesine karşın, geniş şekilde tüketimi 1970’lerden sonra başlamıştır [22].

Bir reaktif boyarmaddenin karakteristik yapısı şematik olarak Şekil 2.2’de gösterilmektedir:



Şekil 2.2. Reaktif boyar maddelerin genel yapısı [23]

Reaktif boyar maddelerin temel özellikleri aşağıda anlatılmıştır.

- **Çözünürlük Grubu:** Protein elyafı ve selülozu boyayabilen reaktif boyarmaddelerde 1–4 adet sülfonik asit grubu bulunmaktadır. Bu sülfonik asit grubu moleküle çözünürlük sağlamaktadır [21].
- **Kromofor Grubu:** Reaktif boyaya rengini veren kromofor grubu azo, azo metal kompleks, antrikinin veya ftalosiyenin yapısında olabilmektedir. Ancak genelleme yapıldığında, sarı, turuncu ve kırmızı boyarmaddelerin basit monoazo ve diazo yapısında, mor, koyu kırmızı ve lacivert boyarmaddeler azo metal kompleks, parlak ve açık mavi boyarmaddeler ise antrikinin ve ftalosiyenin renk verici gruplarını taşıdığı söylenebilmektedir [21].
- **Köprü Grubu:** Reaktif grup ile moleküldeki kromofor grubunu birbirine bağlayan -NH-, -CO-, -SO₂- gibi gruplardır. Köprü grubu sadece boyanın aktivitesini, kuvvetini ve nüansını etkilemekle kalmamakta aynı zamanda boya-elyaf bağlarının reaktivitesini ve stabilitesini de önemli ölçüde etkilemektedir. Bu nedenle sülfür ve oksijen köprü gruplarının kolay hidrolize olabilmeleri, alifatik ve aromatik halkalı köprü gruplarının boyanın sudaki çözünürlüğünü azaltma eğilimleri sebebiyle kullanımları istenmemektedir. Amino ve alkilamino gruplarının sentezinin kolay olması, hidrolize

karşı stabilite ve çözünürlüğe minimum girişimlerinin olması, genellikle, heterosiklik reaktif boyalarda köprü grubu olarak kullanılmalarına sebep olmaktadır. Köprü grubunun önemli bir özelliği de boyarmadde ile elyaf bağının ayrılmasının önlenmesidir [21].

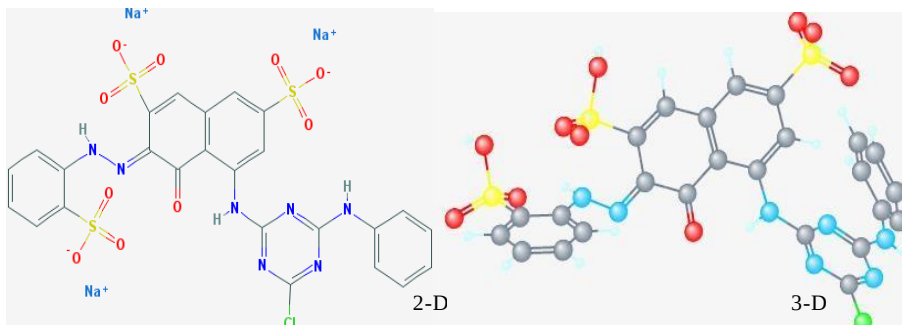
- **Reaktif Grup:** Elyaftaki fonksiyonel grup ile kovalent bağ oluşturan gruptur. Reaktif grup ile reaksiyon verecek olan fonksiyonel gruplar, selüloz için hidroksil, yün ve ipek için ise amino, karboksil, hidroksil ve tiyoalkol, poliamidler için de amino ve karboksil gruplarıdır. Bütün bu gruplar nükleofilik karakterde olup; bu nedenle reaktif grubun yapısındaki elektrofilik merkeze katılmaktadırlar. Boyamanın yapıldığı ortamda su da mevcut olduğundan sudaki hidroksil iyonları da reaktif grup ile reaksiyon verebilmekte diğer bir ifade ile boyarmaddenin hidrolizi söz konusu olabilmektedir. Hidroliz olmuş boyar madde elyaf ile reaksiyona girmemektedir. Elyaf-boyar madde bağlanma reaksiyonu ile su-boyar madde hidroliz reaksiyonu rakip olduğundan şartlar bağlanma reaksiyonu yararına olacak şekilde hazırlanmalıdır. İkinci olarak reaktif boyarmaddelerle boyamanın etkinliği elyaf-boyar madde arasındaki kovalent bağın stabilitesine de bağlıdır. Bu bağın yıkama ve apre işlemlerinde hidrolize karşı dayanıklı olması önem taşımaktadır [21].

Procion deep red reaktif boyar maddesi

Reaktif boyar maddelerden en çok tercih edilenlerden birisi Procion tekstil boyalarıdır. Bu boyalar orijinal olarak Imperial Chemical Industries (ICI) firması tarafından üretilmektedir.

Migrasyon özellikleri çok iyi, yeni tip boyar maddelerdir [21].

- Molekül Formülü: $C_{25}H_{15}ClN_7Na_3O_{10}S_3$
- Molekül Ağırlığı: 774,044808 g/mol

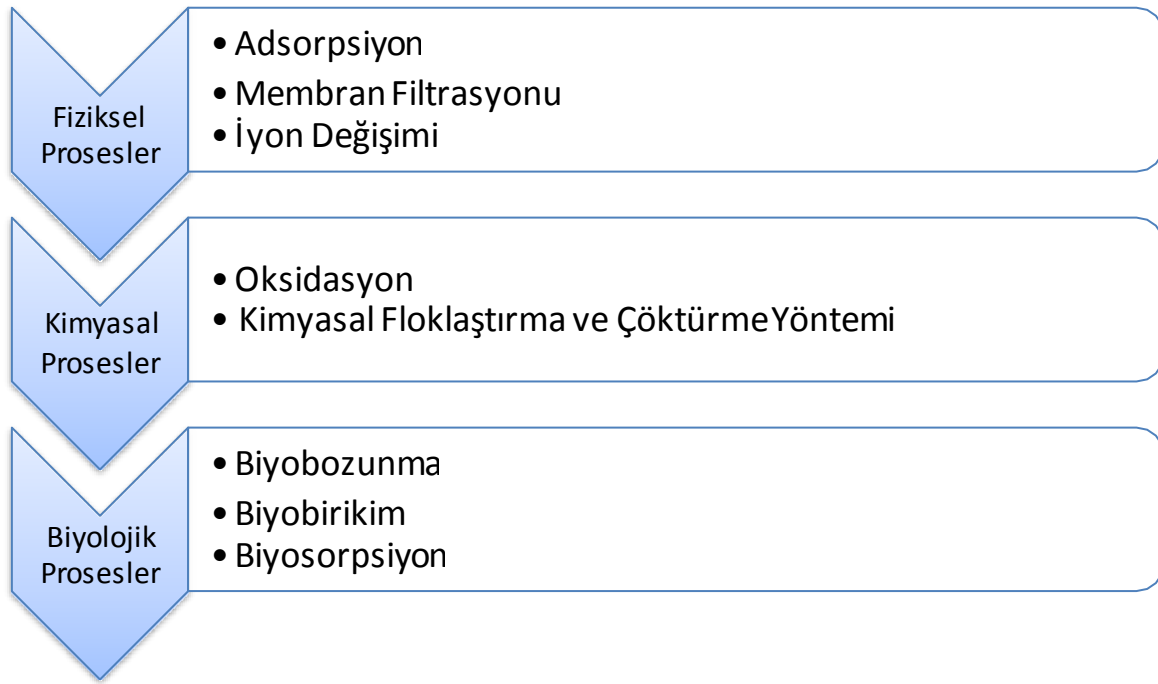


Şekil 2.3. Procion Deep Red boyasının moleküler yapısı [24]

2.4. Tekstil Endüstrisi Atık Sularında Renk Giderme Yöntemleri

Tekstil proses atık suları genellikle 10-20 mg/L konsantrasyon aralığında boyar madde içermektedirler [25] ve oldukça renkli atık sulardır. Herhangi bir arıtım uygulanmadan alıcı ortama direkt deşarj edildiklerinde bazı problemlere neden olabilmektedirler. Bu problemlerden en önemlileri, boyaların toksik etki göstermeleri ve doğada biyoakümülayasyona neden olmalarıdır. Boyar maddeler kimyasal ve fotolitik olarak stabil olduklarından, doğal çevrede inatçı ve kalıcıdır. Tüm bu sebeplerden dolayı, arıtılmadan çevreye deşarjı ekotoksik risk oluşturma, ayrıca estetik problemlere neden olmaktadır [26].

Tekstil atık sularında renk giderilmesi için fiziksel, kimyasal ve biyolojik prosesler kullanılmaktadır. Bu prosesler ve alt başlıkları Şekil 2.4'te sunulmuştur.



Şekil 2.4. Boyar madde içeren atık suların arıtımında kullanılan prosesler diyagramı

2.4.1. Fiziksel prosesler

Adsorpsiyon

Adsorpsiyon ile renk giderimi sağlamak son yıllarda yüksek verimliliği sebebiyle tercih konusu olmaktadır.

Boya/sorbent etkileşimi, sorbent yüzeyi, parçacık büyüklüğü, sıcaklık, pH, zaman gibi birçok parametre bu mekanizmalara etki etmektedir [27].

Adsorban olarak kullanılabilen diğer bir malzeme bataklık kömürüdür. Bataklık kömürü, boya içeren atıksulardaki polar organik bileşikleri ve geçiş metallerini adsorplayabilmektedir. Adsorban olarak bataklık kömürünün kullanımı özellikle bol bulunduğu İrlanda ve İngiltere gibi ülkelerde söz konusudur. Bataklık kömürü aktif karbona göre daha ucuzdur, ancak aktif karbonun toz haldeki yapısından kaynaklanan geniş yüzey alanı daha yüksek bir adsorpsiyon kapasitesini ifade etmektedir. Ağaç kırıntıları, uçucu kül+kömür karışımı, silika jeller, doğal killer, mısır koçanı gibi malzemeler de, boya gideriminde adsorban olarak kullanılabilir. Bunların ucuz ve elde edilebilir oluşu boyar madde giderimindeki kullanımını ekonomik açıdan cazip kılmaktadır [28].

Membran filtrasyonu

Membran filtrasyonu ile tekstil atık sularındaki boya, yoğunlaştırılıp sistemden uzaklaştırılabilmektedir.

Diğer yöntemlere göre en önemli üstünlüğü sistemin sıcaklığa, beklenmedik bir kimyasal çevreye ve mikrobiyal aktiviteye karşı dirençli olmasıdır. Ters osmoz membranları çoğu iyonik türler için %90'nın üzerinde verim gösterir [17].

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 [28].

İyon değişimi

Bu yöntemle hem katyonik hem de anyonik boyaların giderilimi yapılabilmektedir. Yöntemde; yenilenme sırasında fazla bir adsorbent kaybı olmaması ve solventin kullanım sonrası tekrar elde edilebilmesi gibi avantajlar bulunmaktadır. Dezavantajlarının başında; yöntemin fazla maliyette olması ve yayılabilen boyalarda etkili olmaması gelmektedir [29].

2.4.2. Kimyasal prosesler

Oksidasyon

Oksidasyon, kimyasal prosesler arasında en çok tercih edilen metottur.

Atıksulardaki boya moleküllerinin aromatik halkalarının oksitlenerek parçalanması ile oksidasyon gerçekleşmektedir [30].

- Fenton ayırıcı (H_2O_2 -Fe(II) Tuzları)
- Ozonlama (O_3)
- Fotokimyasal yöntem
- Sodyum hipoklorit (NaOCl)
- Elektrokimyasal yöntem

Oksidasyon prosesinde kullanılan çeşitli yöntemlerdir.

Kimyasal flokleştirme ve çöktürme yöntemi

Bu yöntemde flokleştirme ve çökelme kimyasal maddeler yardımıyla sağlanır. Atıksuya katılan kimyasal maddeler yardımıyla meydana gelen flokleştirme ile çözünmüş maddeler ve kolloidler giderilirler. En çok kullanılan kimyasallar arasında, $Al_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$, $FeSO_4$ ve kireç sayılabilir [31].

Kimyasal çöktürme deneylerinde makul kimyasal dozlarıyla orta dereceden yüksek dereceye kadar renk giderimi sağlandığı ve kullanılan kimyasallar içinde alumun nispeten daha etkili olduğu görülmüştür. Kimyasal çöktürme yönteminde inşaat masraflarından ziyade işletme masrafları önem taşımaktadır. Özellikle flokleştirme maddeleri ve meydana gelen çamurun bertaraf edilmesi, giderlerin önemli bir kısmını teşkil etmektedir [17].

2.4.3. Biyolojik prosesler

Biyobozunma

Biyobozunma doğaya bırakılan bir maddenin zamanla çeşitli mikroorganizmalar tarafından yapıtaşlarına ayrılması ve tüketilmesidir. Biyobozunmayı anlamak için ilk olarak plastiğin yapılışını anlamak faydalı olur. Plastik olarak nitelendirdiğimiz malzemeler polimerlerden, yani kimyasal yapılardan oluşur. Polimerler yan yana dizilmiş ve birbirlerine kuvvetli kimyasal bağlarla bağlanmış monomer ismi verilen küçük moleküllerden meydana gelir. Polimerin yapıtaşları olan monomerlerden oluşan bu yapıya polimer zinciri adı verilir. Bir polimer zinciri yüz binlerce monomerin yan yana dizilmesiyle oluşabileceği gibi çok daha az sayıda monomerden de oluşabilmektedir. Pek çok monomerin bir araya gelmesinden oluştuğu için polimer molekülleri genellikle hayli büyük moleküllerdir. Plastik, üç boyutlu düzlemde bir arada bulunan ve birbiriyle etkileşim içinde olan pek çok polimer zincirinin bir araya gelmesiyle oluşur [32].

Biyobirikim

Biyobirikim sadece canlı hücrelerle gerçekleşen adsorbsiyon işlemidir. Biyobirikimde metaller membran içinde veya dışında çökelme, kompleksleşme gibi bir takım yüzey reaksiyonları ile tutunurlar. Canlı hücrelerin kullanılması biyosorbsiyonda uygulanan bazı yöntemlerin kullanılmasını gerektirmez, dolayısıyla daha pratik bir yöntemdir. Ancak hücrelerin devamlı gelişmesi sağlanmalıdır [33]. Atıksularda yer alan ve klasik yöntemlerle arıtılamayan maddelere karşı direnci fazla olan mikroorganizmaların bu kirleticileri hücre yapısına alarak biriktirme yeteneğinden yararlanması temeline dayanan bir yöntemdir. Genellikle arıtım yapay besin ortamlarında gerçekleşir. Böylelikle bu tür atıksularda gelişip üreyebilen mikroorganizmaların üreme verimi artırılır, dolayısıyla bünyelerinde biriktirdikleri kirletici derişimi artar [34].

Biyosorpsiyon

Biyosorpsiyon, biyolojik kökenli adsorbentler kullanılarak atık sulardaki kirliliğin giderilmesi olarak açıklanabilmektedir.

Biyosorpsiyonla atık sulardan renk ve çeşitli organik kirleticilerin giderimi konusunda yapılan birçok çalışma mevcuttur. Pek çok biyolojik kökenli materyalin boyar madde giderimi amacıyla kullanıldığı bilinmektedir. Tekstil boyalarının kimyası geniş bir yelpazede değişiklik gösterdiği için, mikroorganizmalarla olan etkileşimler boyanın kimyasal yapısına ve mikrobiyal kütlenin spesifik kimyasına dayanmaktadır [35].

Biyosorpsiyon teknolojisi diğer mevcut arıtma teknolojileri ile (örn; çöktürme, iyon değiştirme, ters ozmos ve kimyasal oksidasyon gibi) karşılaştırıldığında boyar madde içeren atık sulardan renk gideriminde oldukça düşük maliyetli ve verimli bir alternatif sunmaktadır. Biyosorpsiyon teknolojisinin diğer önemli bir avantajı, biyosorbentin yüksek verimlilikle yeniden kullanılabilmesi [36], yüksek seçicilik göstermesi, büyük hacimli atık sularda verimli bir şekilde uygulanabilmesi ve maliyetinin düşük olmasıdır. Biyosorpsiyonda canlı ve ölü biyokütleler kullanılabilse de, ölü biyokütleler toksik bileşiklerden etkilenmedikleri ve çevreye zarar verebilen çeşitli toksin ve/veya salgı maddeleri salıvermediklerinden dolayı daha çok tercih edilirler [37].

2.5. Tekstil Endüstrisi Atık Sularında Biyosorpsiyon

Endüstriyel atıklardaki boya ve metal iyileştirilmesi için geliştirilen teknikleri abiyotik ve biyotik metotlar olmak üzere iki ana sınıfta incelemek mümkündür. Abiyotik metotlar; presipitasyon, adsorbsiyon, iyon değişim, membran ve elektrokimyasal teknolojilerdir. Bu metotların bir çoğu pahalı, çevre dostu olmayan ve genellikle atığın konsantrasyonuna bağlı teknolojiler olduğundan uygulamada fazla rağbet görmemektedir günümüzde daha etkili, ekolojik anlamda dost ve ucuz yöntemler araştırılmaktadır [38].

Son yıllarda yapılan çalışmalar atıkların iyileştirilmesi için ticari ölçekte biyolojik metotlar üzerine yoğunlaşmıştır. Biyosorpsiyon bu dezavantajları taşımadığından daha çok tercih edilmektedir. Biyolojik materyaller kullanılarak atık sulardan ya da topraktan ağır metallerin metabolizmalar aracılığı ile biriktirilmesi ya da fizikokimyasal yollarla alımı olarak

tanımlanan, biyosorpsiyon için yaygın olarak kullanılan biyosorbentler ise algler, bakteriler ve mayalardır [39].

Biyolojik yöntemlerin avantajlarından biri de kirlenmiş bölgelerde *in situ* uygulamaya izin vermesi, diğeri ise biyoproses teknolojilerinin çevresel olması yani ikinci bir kirliliğe neden olmamaları ve etkili yöntemler arasında yer almasıdır [38].

Bunların dışında düşük maliyet, yüksek verim, ek besinlere gereksinim olmaması, biyosorbentin rejenerasyonu da avantajları olarak görülmektedir [40].

2.5.1. Biyosorpsiyon üzerine etki eden faktörler

Biyosorpsiyon kinetiğini birçok faktör etkilemektedir. Biyosorpsiyon sürecinin gerçekleşebilmesi için bazı optimal koşulların oluşması gerekmektedir. 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. Biyosorpsiyon yöntemlerinde biyokütle miktarına ek olarak konsantrasyon, sıcaklık ve çözelti pH'sı gibi fizikokimyasal faktörlerde bağlı olduğu belirtilmiştir [41].

- Karıştırma Hızı: Biyosorpsiyon hızı, sistemin karıştırma hızına bağlı olarak ya film difüzyonu ya da por difüzyonu ile kontrol edilir. Eğer karıştırma işlemi yapılırsa tanecik etrafındaki sıvı film kalınlığı fazla olacak ve film difüzyonu, hızı sınırlandıran etmen olacaktır. Yeterli bir karışım sağlanırsa film difüzyon hızı, hızı sınırlandıran etmen olan por difüzyon noktasına doğru artar. Genelde por difüzyonu, yüksek derecede karıştırılan kesikli sistemlerde hızı sınırlandıran faktördür [42].
- pH: Ortamın pH'ı birçok nedenden ötürü, biyosorpsiyonu etkileyen önemli bir parametredir. Organik asitler düşük pH değerlerinde daha fazla adsorbe olurken organik bazlar yüksek pH'da daha iyi adsorplanır [43].
- Sıcaklık: Sıcaklık biyosorpsiyonu etkileyen bir diğer faktördür ve biyosorpsiyonun gerçekleştiği reaksiyonlarda önemli bir parametredir. Teorik olarak sıcaklık arttıkça

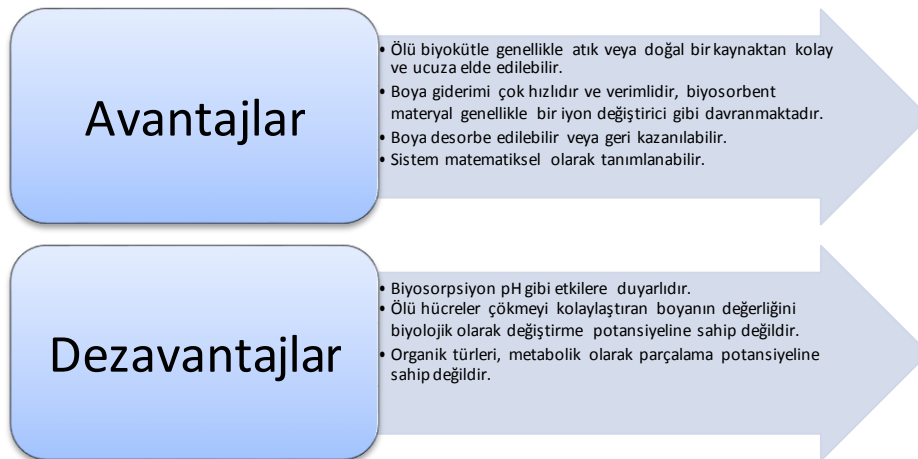
biyosorpsiyon azalmaktadır. Biyosorpsiyonunun ilk anlarında biyokütleye bağlanan iyonlar artan sıcaklık nedeniyle tekrar biyokütleden salınma eğilimindedirler [44].

- **Biyokütle Miktarı:** Biyosorpsiyon yöntemlerine etki eden önemli faktörlerden biride biyokütle miktarıdır. Genel bir kural olarak sabit bir başlangıç boya konsantrasyonunda biyosorpsiyon yöntemlerinin gerçekleştiği çözelti ortamındaki biyokütle miktarının artması ile biyosorpsiyon verimi artmaktadır [45].

Biyosorpsiyon işleminde pH, sıcaklık ve biyokütlelere uygulanan ön uygulamalar biyosorpsiyonun verimini büyük ölçüde etkilemektedir. Bu etkiler her organizma türü için farklı olmaktadır. Sıcaklık ve pH gibi biyosorpsiyonda çok fazla önemi olan parametrelerin biyosorpsiyon sürecine etkisi birbirinden bağımsız olup sıcaklık ve pH'ın aynı veya zıt yönde azalış ve artışlarından sistem farklı yönde etkilenmektedir. Bunun yanında farklı organizmaların çeşitleri aynı ortam koşullarında farklı giderim kapasiteleri sağlamaktadır. Tüm bu nedenlerden dolayı farklı türlerle yapılan biyosorpsiyon çalışmaları geniş pH ve sıcaklık aralıklarında yapılmalı ve optimum işletme koşulları belirlenmelidir [45].

2.5.2. Biyosorpsiyonun avantajları ve dezavantajları

Biyosorpsiyon proseslerinin birçok avantajının yanı sıra dezavantajları da bulunmaktadır. Fakat önemli avantajlarının bulunmasından dolayı olumsuz özellikler göz ardı edilebilmektedir. Biyosorpsiyon sistemlerinin avantajları ve dezavantajları Şekil 2.5'de sunulmuştur.



Şekil 2.5. Biyosorpsiyonun avantajlarını ve dezavantajlarını gösteren diyagram [46,47].

2.5.3. Biyosorpsiyon mekanizmaları

Bazı biyokütleler ile boya giderimi çalışmalarında, ölü (ısıtılarak öldürülmüş, asit/baz veya kimyasal işlemlerle öldürülmüş) veya canlı hücrelerin boya alabilme kapasiteleri karşılaştırılmış, çoğu kez ölü durumdaki mikroorganizmanın dahayüksek adsorplama kapasitesine sahip olduğu gözlenmiştir. Bunun sebebinin dekirleticilerin hücreye taşınması sırasında engelleyici herhangi bir metabolik olayıngerçekleşmemesi, ölü hücre membranının geçirgenliğinin artması vemikroorganizmanın ölümünü takiben hücre yüzey özelliklerinin değişmesi olduğuaçıklanmıştır [48].

Isıl işlem ile öldürme, formaldehit, deterjan gibi organik kimyasallarınkullanımı, inorganik kimyasalların (NaOH, HCl, HNO₃, H₂SO₄, NaHCO₃, CaCl₂) kullanımı gibi mikroorganizma hücrelerini öldüren bazı ön işlemler yapılmaktadır. Buön işlemlerin, kurutma ve granül hale getirme işlemlerinin biyosorpsiyon kapasitesiniönemli ölçüde arttırdığı görülmüştür [49].

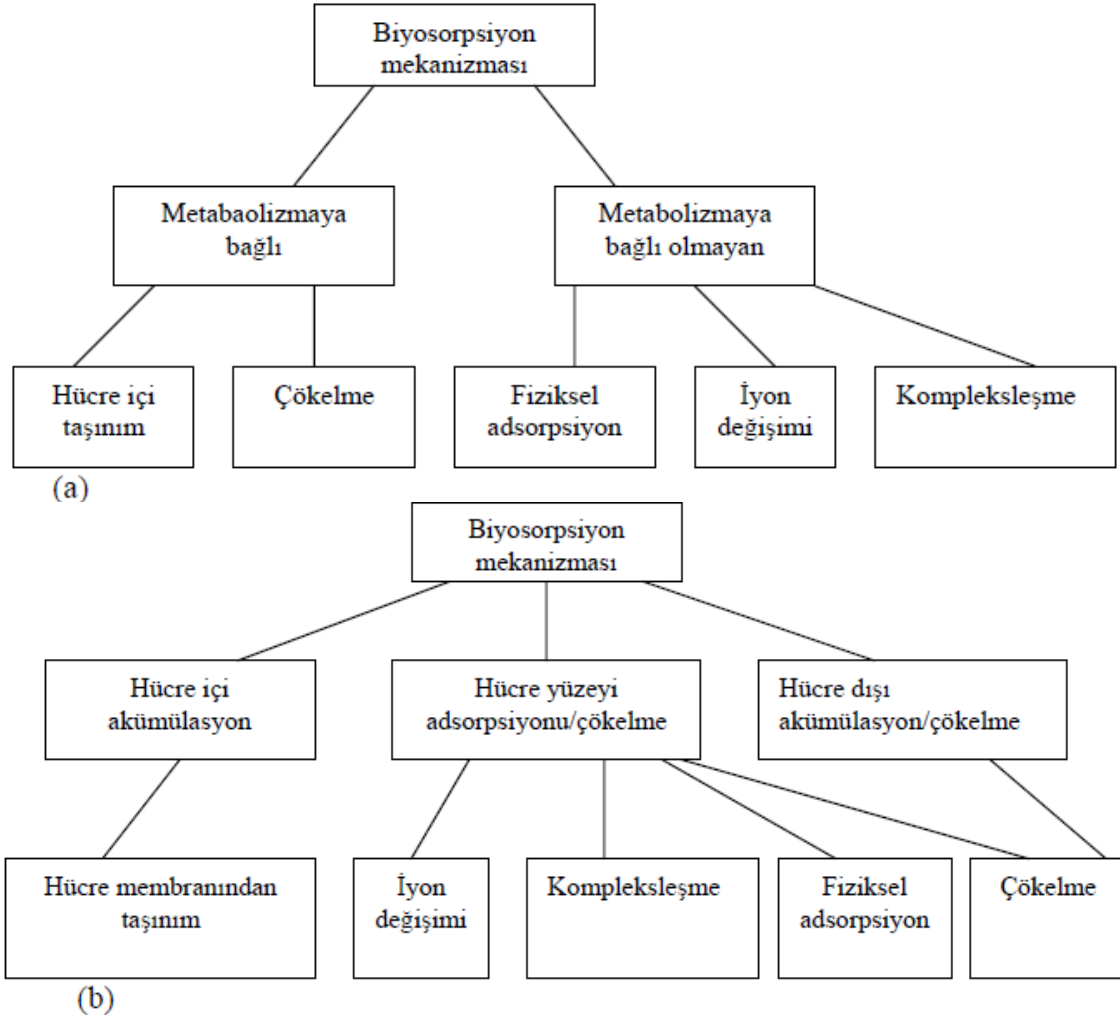
Fazla miktarda biyosorbent kullanmak suretiyle oldukça fazla miktarda atıksuarıtmann yanında mikroorganizmanın geri kullanımı da mümkündür. Desopsiyon adıverilen bu işlem ile mikroorganizmaların çeşitli asit çözeltileriyle yıkanması sonucumikroorganizma tarafından alınan boya iyonlarının geri kazanımı bu metodun önemliavantajlarındanır. Desorpsiyon sonucu mikroorganizma bünyesinden geri alınan boya iyonlarının yeniden kullanımı mümkündür [50].

Biyosorpsiyon mekanizması, hücre metabolizmasına göre sınıflandırılmış ve boya alımının gerçekleştiği bölgelere göre sınıflandırılmışolmak üzere iki şekilde Şekil 2.6'da gösterilmiştir.

Mikroorganizmalarla biyosorpsiyon kinetiği iki basamaktan oluşur (Şekil 2.6):

- 1. Basamak; organizma yüzeyinde fiziksel adsorpsiyon veya iyon değişimidir. Bubasamağa genellikle pasif giderim denir. Bu basamak çok hızlıdır ve mikroorganizmaboya ile etkileştikten sonra dengeye ulaşılır. Hızlı giderme genellikle yüzey adsorpsiyonu sonucudur [49].

- 2. Basamak; boya iyonlarının hücre zarından içeri taşınımını da içeren, metabolik aktiviteye bağlı, daha yavaş, hücre içi giderim basamağıdır. Bu basamağa aktif giderim denir [51].



Şekil 2.6. Biyosorpsiyon mekanizması (a) Hücre metabolizmasına göre sınıflandırılmış (b) Boya alımının gerçekleştiği bölgelere göre sınıflandırılmış [48]

2.5.4. Biyosorbent materyali

Biyosorpsiyonla atık sulardan rengin giderilmesi amacıyla çeşitli organik ve inorganik biyosorbentler kullanılmaktadır ve her birinin biyosorpsiyon kapasitesi birbirinden farklıdır. İnorganik materyaller, mekanik ve kimyasal olarak dayanıklılık, yüksek özel yüzey alanı, mikrobiyal parçalanmaya karşı direnç gösterme gibi avantajlara sahipken; organik materyallerin yenilenebilir olmaları, ticari değeri düşük endüstriyel yan ürün veya atıklar olmaları gibi avantajları bulunmaktadır [52].

Boyanın moleküler yapısı ve çözünürlüğü biyosorpsiyon mekanizmasını etkileyen önemli faktörler arasında yer almaktadır. Örneğin, suda çözünebilen hidrofilik boyaların karbon üzerine zayıf biyosorpsiyonunun nedeni boyanın polar yapısına karşılık karbonun apolar olmasıdır [53]. Bunlara ek olarak biyosorpsiyonla renk giderimi; boya/sorbent etkileşimi, sorbent yüzey alanı, partikül büyüklüğü, sıcaklık, pH ve temas süresi gibi birçok fizikokimyasal faktörlere bağlıdır [27]. Genellikle düşük moleküler ağırlıklı asit ve reaktif boyaların biyosorpsiyonunun düşük, yüksek moleküler ağırlıklı bazik ve direkt boyaların biyosorpsiyonunun yüksek, hidrofobik özellikli reaktif boyaların ise biyosorpsiyonunun orta-yüksek derecede olduğu belirlenmiştir. Dispers, küp boyaların ve pigmentlerin suda çözünürlüğünün düşük olması, karbon üzerine biyosorpsiyonunun düşük olmasına neden olmaktadır [54].

Biyosorbent olarak seçilebilecek malzemelere örnek olarak düşük maliyetli materyaller (tarımsal atıklar gibi) ve mikroorganizmalar verilebilir. Bu malzemelerin biyosorbent olarak kullanılması için bir takım ön işlemler gerekebilmektedir.

Düşük maliyetli materyaller

Boya adsorpsiyonunda en çok kullanılan ve birçok boyar madde için yüksek adsorplama kapasitesine sahip adsorbant aktif karbondur.

Yüksek maliyetli aktif karbonun, rejenerasyon ve yeniden kullanımının gerektirdiği ve beraberinde getirdiği birtakım zorluklar sebebiyle alternatif ucuz adsorbant arayışlarına gidilmiştir. Bu konuda yapılan çalışmalarda renkli atıksulardan asit, bazik direkt ve dispers boyaların adsorpsiyonla arıtımında ağaç kabuğu, uçucu küller, yerfistiği kabuğu tozu, kırmızı toprak, boksit vb. materyaller kullanılmaktadır. Mısır koçanı, kaolin, kitin, atık yakıt, tarımsal atıklar, hindistan cevizi lifleri, alum çamuru, krom atık çamuru gibi atık ürünleri, bentonit, modifiye edilmiş bentonit gibi materyallerin renk giderimi açısından kullanımı, yayın olarak bulunabildikleri ve düşük maliyetli oldukları için oldukça avantajlıdır. Bu materyaller, aktif karbonla karşılaştırıldıklarında ekonomik olarak oldukça caziptir [55].

Mikroorganizmalar

Biyosorpsiyon proseslerinde kullanılan mikroorganizmalara mantarlar, bakteriler ve algler örnek olarak verilebilir. Bu mikroorganizmalar sahip oldukları özelliklerden dolayı çevre ve atık teknolojisi çalışmalarında sıklıkla tercih edilmektedir.

Bakterilerle Gerçekleştirilen Arıtım

Genel olarak, atık suların bakteriyel arıtımı aerobik (oksijen varlığında) ve/veya anaerobik koşullarda (oksijen yokluğunda) gerçekleşmektedir. Boyaların (boyar maddelerin) biyolojik olarak parçalanabilirliğindeki en önemli husus, uygulama sınıfından ziyade boyaların kimyasal yapısıdır. Günümüze kadar yapılan bakteriyel renk giderimi amaçlanan bilimsel araştırmalarda en çok azo boyalar kullanılmıştır. Azo bağlarının doğal yapısı, azo boya moleküllerinin oksidatif reaksiyonlara olan hassasiyetini engellemektedir. Bu açıdan azo boyalar genellikle aerobik koşullarda bakteriyel biyodegradasyona dirençlidirler. Azo boyar maddeler gibi sentetik boyaların aerobik şartlar altında mikrobiyal parçalanmaya karşı dirençli olmasına rağmen son birkaç yıl içerisinde aerobik koşullarda azo boyayı indirgeyen çeşitli bakteri grupları izole edilmiştir. Bunlardan çoğu azo boyayı büyüme ve gelişmek için kullanamadıklarından, bazı organik karbon kaynaklarına ihtiyaç duyarlar [56].

Mantarlarla Gerçekleştirilen Arıtım

Fungusların ekonomik açıdan bazı zararlara neden olmalarına rağmen yararları bu olumsuzlukları ortadan kaldıracak kadar büyüktür. Funguslar içerisine küfler, mayalar ve şapkaklı mantarlar da dahil edilir. Biyoteknolojide fungusların çok geniş bir kullanım alanları vardır. Funguslar protein kaynağı olarak sitrik asit ve penisilin gibi çeşitli biyokimyasalların üretiminde kullanılabilirler. Mayaların ekmek ve alkol üretiminde kullanıldıkları unutulmamalıdır, yine *Agaricus bisporus* kültür mantarı olarak değerlendirilmektedir, *Pleurotus ostreatus*'un da kültür mantarı olarak değerlendirilmesi gün geçtikçe artmaktadır. Bunun yanı sıra özellikle son yıllarda fungusların endüstriyel atıkların ve aromatik maddeler veya ksenobiyotik maddelerin arıtımında ve yıkımında kullanımı üzerine yoğun araştırmalar vardır. Bugüne kadar boyar maddelerinin biyolojik giderimi ile ilgili yapılan bilimsel araştırmalarda, en yaygın olarak kullanılanı saf mikroorganizma kültürleri beyaz çürükçül mantarlardır. Bu organizma grubu, kompleks polimerik yapıya sahip olan bitki materyali

olan ligninin ayrışmasında önemli rol oynadığından dolayı küresel karbon döngüsünün merkezinde yer almaktadır. Beyaz çürükçül mantarlar, ligninin yanı sıra, zor biyolojik ayrışmaya uğrayan geniş bir spektruma sahip organik kirleticilerin biyolojik ayrışmasında da rol oynarlar. Bu mikroorganizmalar, spesifik olmayan lignin peroksidaz (LiP), manganez peroksidaz (MnP) ve lakkaz enzimleri yardımıyla bu geniş spektruma sahip organik kirleticileri biyolojik olarak ayrıştırırlar. LiP aromatik olmayan bileşikleri katalize etmesine rağmen MnP ve bakır içeren lakkaz (benzendiol: oksijen oksidoredüktaz) birçok aromatik bileşikleri katalize eder [57].

Boyalarn biyosorsiyonunda kullanılan ve yine sıklıkla tercih edilen bir diğer mantar ise ekmek mayası olarak da bilinen *S. cerevisiae*'dir.



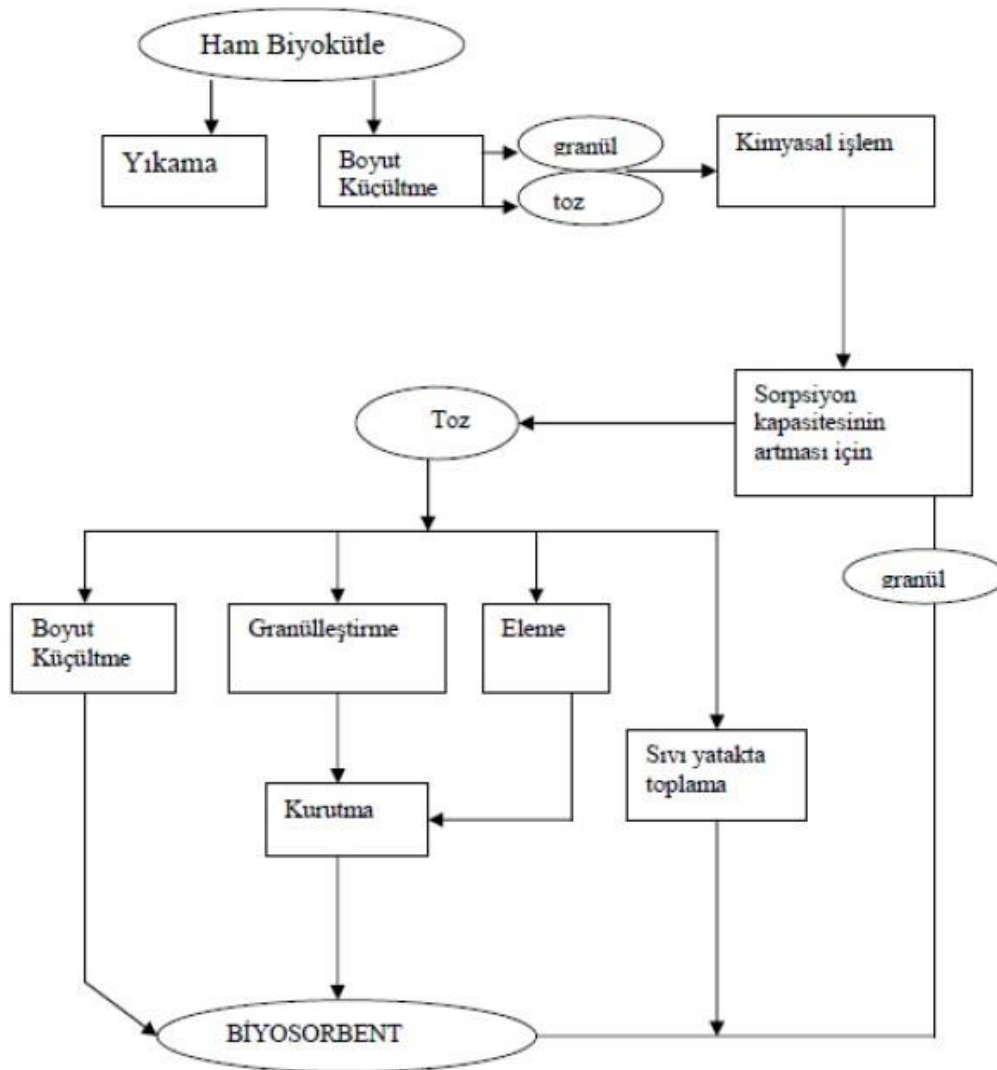
Şekil 2.7. *S. cerevisiae*'nin görünümü

S. cerevisiae, tomurcuklanan bir maya türüdür. Hücreleri yuvarlak veya yumurta biçimlidir. Hücre çapları 5-10 μm 'dir. Eski çağlardan beri bira, şarap ve ekmek yapımında kullanılır [58].

Biyosorbent materyallerinin hazırlanması

Son yıllarda yapılan çalışmaların çoğu biyomasın kapasitesini artırmaya yöneliktir. Yüzeydeki bağlanma bölgelerini artırmak ya da aktive etmek biyosorpsiyon kapasitesini artırma yönünde etkili bir yaklaşım olmaktadır [38].

Doğada fazlaca bulunan biyokütlelerin çeşitli işlemlerden geçirilmesiyle biyosorbentler elde edilir. Bu işlemin basamakları Şekil 2.8’de gösterilmiştir.



Şekil 2.8. Biyokütlelerin biyosorbentlere dönüştürülmesinde aşamalar [48]

Kimyasal olarak modifiye edilen biyosorbentler

Kimyasal modifikasyon basamakları ön işlem, bağlanma bölgelerini artırma, bu bölgelerin modifikasyonu ve polimerizasyonudur. Liyofilize *Pseudomonas aeruginosa*'nın Cu^{+2} ve

Ni^{+2} metallerini biyosorbe etme kapasitesinin NaOH, NH_4OH veya toluenle muamele sonucunda arttığını ancak 80°C 'de ısıtarak, otoklavlama, asit, deterjan ya da aseton uygulamalarının ise işlemi inhibe ettiğini bildirmişlerdir [59].

Biyokütlenin kapasitesinin artırılmasında izlenen diğer bir yol da bağlanma bölgelerinin çoklu katlanmasıdır. Karboksil, amin, fosfonat, sulfonat ve hidroksil gruplarının metal/boya bağlamadan sorumlu yapılar olduğu bilinmektedir. Kapasitesi düşük fonksiyonel gruplar çeşitli kimyasal uygulamalar ile aktif bağlama gruplarına dönüştürülebilmektedir. Hidroksil gruplarına kloroasetik asit uygulayarak bu grupların yerini karboksil gruplarının almasını sağlamış, daha sonra karboksillenmiş biyokütle etilendiamin ile muamele edildikten sonra aminlenmiş biyokütle oluşturmak için karbodiimid ile muamele etmişlerdir. Bu çalışmada kontrolle kıyaslandığında civa sorpsiyonunun kapasitesinin % 47 oranında arttığı gösterilmiştir [60].

Biyokütlenin metalle etkileşime girmesi için kullanılan yollardan bir diğeri de monomerin polimerizasyonu veya doğrudan nakledilmesidir [61-63]. Polietilenimin ile yaptıkları çalışmada, bu grupları biyokütleyle çapraz bağlayarak krom (IV), bakır, kurşun, nikel ve arseniğe karşı sorpsiyon yeteneğini artırdığını rapor etmişlerdir.

Genetik olarak modifiye edilmiş biyosorbentler

İşlem görmemiş bir biyosorbentin metal bağlama özgülüğü zayıftır bu da iyileştirmede ve istenen metalin tekrardan döngüye kazandırılmasında zorluklara neden olmaktadır. Genetik modifikasyon; hücrelerin biriktirme özellikleri gibi seçiciliğini artırmada da potansiyel bir çözümdür. Bu yöntem daha çok genetiği değiştirilmiş bir mikoorganizmanın fermentörlerde üretilmesi sırasında uygulanabilmektedir [38].

Yüksek seçicilik ve biriktirme kapasitesine ilaveten rekombinant *E. coli* (*Neurospora crassa* metallotiyonein genini ekspre ederek) ile metal sorpsiyonunun hızlı olduğunu kanıtlamışlardır. İlk 20 dakikada kontrolden %75 daha fazla Cd sorpsiyonu gerçekleşmiştir, maksimum sorpsiyon ise bir saatten daha az sürede gerçekleşmiştir [64].

Polihistidil peptidlerden oluşan şimerik proteinli rekombinant *Staphylococcus xylosus* ve *Staphylococcus carnosus* ırklarını üretmişlerdir. Suşların yüzey proteinlerine H1 ve H2

peptidinin katılmasından dolayı nikel bağlama kapasitesi artırılmıştır [65]. Genetiği değiştirilmiş biyosorbentlerin, yüksek seçicilik özelliğine sahip olması, bunların düşük konsantrasyonlu kontamine solusyonlardan toksinleri ve diğer kirleticileri ayırmada rekabete girmesi sağlanmaktadır [38].

2.5.5. İmmobilizasyon

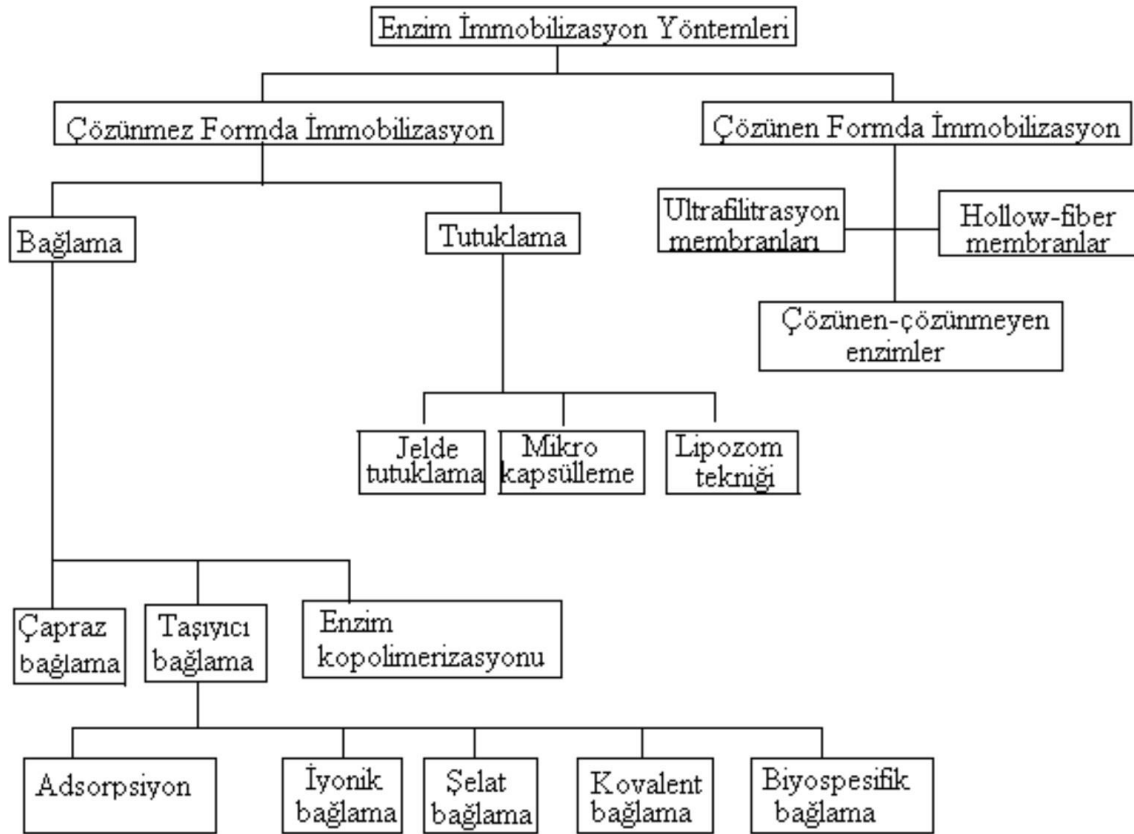
İmmobilizasyon terimi, bir reaktör veya analitik sistem içinde biyolojik olarak aktif katalizörün tutuklanmasını ifade eden bir terimdir. Biyokatalizör ister tek bir enzim olsun isterse enzim karışımı veya bir canlı hücre olsun, taşıyıcı materyal üzerinde veya içinde tutuklanmıştır. İmmobilize kompleks katı desteğin fiziksel karakteristiklerini gösterirken serbest katalizörün temel biyokimyasal aktivitesine de sahiptir. İmmobilizasyon özel bir modül üzerinde çözünür olmayan bir kompleks oluşturarak akışkanın kolayca geçmesini sağlar. Bir başka deyişle, immobilizasyon, heterojen kataliz prensiplerinin biyolojik sistemlere uygulanmasıdır. Son otuz yıldan beri enzimlerin immobilizasyonu, daha yakın yıllardan beri de hücrelerin immobilizasyonu teorik ve pratik önem kazanmıştır. İmmobilizasyon teknolojisi kimya, biyokimya ve hücre biyolojisi disiplinleri ile biyokimyasal ve proses mühendisliklerini birleştirir [66].

Biyosorbent olarak mikroorganizmalar yüksek biyosorpsiyon kapasitesi, hızlı ve sabit durum elde etme, düşük maliyete sahip olma ve iyi bir kütle transferi gibi avantajlara sahip olmasına rağmen bazı engellemelerle karşı karşıya kalmaktadır. Bunlardan en önemlileri katı ve sıvı fazları ayırma problemleri, biyokütle şişmesi, rejenerasyonun yapılamaması ya da tekrardan kullanılamaması ve kolonda yüksek basınç düşmesinin meydana gelmesidir [38].

Bu yöntem partikül boyutunun kontrolüne, biyokütlenin rejenerasyonu ve tekrardan kullanımına, biyokütle ve atığın kolayca ayrılmasına, yüksek biyokütle transferine imkan tanımaktadır ve sürekli akışkanlı şartlarda minimum engel oluşturmaktadır. Başarılı bir immobilizasyon matriksi, düşük hızda bile sıvıya girmek için tüm aktif bağlanma bölgelerine izin vermelidir [67].

İmmobilizasyon teknikleri

İmmobilizasyon yöntemleri çeşitli şekillerde sınıflandırılmakla beraber Şekil 2.9'da verildiği gibi sınıflandırmak mümkündür [68].



Şekil 2.9. İmmobilizasyon yöntemleri [68]

Bağlama yöntemleri

Bağlama yöntemi; çapraz bağlama, enzim kopolimerizasyonu ve taşıyıcıya bağlama olmak üzere üç gruba ayrılmaktadır [69].

Çapraz bağlama; Küçük moleküllü iki veya çoklu fonksiyonel grupları olan reaktifler enzim molekülleri arasında çapraz bağlar yapmaktadırlar. En çok kullanılan çapraz bağlama reaktifleri; glutaraldehit, klorformat ve karbonilimidazol, heterosiklik halojenürler, bioksiranlar, divinilsülfonlar, p-benzokinon, geçişmetal iyonları ve epiklorohidrinlerdir [69].

Taşıyıcıya bağlama; Adsorpsiyon, iyonik bağlama, şelat bağlama, kovalent bağlama ve biyospesifik bağlama olarak beş gruba ayrılmaktadır. Bir protein olan enzim molekülünün yapısından yararlanır. Molekül yüzeyindeki fonksiyonel gruplar, iyonik gruplar ve hidrofobik bölgeler bu bağlamada rol alırlar. Enzim immobilizasyonunda doğal veya sentetik birçok organik ve inorganik materyal kullanılmaktadır [69].

Enzim kopolimerizasyonu; Enzimler bir kopolimerizasyon reaksiyonunda monomerlerden biri gibi davranarak matrikse bağlanmaktadır. Yöntem polimer matrikse tutuklanmaya benzemekle birlikte enzim kaçışının önlenmesi gibi üstünlüğü vardır [69].

Tutuklama yöntemleri

Tutuklama yönteminde, enzim molekülü belirli bir mekanda durmaya zorlanmaktadır. Enzim bulunduğu çevreden dışarıya çıkamaz. Bu işlem polimer matriks içindeki kafeslerde gerçekleştirilebileceği gibi yarıgeçirgen membranlar içinde mikrokapsülleme ve miseller ile de gerçekleştirilebilir. Bu yöntemi, kovalent bağlama ve çapraz bağlama ile immobilizasyondan ayıran en önemli özellik enzim molekülünün fiziksel veya kimyasal olarak herhangi bir taşıyıcıya bağlanmamış olmasıdır. Tutuklama yöntemi; polimer matrikste tutuklama, mikrokapsülleme, lipozom tekniği olmak üzere üçe ayrılır [69].

Polimer matrikste tutuklama yöntemi, yüksek derecede çapraz bağlı bir polimerin enzim çözeltisi içinde oluşturulması temeline dayanır. Polimerleşme sonucu enzim molekülleri çapraz bağları arasında tutuklanmakta ve böylece ana çözeltiye geçmeleri engellenmektedir. Bu amaçla en çok kullanılan polimer N,N-metilenbisakrilamid ile çapraz bağlanmış poliakrilamiddir [69].

Mikrokapsülleme yöntemi, enzim moleküllerinin yarıgeçirgen bir membran içinde tutuklanması esasına dayanır. Mikrokapsüllerin büyüklüğü 1-100 µ arasında değişmektedir. Yarı geçirgen membranın gözenek çapları; substrat moleküllerinin kapsül içine girişine ve ürün moleküllerinin dışarı çıkışına olanak verecek bir büyüklükte olmalıdır. Substrat molekülleri ne kadar küçükse bu yöntem ile immobilize edilmiş enzimin verimliliği o ölçüde yüksek olacaktır [69].

Lipozom tekniği, sıvı-yüzey yapıcı membran temeline dayanır. Yöntemin en önemli üstünlüğü; süresiz, dönüşümlü ve tamamen fiziksel oluşudur. Aynıanda bir adımda birçok enzimin immobilizasyonuna olanak sağlar ve oldukça büyük bir kontakt yüzeyine sahiptir [69].

Hücre immobilizasyonu

Hücre immobilizasyonu “bütün bir hücrenin, belirli bir bölgeye istenilen katalitik aktivitesini koruyarak, fiziksel olarak hapsedilmesi veya yerleştirilmesi” olarak tanımlanır [70]. İmmobilizasyon; bazı hücreler için, hücreler bir yüzey üzerinde veya doğal bir yapı içinde büyüdüklerinde, doğal olarak oluşur. Birçok mikroorganizmanın doğal olarak kendini farklı tipteki yüzeylere bağlama özelliği vardır [8].

Hücre immobilizasyonu teknikleri ise dört temel kategoriye ayrılabilir [8].

Katı taşıyıcı yüzeye immobilizasyon

Katı taşıyıcı üzerine hücre immobilizasyonu, elektrostatik kuvvetlerin neden olduğu fiziksel adsorpsiyon veya hücre membranı ve taşıyıcı arasındaki kovalent bağlama ile gerçekleştirilir. Hücre filminin kalınlığı, tek sıra hücreden 1 mm ve fazlasına kadar değişebilir. Bu tip immobilizasyonu gerçekleştirmenin kolaylığından dolayı, yüzey üzerine immobilize hücreleri kullanan sistemler oldukça popülerdir. Bu tip immobilizasyonda kullanılan katı taşıyıcılara örnek olarak, selülozik materyaller (odun, odun talaşı gibi) ve inorganik materyaller (gözenekli porselen ve cam gibi) verilebilir [8].

Gözenekli matrikse tutuklama

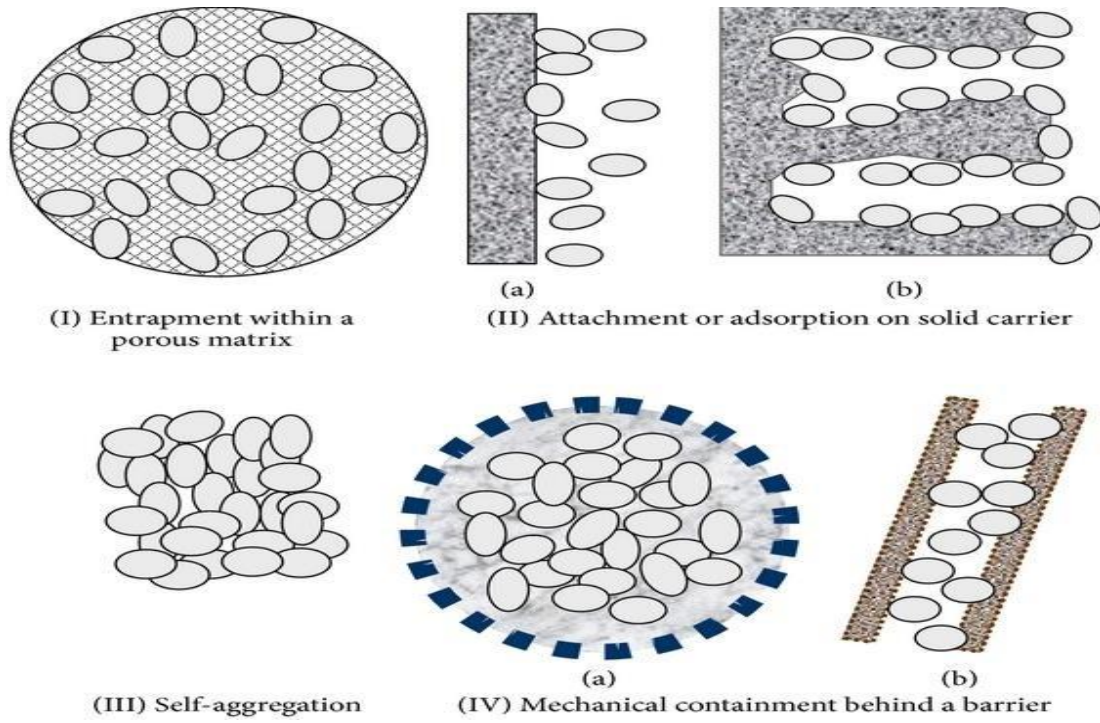
Bu tip immobilizasyonda, hücreler ya diğer hücrelerin varlığı tarafından hareketi sınırlanana kadar gözenekli matrikse doldurulur ya da gözenekli materyal hücre kültürü içinde oluşturulur. Her iki tutuklama yöntemi de hücrelerin dış ortama difüzyonunu engelleyen katı bir ađ içine hücrelerin tutuklanmasına dayanır. Fakat bu ađ besin maddeleri ve metabolitlerin geçişine izin vermelidir. Bu tip immobilizasyonun en tipik örnekleri; agar, poligalakturonik asit veya jelatin, kollajen gibi diğer polimerik materyallerin içine tutuklamadır [8].

Hücre flokulasyonu (agregasyonu)

Hücre flokulasyonu, hücrelerin büyük bir birim oluşturmak üzere agregasyonu veya süspansiyondaki hücrelerin kümelere yapışması ve hızla çökmesi özelliği olarak tanımlanır [71]. Agregat oluşturma yeteneği, fungus ve bitki hücrelerinde gözlenir. Doğal yollarla flokule olamayan hücre kültürlerinin agregasyonunu gerçekleştirmede yapay flokulasyon ajanları veya çapraz bağlayıcılar kullanılabilir [8].

Bariyer arkasında mekanik tutuklama

Bir bariyer arkasında hücre tutuklama, mikrogözenekli membran filtrelerin kullanımı ya da bir mikrokapsül içine hücrelerin tutuklanması veya karışmayan iki sıvının etkileşen yüzeyine hücre immobilizasyonu ile gerçekleştirilebilir [72].



Şekil 2.10. Hücre immobilizasyonu teknikleri [73]

Hücre immobilizasyonu için ön gereksinimler

Bir taşıyıcının hücre immobilizasyonuna uygun olabilmesi için aşağıdaki ön gereksinimleri karşılaması gerekmektedir [8].

- Hücrelerin bağlanabileceği fonksiyonel gruplar içeren geniş bir yüzeye sahip olmalıdır.
- Kolay elde edilebilmeli ve yeniden kullanılabilmelidir.
- Hücre canlılığı ve immobilize biyokatalizörün operasyonel kararlılığı yüksek olmalı ve uzun süre boyunca aynı kalmalıdır.
- İmmobilize hücrenin biyolojik aktivitesi, immobilizasyon işleminden etkilenmemelidir.
- Desteğin gözenekliliği homojen olmalı ve kontrol edilebilmelidir.
- İyi bir mekanik, kimyasal, termal ve biyolojik kararlılığa sahip olmalıdır.
- İmmobilizasyon tekniği kolay, ekonomik ve ölçek büyütmeğe uygun olmalıdır.
- Kalıntı bırakarak ürün kalitesini etkilememelidir.

2.6. Deney Sisteminin Matematiksel Olarak Tanımlanması

Bu tez kapsamında; giriş ve çıkışı olmayan, sabit karıştırma hızında çalışan karıştırma su banyosu kullanılarak kapalı kesikli bir sistemde deneyler yapılmıştır. Adsorpsiyon deneyleri sonucunda ise deney sisteminin denge ve kinetik modelleri incelenmiştir.

Bir adsorpsiyon olayında, adsorbent kimyasal yapısı, tanecik boyutu ve gözenek yapısı oldukça önemlidir [74]. Tanecik boyutu küçük olan (yani spesifik yüzey alanı büyük olan tanecikler) daha fazla adsorplama özelliği gösterirler. Diğer taraftan adsorplanan maddenin türü, ortamın sıcaklığı, pH, iyonik güç, adsorbat konsantrasyonu, temas süresi gibi parametreler de adsorpsiyonu etkiler. Adsorpsiyon bu tür parametrelerin bir fonksiyonu olarak adsorbent ve adsorbat molekülleri arasındaki etkileşimin tür ve derecesine göre değişir [12].

2.6.1. Denge modelleme

Sabit sıcaklıktaki adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge konsantrasyonu arasındaki (gaz adsorpsiyonu durumunda denge basıncı) bağıntıya adsorpsiyon izotermi adı verilir. Adsorpsiyon izotermi genellikle; adsorbent kapasitesi ve adsorpsiyon enerjisi, adsorpsiyonun ne türde olduğu gibi bir takım önemli bilgilerin elde edilmesini sağlar. Bu nedenle bilim adamları tarafından çok sayıda izoterm modelleri ileri sürülmüştür. İleri sürülen modellerden en sık kullanılanı Langmuir (Eşitlik 2.1) ve Freundlich (Eşitlik 2.3) adsorpsiyon izoterm modelleridir [12].

Langmuir izotermi

Langmuir modeli, katı yüzeyde sınırlı sayıda tanımlanan homojen bölgelerin bulunduğunu farz etmektedir.

Langmuir adsorpsiyon izotermi aşağıdaki şekilde ifade edilir [12]:

$$q_e = \frac{Q_0 \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (2.1)$$

Burada,

q_e = Adsorbentin birim ağırlığı başına tuttuğu madde miktarı (mg/g)

C_e = Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)

b = Adsorpsiyon enerjisini ifade eden Langmuir sabiti

Q_0 = Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

Langmuir izoterminin lineerize edilmiş hali aşağıdaki gibi gösterilebilir [12]:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0 b} + \frac{C_e}{Q_0} \quad (2.2)$$

Burada; C_e 'ye karşı C_e / q_e değerleri grafiğe geçirilerek, grafik yardımıyla Q_0 ve b sabitleri bulunur [75].

Freundlich izotermi

Freundlich modeli, ne homojen bölgeler ne de adsorpsiyonun sınırlayıcı düzeyinin olmadığını farz etmektedir. Bu model heterojen adsorpsiyonu olabileceğini ifade etmektedir.

Freundlich izotermi ise aşağıdaki eşitlikle gösterilmiştir [12]:

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

Burada,

q_e = Adsorbentin birim ağırlığı başına tuttuğu madde miktarı (mg/g)

K_f = Adsorpsiyon kapasitesini gösteren sabit

n = Adsorpsiyon şiddetini gösteren sabit

C_e = Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)

Freundlich izoterminin lineerize edilmiş hali aşağıdaki gibi gösterilebilir [12]:

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

Burada; $\ln C_e$ 'ye karşı $\ln q_e$ değerleri grafiğe geçirilerek, grafik yardımıyla k ve n sabitleri bulunur [75].

2.6.2. Kinetik modelleme

Adsorpsiyon kinetik modelleri, farklı çevre şartlarında kesikli adsorpsiyon kinetiğinin durumunu tanımlamak için kullanılmaktadır [76].

Birinci derecemsi kinetik model

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_1 - q_t) \quad (2.5)$$

Eşitlik 2.5'in $t = 0$ iken $q_t = 0$ ve $t = t$ iken $q_t = q_t$ sınır koşullarına göre integrali alındığında;

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_1) - \frac{k_1}{2,303} t \quad (2.6)$$

İfadesi elde edilir.

İkinci derecemsi kinetik model

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_2 - q_t)^2 \quad (2.7)$$

Eşitlik 2.7'nin $t = 0$ iken $q_t = 0$ ve $t = t$ iken $q_t = q_t$ sınır koşullarına göre integrali alındığında;

$$\frac{1}{(q_2 - q_t)} = \frac{1}{q_2} + k_2 t \quad (2.8)$$

İfadesi elde edilir. Eşitlik 2.8 düzenlenerek doğrusal hale getirilirse;

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_2} + \frac{1}{q_2} t \quad (2.9)$$

İfadesi elde edilir.

Partikül içi difüzyon modeli

$$q_t = k_i t^{0.5} \quad (2.10)$$

Başlangıç sorpsiyon hızı;

$$h = k_i q_e^2 \quad (2.11)$$

Eşitliği ile hesaplanabilir [77].

2.6.3. Hataların karelerinin toplamı yöntemi

Bu tez çalışmasında, *S. cerevisiae* immobilize edilmiş mısır koçanı ile Procion Deep Red reaktif boyar maddesinin adsorpsiyonunu açıklayan en uygun modeli bulmak için hataların karelerinin toplamı (sum of squares errors (SSE)) fonksiyonu kullanılmıştır [78].

Fonksiyon eşitliği;

$$SSE = \sqrt{\frac{\sum (q_{deney} - q_{hesap})^2}{N}} \quad (2.12)$$

SSE: Hataların kareleri toplam (Sum of Squares Errors),

q_{deney} : deneysel birim biyokütle başına tutulan boya miktarı (mg/g),

q_{hesap} : hesaplanan birim biyokütle başına tutulan boya miktarı (mg/g),

N: veri sayısıdır.

2.6.4. Cevap yüzey yöntemi

Matematiksel modellemenin bir uygulama alanı olan Cevap Yüzey Yöntemi (Response Surface Methodology; RSM), çeşitli faktörler altında elde edilen farklı gözlemler arasındaki bağlantıların incelenmesi için gereklidir. Ayrıca gıda sanayinde, ürün geliştirme ve diğer alanlarda etkin bir şekilde kullanılmaktadır. 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. Günümüzde bilinen klasik metotların yanıt veremediği alanlarda önemini ve işlevini göstermektedir. Mümkün olan en az sayıda gözlem kullanılarak maksimum sonucun elde edilmesini sağlayan Cevap Yüzey Yönetiminin geçerliliği, araştırma ve uygulamalara olan katkısı gün geçtikçe artmaktadır [79].

Cevap Yüzey Yöntemi; proseslerin geliştirilmesi ve optimizasyonu için gerekli bir takım istatistiksel ve matematiksel tekniklerin bir arada kullanıldığı bir yöntemdir. Genel olarak, CYY uygulamalarının doğasını; bir dizi istatistiksel ve matematiksel tekniklerin birbiri ardına uygulanması ve her bir aşamada elde edilen verilerin bir sonraki aşamada elde edilen verilerle bir sonraki aşamada kullanılması oluşturmaktadır. Öncelikle, bir takım fikirler öne sürülerek sistemi karakterize edebilecek performans ölçütleri (yanıtların) ve bunlar üzerinde etkili olabilecek faktörlerin belirlenmesi ve işletme bölgesi (operating region) üzerinde bir deneme bölgesinin (region of interest) seçilmesi açısından büyük kolaylık sağlamaktadır. Birçok proseste bu faktörler oldukça kabarık bir liste oluşturur. Bu durumda, bir takım ön denemeler yapılarak bu faktörler arasından istatistiksel olarak en önemli olan birkaç tanesi seçilebilir. Bu denemeler “eleme (screening) denemeleri” olarak adlandırılır ve araştırmanın ilerleyen kısımlarında daha az sayıda deneme yapılarak maliyet ve zaman açısından önemli avantajlar sağlamasına neden olur [79].

Cevap Yüzey Yöntemi; denemelerin dizayn edilmesi, model geliştirilmesi (regresyon analizi), varyans analizi (ANOVA) ve optimizasyon kısımlarından oluşturmaktadır.

Cevap Yüzey Yönteminin çeşitli tasarımları mevcuttur. En çok kullanılan iki tasarımı ise “Merkezi Kompozit” ve “Box-Behnken” dizaynlarıdır. Merkezi Kompozit Tasarımı, her bir faktörün beş seviyesini kullanırken, Box-Behnken Tasarımı her bir faktörün üç seviyesini kullanmaktadır. Örneğin bir faktörün beş seviyesi kullanıldığında bu seviyeler -a, -1, 0, 1 ve

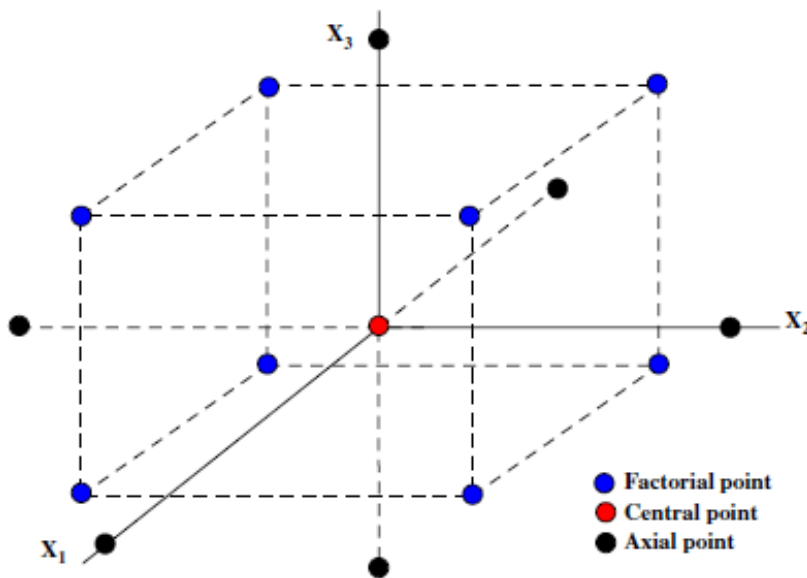
a şeklinde kodlanmakta, $-a$ ve a minimum ve maksimum noktalar, $-1, 1$ düşük ve yüksek seviyesi, 0 ise orta seviyeyi göstermektedir [79].

Merkezi kompozit tasarım

Merkezi Kompozit Tasarım (MKT), Cevap Yüzey Yöntemi (CYY) içerisinde bulunan ve en çok kullanılan istatistiksel optimizasyon yöntemidir. Merkezi Kompozit Tasarım ardışık deneysel çalışmalar için çok uygundur. Söz konusu tasarım yönteminde; en yüksek faktör düzeyi, en düşük faktör düzeyi ve faktörler için orta düzey sırasıyla $+1, 0$ ve -1 sayıları ile sembolize edilir. Box ve Wilson tarafından sunulan bu tasarım aşağıdaki bileşenlerden oluşur:

- Faktöriyel noktalar; bir faktörün $+1$ veya -1 yani en yüksek veya en düşük düzeylerinden oluşur.
- Aksiyal noktalar; değişken sayısına bağlı olarak merkezden α uzaklığında olan noktalardan oluşur. İki düzey noktalarının daha da ötesinde olan, program tarafından belirlenen $+\alpha$ ve $-\alpha$ değerleridir.
- Merkez nokta; Parametrelerin iki düzey (faktöriyel) noktalarının orta noktalarıdır ve deneysel hatayı tahmin etmek için tekrar edilirler [80].

Şekil 2.11’de üç değişkenli MKT bileşenleri gösterilmektedir.



Şekil 2.11. Merkezi kompozit tasarımının şematik diyagramı [81]

Design expert 9 programı

Design Expert 9 (deneme versiyonu) programı State-Ease Inc. tarafından geliştirilen istatistiksel analiz programıdır. Bu tez kapsamında istatistiksel analizler Design Expert 9 programı kullanılarak yapılmıştır. Bu doğrultuda izlenen yöntem aşağıda özetlenmiştir.

- İncelenecek parametrelerin alt ve üst sınırları programa girilmiştir ve Merkezi Kompozit Tasarıma uygun olan deney planı elde edilmiştir.
- Önerilen deney planı doğrultusunda deneyler yapılmıştır ve bulunan cevap değerleri (% boya giderimi ve biyosorbent kapasitesi) programa girilmiştir.
- Girilen değerler sonucunda programla ANOVA testi yapılmıştır.
- Cevap fonksiyonlarının optimizasyonu için programda yer alan nümerik yöntemden yararlanılmıştır [80].

3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Çelekli ve diğerleri fıstık kabuğu ile RR 120'nin sulu ortamdan uzaklaştırma kapasitesi çalışmışlardır. Adsorpsiyon çalışmasında başlangıç boya konsantrasyonu, etkileşim zamanı ve başlangıç pH rejimi adsorbent üzerinde tutulan boya miktarını önemli miktarda etkilemiştir. Adsorbentin pH_{syn} 8,5 olarak belirlenmiş ve düşük pH seviyelerinde adsorpsiyon miktarı artmıştır [82].

Xu ve diğerleri çalışmalarında, buğday samanı ile Acid Red 73 ve RR 24 boyalarının adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Maksimum boya adsorpsiyonu Acid Red 73 için 714,3 mg/g ve RR 24 için 285,7 mg/g şeklinde bulunmuştur. Denge verilerini Langmuir modeli daha iyi açıklamıştır [83].

Gupta ve diğerleri çalışmalarında hindistan cevizi kabuğu ile siyanosin adsorpsiyon işleminde adsorbent miktarı, boya konsantrasyonu, sıcaklık ve pH gibi faktörlerini incelemişlerdir. Çözelti sıcaklığının artması adsorpsiyon düzeyini arttırmıştır [3].

Hameed ve El-Khaiary (2008) çalışmalarında, tarımsal katı bir atık olan yağlı palmye gövdesi elyafı ile Malachite Green boyasının sulu ortamlardan adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Etkileşim zamanı, başlangıç boya konsantrasyonu ve çözelti pH'sının adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Çalışma verileri Freundlich, Langmuir ve çok yüzeyli adsorpsiyon izotermi ile değerlendirilmiştir [4].

Hameed ve diğerleri RR 120'nin arıtımı için palm yağı endüstri atıkları kullanmıştır. Başlangıç boya konsantrasyonu, pH rejimi ve ortam sıcaklığı adsorpsiyon işlemini üzerinde etkili oldukları bildirilmiştir. Çalışmanın kinetik verilerini pseudo ikinci mertebe kinetik model ve denge verilerini ise Freundlich model iyi bir şekilde açıklamıştır [5].

Ardejani ve diğerleri ekonomik ve düşük maliyetli olan badem kabuğunu, Direct Red 80 boyasının adsorpsiyonunda kullanmışlardır. Çalışmada, kabuk türü (iç kısım, dış kısım ve bunların karışımı), başlangıç pH ve boya konsantrasyonunun adsorbentin adsorpsiyon kapasitesini önemli derecede etkilediği görülmüştür [6].

Bhattacharyya ve Sharma, adsorplayıcı madde olarak *Azadirachta indica* yaprakları kullanarak Methylene Blue'nun giderilmesini çalışmışlardır. 25 mg boyar madde içeren 1 L çözeltiden, 2 g *Azadirachta indica* yaprağı kullanarak % 93 oranında boyar maddeyi uzaklaştırmışlardır [7].

Farah ve diğerleri Astrazon Blue bazik boyasının ortamdan uzaklaştırılması için kurutulmuş mayayı (*S. cerevisiae*) biyosorbent olarak kullanmışlardır. Ayrıca çalışmada boya konsantrasyonu, etkileşim zamanı, sıcaklık ve pH değişkenlerinin adsorpsiyon üzerindeki etkileri incelenmiştir. Denge konsantrasyonu ve adsorpsiyon kapasitesi Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermi kullanılarak sonuçları karşılaştırılmışlardır [84].

Çetin ve Dönmez, yaptıkları çalışmada, tekstil boya atıksularından izole edilerek melasda büyütülmüş karışık kültürlerle kesikli bir anaerobik sistemde tekstil atıksularından yüksek renk giderimi için optimum şartları belirlemişlerdir. Renk giderimi için optimum pH değeri bütün boya numuneleri için 8 olarak tespit edilmiştir. 24 saatlik inkübasyon süresi baz alınarak yapılan uygulamada, karışık kültürlerin en yüksek renk giderme oranı Reaktif Red RB için %94,9, Reaktif Black B için %91, Remazol Blue için %63,6 olarak bulunmuştur. 12 saat inkübasyon süresi ve 35°C'de Reaktif Red RB için renk giderimi %82-98 civarında elde edilmiştir. Çalışma ile anaerobik şartlar altında karışık kültürlerin atıksulardan reaktif boya gideriminde etkili olarak kullanılabileceği ortaya konmuştur [85].

Dönmez yaptığı çalışmada melaslı besiyerinde geliştirilmiş *Candida tropicalis* mayasının reaktif tekstil boyalarını biyobirikimini çalışmıştır. pH değeri 3,0'e ayarlanmış içerisinde 10-700 ppm aralığında Remazol Blue, Reaktif Black ve Remazol Red konsantrasyonları bulunan ortamların bu maya ile biyobirikim deneyleri yapılmıştır. 157,8 ppm Remazol Blue varlığında 1.günde %99,3 giderime ulaşılmışken, 10,5 ppm Reaktif Black için ise 1.günde %99 giderim görülmüştür. 20,8 ppm Remazol Red için 2.günde %89,4 giderim sağlanmıştır. Boyar maddelerde 700 ppm konsantrasyonlara çıkılmış ve bu konsantrasyonda en iyi giderime 1,5 günde %94,1 giderim ile Remazol Blue boyasında ulaşılmıştır. En düşük yüzde ile giderilen boya ise Remazol Red'dir. Sonuç olarak; Remazol Blue ve Reaktif Black boyalarının yüksek konsantrasyonda Reaktif Red'e göre oldukça etkiligiderildikleri görülmüştür. Maya, en iyi ve en hızlı giderimi Remazol Blue boyar maddesinde gerçekleştirmiştir [86].

Aksu yaptığı çalışmada melaslı ortamda geliştirilen *S. cerevisiae*'nın YPG ve melaslı besiyerlerinde gelişme ve boya biyobirikim özelliklerini araştırmıştır. Azo boyalar zor bozulan yapıları sayesinde mikroorganizmalarca bozunamazlar. Eğer besiyerinde karbon ve azot kaynağı varsa mikroorganizmalar bu kaynakları boyaya tercih ederler (Dönmez). Çalışmada Remazol Blue, Remazol Black B ve Remazol Red RB olmak üzere üç azo reaktif tekstil boyası kullanmıştır. Tüm boya tipleri için optimum pH değeri 3 olarak tespit edilmiştir. *S. cerevisiae*'nın maksimum boya birikimi Remazol Blue için 36,5 ppm için %91,8, Remazol Black B için 47,4 ppm için %94,9 ve Remazol Red RB için 76,1 ppm %76,3 olarak belirlenmiştir. Tüm boyaların daha düşük konsantrasyonlarında biyobirikim oranının yükseldiği gözlenmiştir [87].

Yu ve Wen yaptıkları çalışmada endüstriyel atık sular içinde bulunan sentetik boyar maddelerin renk giderilmesini sağlayan mayaların bulunup, tanımlanmasını çalışmışlardır. YEPD besiyeri kullanılmıştır. Mayaların tanımlanması sıvı kültürdeki renklerine, maya hücrelerinin renklerine bakılarak yapılmıştır. Bu tanımlanmaya göre *Saccharomyces italicus*, *S. cerevisiae*, *S. chevalieri*, *S. uvarum*, *Trulopsis candida*, *S. lipolytica*, *Candida krusei* ve *Pyseudozyma rugulosa* mayaları olduğu bulunmuştur. Çalışmada 24 saatlik periyod boyunca oldukça iyi giderim yapan iki maya üzerinde durulmuştur. *P.rugulosa* ve *C.krusei* için 50 ppm boyar maddeler varlığında %99'lara kadar ulaşan giderim verimleri görülmüştür. Özellikle Reaktif Brilliant Red, Zayıf Asit Brilliant Red, Reaktif Black, Asit Mordant Yellow ve Reaktif Brilliant Blue boyar maddelerinde oldukça yüksek giderim verimlerine ulaşılmıştır [88].

Fu ve Viraraghavan'ın yaptığı araştırmalar bazı ön muamele işlemlerinin biyosorpsiyon kapasitesini arttırabileceğini göstermiştir. Bu ön muamele işlemlerinin başlıcaları: otoklavlama, formaldehit gibi organik kimyasallar ya da NaOH, H_2SO_4 , $NaHCO_3$, $CaCl_2$ gibi inorganik kimyasallarla muamele etmek olduğunu belirtmişlerdir [89].

Garg ve diğerleri sulu ortamdan Malachite Green boyar maddesinin biyosorpsiyonunu *Proposis cinerea* bitkisinin dallarından elde edilen talaşlar ile gerçekletirmişlerdir. Formaldehit (F1), granüler aktif karbon (G2) ve H_2SO_4 (H3) ile muamele ederek ayrı ayrı gerçekleştirilen biyosorpsiyon deneylerinde; adsorbent dozu, pH ve boyar madde konsantrasyonunu parametre olarak kullanmışlardır. Biyomasın yüzeyinin modifiye edilmesi sonucu biyosorpsiyon kapasitesi $F1>H3>G2$ şeklinde sıralanmaktadır. pH

deneyleri 2-10 arasında çalışılmış ve F1'in boya adsorpsiyonunu etkilemediği, G2 nin pH 6-10 arasında % 96 adsorpsiyon olduğunu belirlemişlerdir. Biyosorpsiyonun pH 2'de % 70'e düştüğünü ve H3'ün ise pH 10'da % 99 ve pH 2'de % 26,8 biyosorpsiyona neden olduğunu bulmuşlardır. 50-250 mg/L konsantrasyonunun çalışıldığı 3 saat süren deneylerde ilk 1 saatte adsorplanan boyanın dengede olduğu bulunmuş ve konsantrasyonun artmasının adsorplanan boyar madde miktarının mg/g cinsinden değerini fazla etkilemediğini gözlemişlerdir. Biyosorbent dozunun 0,2-1 g/100ml olarak çalışıldığı deneylerde; F1'in 0,2 g/100 ml çözeltisinde %100 oranında bir biyosorpsiyon gerçekleşmiş, G2'nin 0,2-1 g/100 ml miktardaki sonucu %52,6-100 olarak bulunmuş ve H3'ün 0,2-1 g/100 ml miktarında kullanıldığında %22,3-73,2 kadar malachite green boyar maddesinin adsorplandığı sonuçlarını elde etmişlerdir [90].

Safarikova ve diğerleri yaptıkları çalışmada *S. cerevisiae* hücrelerini perklorik asit ile manyetik sıvı stabilizasyon bazlı su kullanarak manyetik olarak modifiye etmişlerdir. Manyetik olarak modifiye edilmiş maya hücreleri suda çözülebilen çeşitli boyaları etkili şekilde adsorblamıştır. Bu çalışmada kullanılan boyalar: Aniline Blue, Congo Red, Crystal Violet, Naphthol Blue Black ve Safranine'dir. Yapılan çalışmadaki boya adsorpsiyonunun Langmuir adsorpsiyon modeli ile tanımlanabildiği belirtilmektedir. Her boya için manyetik hücrelerin en yüksek adsorpsiyon kapasitesi değişiklik göstermiştir, en yüksek değer Aniline Blue boyası için yaklaşık 220 mg/g kuru manyetik adsorbent bulunmuştur [91].

Pratibha, Malar, Rajapriya, Balapoorima ve Ponnusami yaptıkları çalışmada Methylene Blue (MB) boyasının biyosorpsiyonunu iki farklı otoklav muamele görmemiş maya (UTY) ve asitle muamele otoklava tabi tutulan maya (ATY) *S. cerevisiae* örneği için araştırmışlardır. Proses değişkenlerinin etkisinin araştırılması için ve asitle muamele şartlarının optimizasyonu için Central Composite Design kullanılmıştır. Bu sistemin kullanılması sonucunda optimum asit konsantrasyonu ve tutulma süresi 2,1 N ve 48 saat olarak belirlenmiştir. Optimizasyondan sonra denge çalışmaları UTY ve ATY için optimum şartlarda sürdürülmüştür. Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri kullanılarak denge verileri analiz edilmiştir. MB boyasının adsorpsiyonunun UTY ve ATY için uygun olduğu görülmüştür. MB'nin ATY için en yüksek kapasitesi, UTY'den daha yüksektir (117,4'e karşı 45,7 mg MB/g). IR analizi, asit muamelesi öncesi ve sonrası için, mayanın hidrolizinden dolayı MB sorpsiyonunda artış göstermektedir [92].

4. DENEYSEL ÇALIŞMA

Bu tez çalışmasında tekstil endüstrisi atık sularında rastlanılan Procion Deep Red boyar maddesi kullanılmıştır. Reaktif bir boyar madde olan Procion Deep Red Çorlu Tekstil Fabrikası'ndan temin edilmiştir. Procion Deep Red boyasının sulu ortamdan mısır koçanı ve *S. cerevisiae* mayası tutuklanmış mısır koçanı ile biyosorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir.

Çalışmanın içeriğinde; deney şartlarının oluşturulması için optimum başlangıç pH'ı, biyosorbentin partikül boyutu, başlangıç biyokütle derişimi gibi parametrelerin belirlenmesi, yüzde giderim ve kapasite değerlerinin hesaplanması, deney sisteminin matematiksel olarak tanımlanması ve biyosorpsiyonun cevap yüzey yöntemi ile incelenmesi bulunmaktadır.

4.1. Biyosorbentlerin Hazırlanması

Çalışmada, biyosorbent olarak mısır koçanı ve *S. cerevisiae* mayası tutuklanmış mısır koçanı kullanılmıştır.

4.1.1. Mısır koçanının hazırlanması

Bir miktar mısır koçanı Culatti markalı öğütücü ile öğütülür ve 160 µm partikül boyutunda elenerek hazırlanır. Öğütülmüş haldeki mısır koçanları deiyonize su ile yıkanır ve filtre kağıdı yardımı ile süzülür. Daha sonra sabit tartıma gelene kadar 50°C'ye ayarlanmış fırında kurutulur.

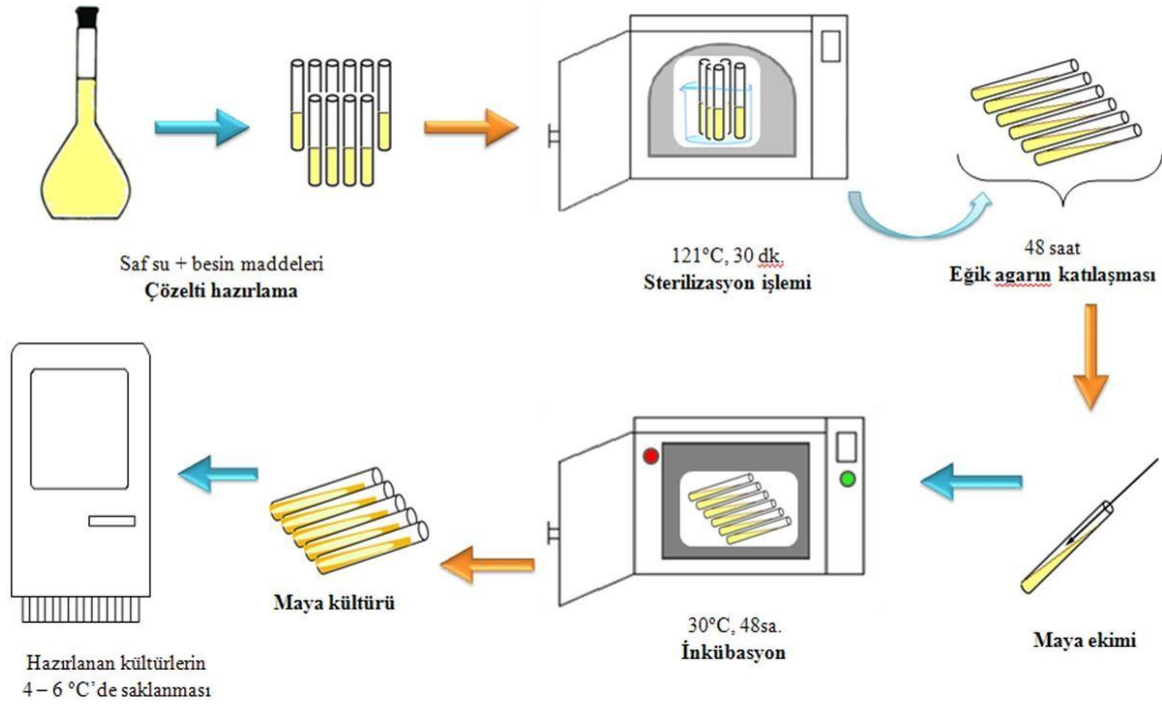
4.1.2. *S. cerevisiae* mayasının hazırlanması

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

Eğik agar ortamının hazırlanması

- Agar ortamı, litrede 5 g yeast ekstrakt, 20 g pepton, 20 g glikoz, 5 g malt ekstrakt ve 20 g agar içerir.

- Bu içerikte hazırlanan çözelti tüplere aktarılır ve sterilizatörde 121°C sıcaklıkta, 30 dakika boyunca sterilize edilir.
- Sterilizasyon işlemi sonunda tüpler, ortamın katılaşması için 48 saat boyunca hafif eğik şekilde bekletilir.
- Katılaştıran eğik agar ortamına sterilize edilmiş öze ile 4 - 6°C'de saklanmakta olan mikroorganizma ekilir. Bu ortamdaki mikroorganizma 30°C'de 48 saat süreyle üremesi için bırakılır [93].



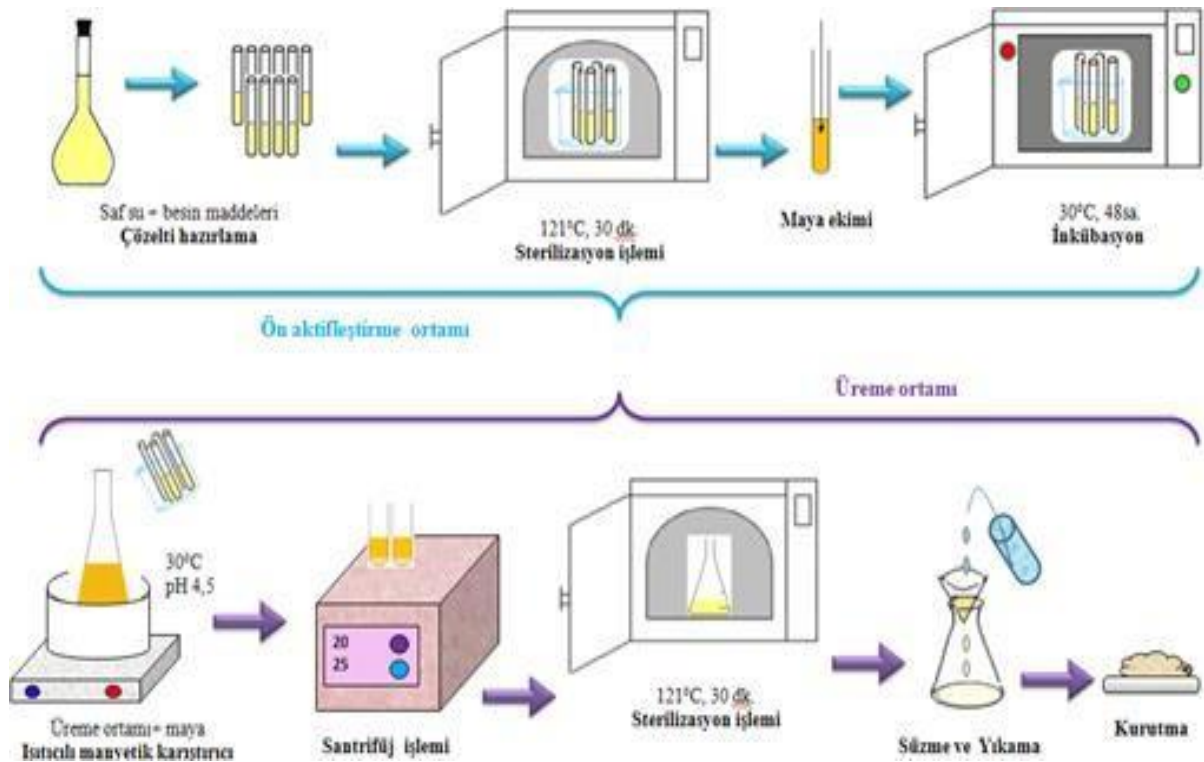
Şekil 4.1. Eğik agar ortamının hazırlama proses basamakları

Ön aktiveleştirme ortamının hazırlanması

- Ön aktiveleştirme ortamı, litrede 5 g yeast ekstrakt, 20 g pepton, 20 g glikoz ve 5 g malt ekstrakt içerir.
- Bu içerikte hazırlanan ön aktiveleştirme ortamı tüplere aktarılır ve sterilizatörde 121°C sıcaklıkta ve 30 dakika boyunca sterilize edilir.
- Bir önceki aşamada elde edilen mikroorganizma, öze yardımıyla bu ortama aktarılır ve inkübatörde 30°C'de 48 saat bekletilir. Böylece ön aktiveleştirme işlemi gerçekleştirilmiş olur [93].

Üreme ortamının hazırlanması

- Üreme ortamı, litrede 50 g glikoz, 12 g KH_2PO_4 , 5g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 1 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ve 5 g yeast ekstrakt içerir.
- Bu içerikte hazırlanan üreme ortamının pH'ı 1 M HCl çözeltisi kullanılarak 4,5'e ayarlanır. Bu ortam sterilizatörde 121°C sıcaklıkta 30 dakika boyunca sterilize edilir.
- Bir önceki aşamada ön aktifleştirme ortamında 48 saat bekletilen mikroorganizma, hazırlanan bu üreme ortamına aktarılır.
- Elde edilen karışım maksimum karıştırma hızında manyetik karıştırıcıda karıştırılarak 30°C sıcaklıkta mikroorganizmanın üremesi sağlanır.
- Literatür araştırmasına göre *S. cerevisiae*'nin üreme eğrisinde logaritmik evre 13 ile 25. saatler arasında değişmektedir [94]. Bu nedenle, mikroorganizmaların üreme ortamında yaklaşık 24 saat süreyle üremeleri sağlanmıştır.
- Bekleme süresi sonunda, üreme ortamı 8000 rpm'de 15 dakika boyunca santrifüj edilerek katı mikroorganizma sıvı fazdan ayrılır.
- Sıvı kısmı filtre kağıdından süzdürülerek katı fazda mikroorganizma elde edilir ve mikroorganizma birkaç gün boyunca oda sıcaklığında kurutulur.
- Kuruyan mikroorganizma öğütücüde öğütülür [93].

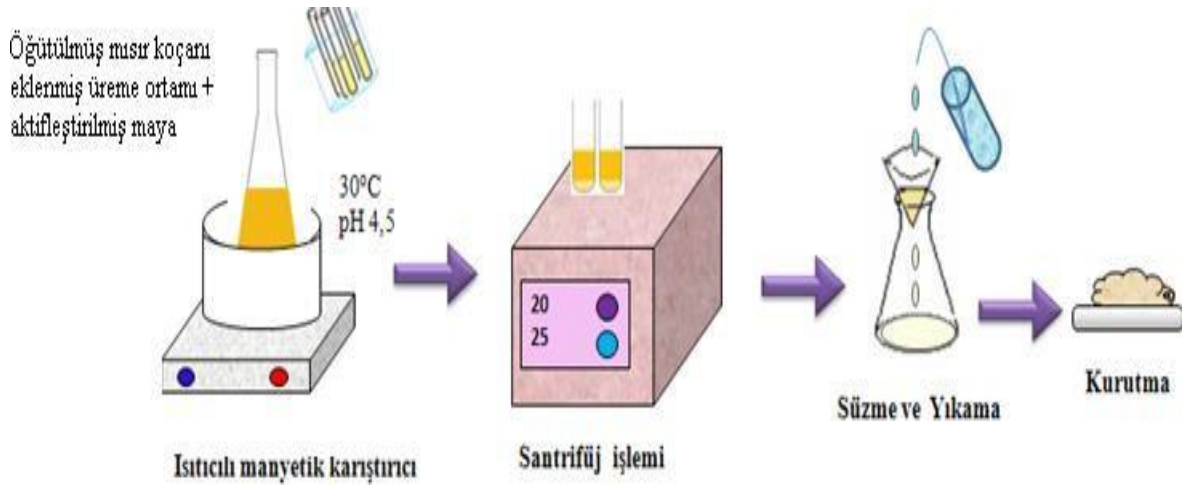


Şekil 4.2. Ön aktifleştirme ve üreme ortamlarının hazırlama proses basamakları

4.1.3. *S. cerevisiae* mayası tutuklanmış mısır koçanın hazırlanması

Aşağıda tutuklanma işleminin sırası ve deney şartları ile verilmiştir:

- Tutuklanma işlemi için kullanılacak destek maddesi olan mısır koçanı üreme ortamına ilave edilir.
- Mısır koçanı ilave edilmiş üreme ortamının pH'ı 1 M HCl çözeltisi kullanılarak 4,5'e ayarlanır. Bu ortam sterilizatörde 121°C sıcaklıkta 30 dakika boyunca sterilize edilir.
- Mikroorganizmalar hazırlanan bu üreme ortamına aktarılır.
- Elde edilen karışım manyetik karıştırıcıda karıştırılarak 30°C sıcaklıkta 24 saat bekletilerek mikroorganizmanın üremesi sağlanır.
- Bekleme süresi sonunda, üreme ortamı 8000 rpm'de 15 dakika boyunca santrifüj edilerek katı mikroorganizma sıvı fazdan ayrılır.
- Sıvı kısım filtre kağıdından süzdürülerek birkaç gün boyunca oda sıcaklığında kurutulur.
- Maya tutuklanmış mısır koçanı partikülleri öğütücüde belirlenen boyutta öğütülür.



Şekil 4.3. Tutuklanma işlemi proses basamakları

S. cerevisiae mayası tutuklanmış mısır koçanın görünümü Ek-1'de verilmiştir.

4.1.4. SEM analizi

SEM analizlerinde Zeiss/LED 440 SEM, ENGLAND marka SEM cihazı kullanılmıştır. Elde edilen fotoğraflar üzerinden mısır koçanı yüzey yapısı ve tutuklanma işlemi yorumlanmıştır.

4.2. Biyosorpsiyon Deneyleri

4.2.1. Boya analizlerinin yapılması

Dalga boyu taramasının yapılması

Procion Deep Red reaktif boyası için maksimum absorbans değerini veren dalga boyu PG Instruments Ltd. T 80+ UV/VIS Spektrometresi ile belirlenmiştir. UV cihazında spektrum taraması yapılarak farklı dalga boylarında belirlenen absorbans değerleri kaydedilmiştir.

Procion Deep Red boyasının maksimum absorbans değeri 510 nm dalga boyunda elde edilmiştir. Bu tespit sonrası UV cihazında yapılan tüm analizler 510 nm dalga boyunda gerçekleştirilmiştir.

Kalibrasyon eğrisinin çizilmesi

Kalibrasyon eğrisinin çizilmesi deneyler sonucunda absorbans değerlerinden konsantrasyon değerlerine geçilebilmesi için gereklidir. Bunun için Procion Deep Red boyasından hazırlanan 100 ppm'lik stok çözeltisinden 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 ve 50 ppm'lik çözeltiler hazırlanmış, bu konsantrasyon değerlerine karşılık gelen absorbans değerleri okunmuştur. Bu değerler kullanılarak kalibrasyon eğrisi çizilmiştir.

Kalibrasyon çizimi için hazırlanan çözeltiler Ek-2'de gösterilmiştir.

4.2.2. Dengeye gelme süresinin belirlenmesi

Biyosorpsiyon deneylerine başlangıç olarak ilk önce dengeye gelme süresinin belirlenmesi gerekmektedir. Çünkü dengeye gelme süresi belirlendikten sonra biyosorpsiyon işlemine devam etmeye gerek kalmamaktadır. Deney içerisinde boya konsantrasyonunun sabit kaldığı değer belirlendikten sonra deneye ne kadar devam edilirse edilsin konsantrasyon değerinde bir azalma olmayacaktır.

Literatür araştırmalarından faydalanılarak mısır koçanı için dengeye gelme süresi belirleme deneyinin koşulları: pH 2, başlangıç boya konsantrasyonu 100 ppm, sıcaklık 30°C, biyokütle miktarı 20 g/L, karıştırma hızı 115 rpm olarak; *S. cerevisiae* için ise pH 2,5,

başlangıç boya konsantrasyonu 100 ppm, sıcaklık 30°C, biyokütle miktarı 3 g/L, karıştırma hızı 115 rpm olarak belirlenip, deneyler sallamalı su banyosunda gerçekleştirilmiştir. Deneyin ilk dakikalarında daha sık devam eden süreçte 15 ve 30 dakikalık zaman aralıklarında alınan numuneler UV cihazı ile analiz edilerek boya konsantrasyonunun zamana karşı değişimi incelenmiştir.

4.2.3. Biyosorpsiyona etki eden bazı parametrelerin incelenmesi

Procion Deep Red'in biyosorpsiyonuna ortam pH'nın etkisi

Mısır koçanı ile Procion Deep Red biyosorpsiyonunda uygun ortam pH'nın belirlenmesi için pH 2, 3, 5, 7, 9 değerleri denenmiştir. pH ayarlamaları 1 M HCl ile yapılmıştır. Bu deneyde başlangıç boya çözeltisi derişimi 100 ppm, sıcaklık 30 °C ve biyokütle miktarı 20 g/L'dir.

Procion Deep Red'in biyosorpsiyonuna biyokütle derişiminin etkisi

Mısır koçanı ile Procion Deep Red biyosorpsiyonunda biyokütle derişiminin biyosorpsiyona etkisini incelemek için 20, 10, 5 ve 2,5g/L biyokütle derişimleri denenmiştir. Bu deneyde başlangıç boya çözeltisi derişimi 100 ppm, sıcaklık 30 °C ve pH 2'dir.

S. cerevisiae mayası tutuklanmış mısır koçanı ile Procion Deep Red biyosorpsiyonunda biyokütle derişiminin biyosorpsiyonuna etkisini incelemek için ise yine 2,5; 1,25 ve 0,625 g/L biyokütle derişimleri denenmiştir. Bu deneyde başlangıç boya çözeltisi derişimi 100 ppm, sıcaklık 30 °C ve pH 2'dir.

4.3. Procion Deep Red Biyosorpsiyonunun Uygun Olduğu Denge Modelinin Belirlenmesi

S. cerevisiae mayası tutuklanmış mısır koçanı ile Procion Deep Red biyosorpsiyonunun uyumlu olduğu denge modelini belirlemek için; 15, 30 ve 45 °C sıcaklıkta; 50, 100, 150 ve 200 ppm boya konsantrasyonlarında deneyler yapılmıştır. Deney sonuçları Langmuir ve Freundlich denge izotermlerine uygulanarak uygun denge modeli seçilmiştir.

4.4. Procion Deep Red Biyosorpsiyonunun Uygun Olduğu Kinetik Modelinin Belirlenmesi

S. cerevisiae mayası tutuklanmış mısır koçanı ile Procion Deep Red biyosorpsiyonunun uyumlu olduğu kinetik modeli belirlemek için; 100 ppm başlangıç boya derişiminde 15, 30 ve 45°C sıcaklıklarda deneyler yapılmıştır. Deney sonuçları birinci derecemsi kinetik model, ikinci derecemsi kinetik model ve partikül içi difüzyon modeline uygulanarak uygun kinetik modeli seçilmiştir.

4.5. Cevap Yüzey Yönteminin Uygulanması

S. cerevisiae mayası tutuklanmış mısır koçanı ile Procion Deep Red biyosorpsiyonunu etkileyen pH, başlangıç boya konsantrasyonu ve biyosorbent derişimi parametrelerinin biyosorbent kapasitesi üzerindeki etkilerini incelemek için Design-Expert 9 programındaki Merkezi Kompozit Tasarımı (MKT) kullanılmıştır. MKT yöntemi kullanılarak yanıt ve proses değişkenleri arasındaki etkileşimi elde etmek amaçlanmıştır.

pH, başlangıç boya derişimi ve biyosorbent derişimi sırasıyla A, B ve C harfleriyle simgelenirken, cevap fonksiyonu biyosorpsiyon kapasitesi olarak belirlenmiştir.

pH, başlangıç boya konsantrasyonu ve biyosorbent derişimi olmak üzere üç değişken ile gerçekleştirilen optimizasyon deneylerinde Design Expert 9 tarafından önerilen deney programı Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Procion Deep Red biyosorpsiyonu için MKT deney programı ($\alpha=1,6879$)

Deney No	MKT Deney Matrisi			Faktör 1	Faktör 2	Faktör 3
	A	B	C	A: pH	B: C ₀ (ppm)	C: C _b (g/L)
1	0	0	0	6,5	150	1,875
2	-1	-1	+1	6,5	150	0,625
3	0	0	0	6,5	50	1,875
4	+1	+1	-1	6,5	50	0,625
5	0	0	0	2,5	150	1,875
6	+1	-1	-1	2,5	150	0,625
7	-1	+1	+1	2,5	50	1,875
8	-1	+1	-1	2,5	50	0,625
9	+1	+1	+1	9,96	110	1,25
10	+1	-1	+1	1,04	100	1,25
11	-1	-1	-1	4,5	236	1,25
12	0	0	0	4,5	13,5	1,25
13	0	- α	0	4,5	100	2,331
14	0	0	0	4,5	100	0,169
15	0	0	0	4,5	100	1,25
16	0	0	- α	4,5	100	1,25
17	+ α	0	0	4,5	100	1,25
18	0	0	+ α	4,5	100	1,25
19	0	+ α	0	4,5	100	1,25
20	- α	0	0	4,5	100	1,25

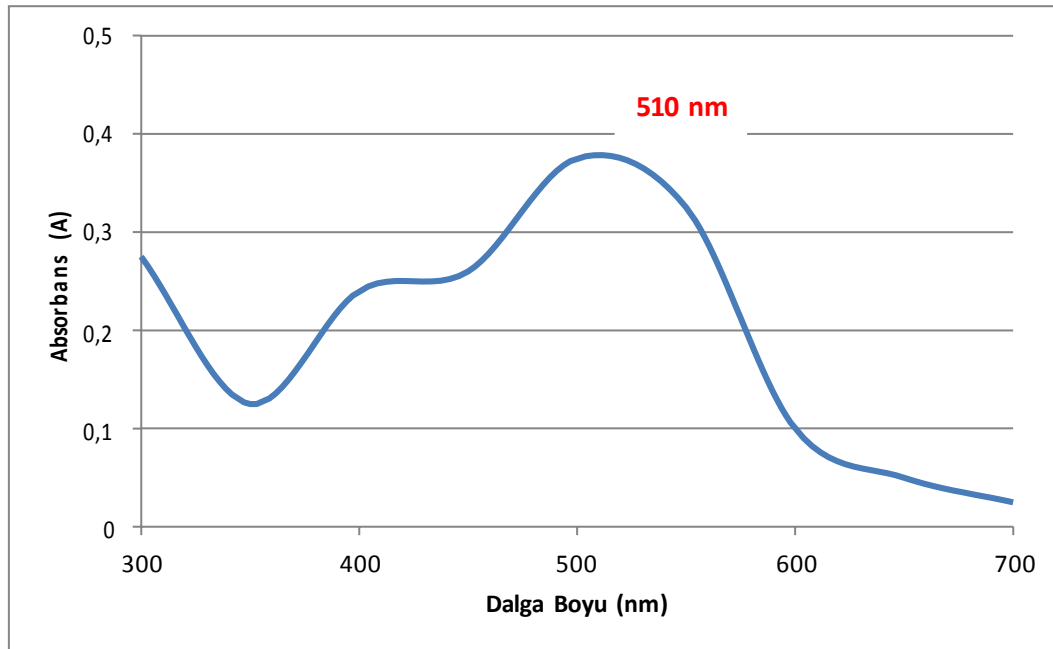
CYY ile yapılan optimizasyon sonucunda belirlenen optimum değerlerde deney yapılmıştır ve sonuçlar model tarafından hesaplanan değerlerle karşılaştırılmıştır.

5. DENEYSEL BULGULAR VE DEĞERLENDİRME

5.1. Procion Deep Red Boyasının Dalga Boyunun Belirlenmesi

Procion Deep Red reaktif boyası ile yürütülecek olan bütün deneyler maksimum absorbens değerini verecek olan dalga boyunda yapılacaktır. Bu amaçla maksimum absorbens değerini verecek olan dalga boyunu bulmak için Procion Deep Red boyası ile 30 ppm'lik bir çözelti hazırlanmıştır ve UV cihazı kullanılarak spektrum taraması yapılmıştır. Bu taramada farklı absorbens değerlerine karşılık gelen dalga boyu değerleri okunmuştur.

Şekil 5.1 incelendiğinde Procion Deep Red boyasının maksimum absorbens değerini veren dalga boyunun 510 nm olduğu görülmüştür. Bu grafiğin oluşturulmasında kullanılan veriler Ek-3'te verilmiştir. Bu tespit sonrası UV cihazında yapılan tüm analizler 510 nm dalga boyunda gerçekleştirilmiştir.



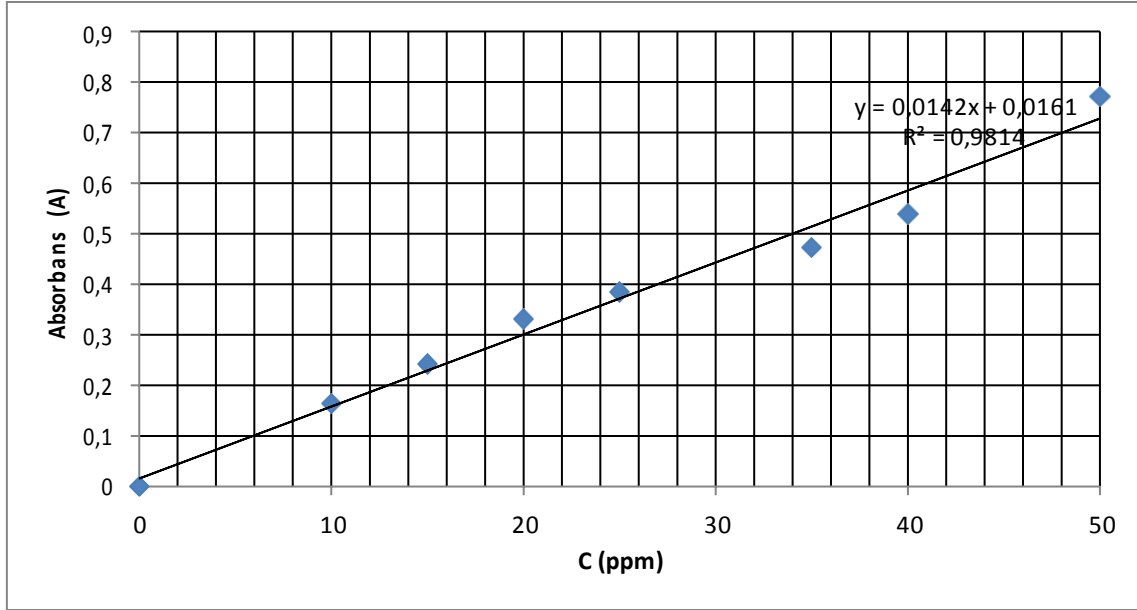
Şekil 5.1. Procion Deep Red reaktif boyar maddesinin spektrum taraması

5.2. Procion Deep Red Boyasının Kalibrasyon Eğrisinin Çizilmesi

Procion Deep Red reaktif boyası ile yürütülecek olan bütün deneylerde absorbens değerlerinden konsantrasyon değerlerine geçebilmek için kalibrasyon eğrisi çizilmiştir. Bu amaçla 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50 ppm'lik çözeltiler hazırlanarak UV

spektrofotometresinde ölçüm alınmıştır. Hazırlanan derişimlerdeki çözeltilere karşı okunan absorbans değerleri grafiğe geçirilerek kalibrasyon grafiği elde edilmiştir.

Şekil 5.2’de görülen grafiğüfade eden denklem aracılığı ile absorbans değerinden derişime geçilebilmektedir. Bu grafiği oluşturmak için kullanılan veriler Ek-4’te yer almaktadır.



Şekil 5.2. Procion Deep Red reaktif boyar maddesinin kalibrasyon grafiği

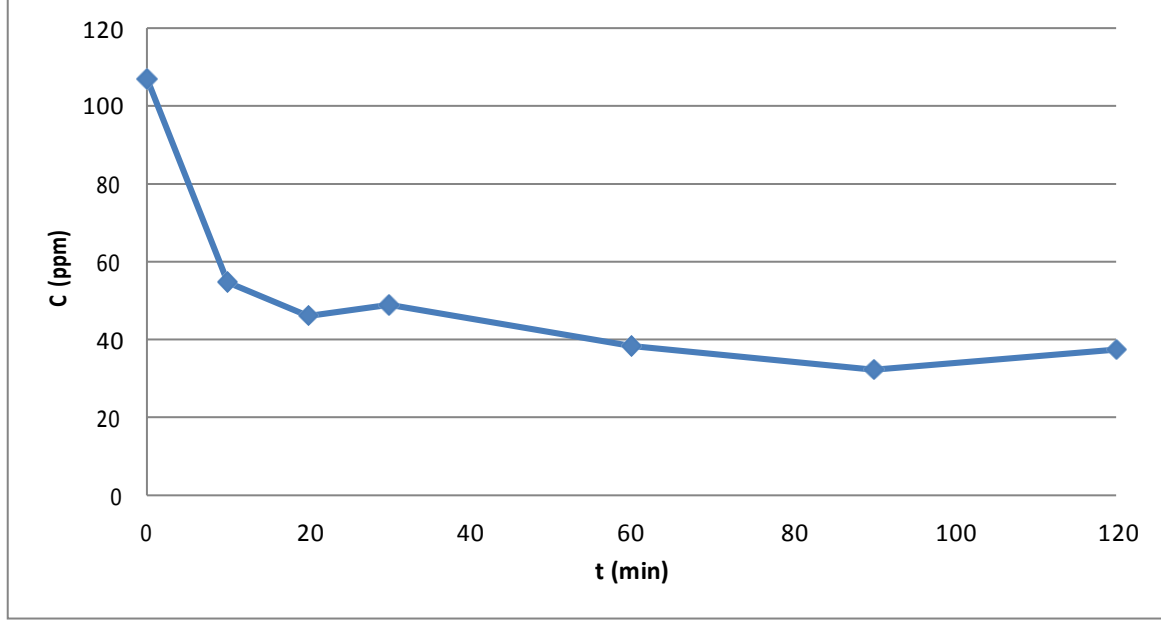
5.3. Procion Deep Red Boyasının Mısır Koçanı ile Biyosorpsiyon Deneyleri

5.3.1. Procion Deep Red'in mısır koçanı ile biyosorpsiyonunda dengeye gelme süresinin belirlenmesi

Procion Deep Red'in mısır koçanı ile biyosorpsiyon deneylerinde ilk olarak dengeye gelme süresi belirlenmiştir. Literatür araştırmalarından faydalanılarak mısır koçanı için dengeye gelme süresi belirleme deneyinin koşulları: pH 2, başlangıç boya konsantrasyonu 100 ppm, sıcaklık 30°C, biyokütle miktarı 20 g/L, karıştırma hızı 115 rpm olarak belirlenip, deneyler sallamalı su banyosunda gerçekleştirilmiştir.

Mısır koçanı boya çözeltisine bırakıldığı anda deney başlatılmıştır. Deneyin 2.; 5.; 10. ve 15. dakikalarında daha sonra 15 ve 30 dakikalık zaman aralıklarında alınan numuneler UV cihazı ile analiz edilerek boya konsantrasyonunun zamana karşı değişimi incelenmiştir.

Çözelti derişimindeki değişimin zamana bağlı grafiği Şekil 5.3' te görölmektedir. Grafiği oluşturan veriler Ek-5'te verilmektedir.

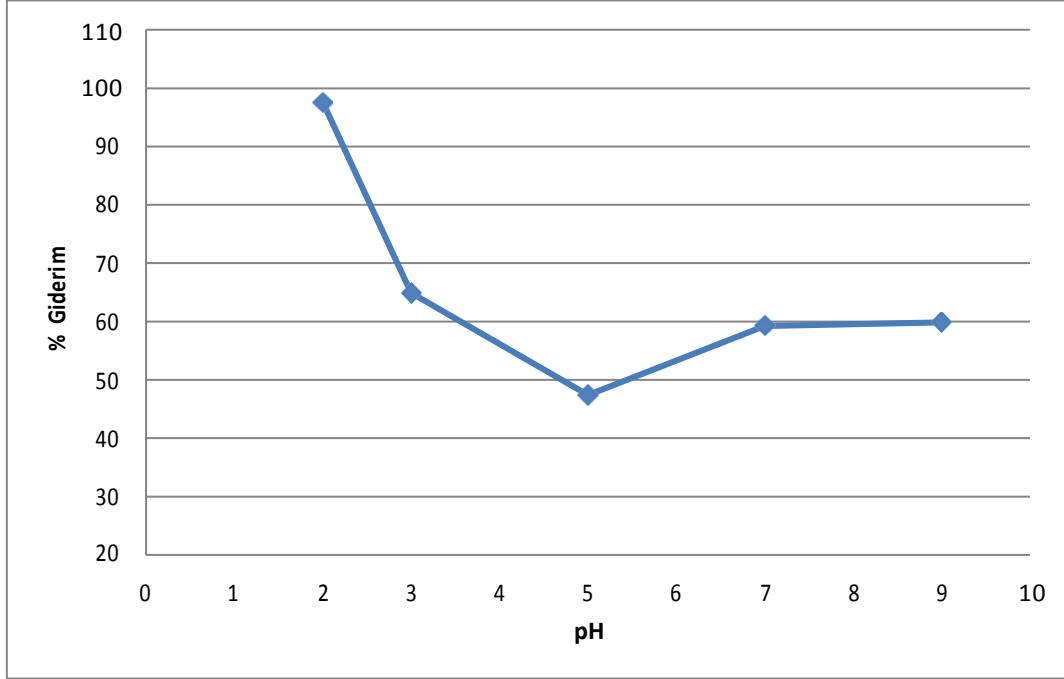


Şekil 5.3. Procion Deep Red çözeltisi biyosorpsiyonu için zamana karşı konsantrasyon değişimi (C=100ppm, V=100ml, T=30°C, pH=3, 115rpm, 20g/L)

5.3.2. Procion Deep Red'in mısır koçanı ile biyosorpsiyonuna ortam pH'nın etkisi

Procion Deep Red'in mısır koçanı ile biyosorpsiyon deneylerinde en uygun ortam pH'nın belirlenmesi için pH 2, 3, 5, 7, 9 değerleri denenmiştir. pH ayarlamaları 1 M HCl ile yapılmıştır. Bu deneyde başlangıç boya çözeltisi derişimi 100 ppm, sıcaklık 30 °C ve biyokütle miktarı 20 g/L'dir.

Mısır koçanı boya çözeltisine bırakıldığı anda deney başlatılmıştır. 120 dakika sonra alınan numuneler UV cihazı ile analiz edilerek boya konsantrasyonundaki % giderim değerlerinin pH'a karşı değişimi incelenmiştir. Bu değişimin grafiği Şekil 5.4'te görölmektedir. Grafiği oluşturan veriler Ek-6'da verilmektedir. Bu grafikten de göröldüğü gibi, en yüksek % giderim değerlerine asidik ortamlarda ulaşılmıştır ve en iyi sonuç pH 2'de elde edilmiştir.



Şekil 5.4. Procion Deep Red çözeltisi biyosorpsiyonu için pH'a karşı % giderim değişimi (C=100ppm, V=100ml, T=30°C, 115rpm, 20g/L)

Bu deney sonuçları incelendiğinde, düşük pH değerlerinde çok yüksek giderimler elde edilirken yüksek pH değerlerinde ise giderim değerinin fazla değişmediği görülmektedir. 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 [95].

Aksu (2003), *S. cerevisiae* maya biyosorbentini kullanarak gerçekleştirdiği deneylerinde azo reaktif boyalar olan remazol blue, remazol black ve remazol red RB'nin biyosorpsiyonuna başlangıç pH'sının etkisi incelemişler ve benzer olarak en yüksek giderim değerinin pH 3'te sırasıyla 28,1 mg/g, 22,3 mg/g ve 11,5 mg/g miktarlarında olduğunu gözlemişlerdir [87].

Procion Deep Red boyasının mısır koçanı ile gerçekleştirilen biyosorpsiyon deneyinde değişen ortam pH'sının etkisi incelendiğinde; en yüksek % giderim değeri olan %97,81 değerine pH 2'de ulaşılmıştır. Bundan sonra mısır koçanı ile gerçekleştirilecek olan bütün deneylerde pH 2 değeri kullanılacaktır.

Biyosorpsiyon deneylerinde sonuçların karşılaştırılması için % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi (q) değerlerinin hesaplanması gerekmektedir. Bu değerlerin hesaplanmasında kullanılacak denklemler aşağıda verilmiştir:

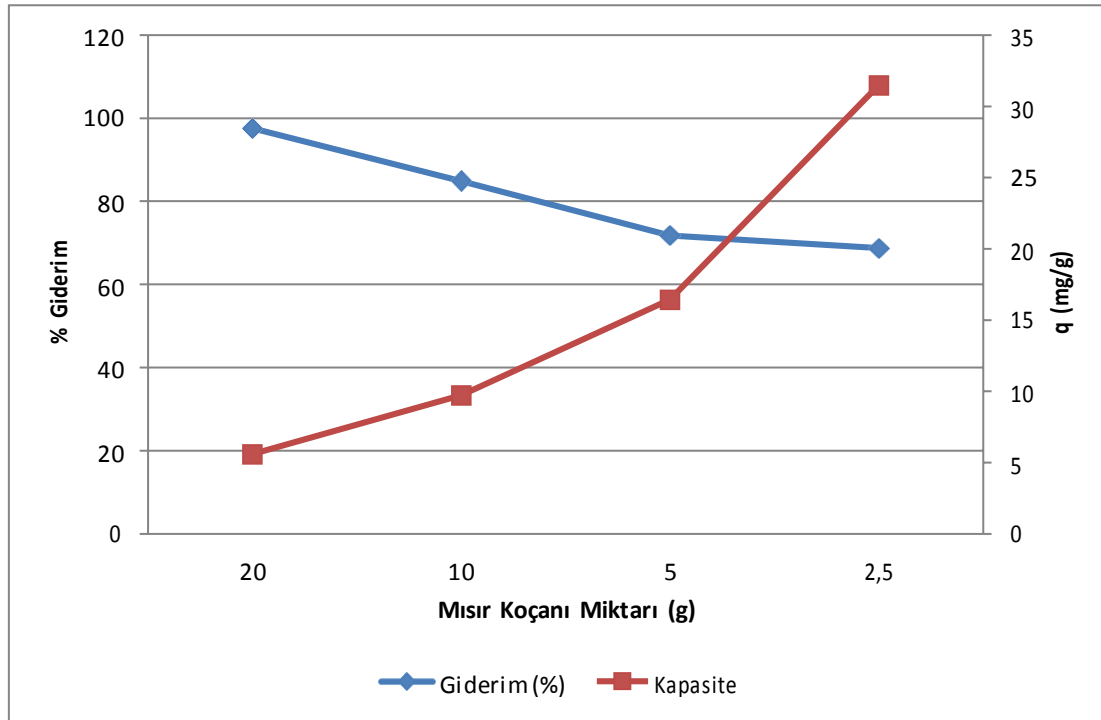
$$\% \text{ Giderim} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (5.1)$$

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

5.3.3. Procion Deep Red'in mısır koçanı ile biyosorpsiyonuna biyokütle derişiminin etkisi

Procion Deep Red'in mısır koçanı ile biyosorpsiyon çalışmalarında biyokütle derişiminin etkisini incelemek ve kapasite değerini arttırmak amacıyla 20, 10, 5, 2,5 g/L derişimlerinde biyokütle ile başlangıç boya çözeltisi derişimi 100 ppm, sıcaklık 30 °C, pH 2 olduğu şartlarda çalışılmıştır.

Şekil 5.5' te farklı biyokütle derişimlerine karşı 100 ppm'lik boya çözeltisinin % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi grafikleri verilmiştir. Grafiğı oluşturan % giderim ve kapasite verileri Ek-7'de verilmektedir.



Şekil 5.5. Procion Deep Red çözeltisi biyosorpsiyonu için biyokütle derişimine karşı % giderim ve kapasite değışimi (C=100 ppm, V=50 ml, T=30°C, pH=2, 115 rpm)

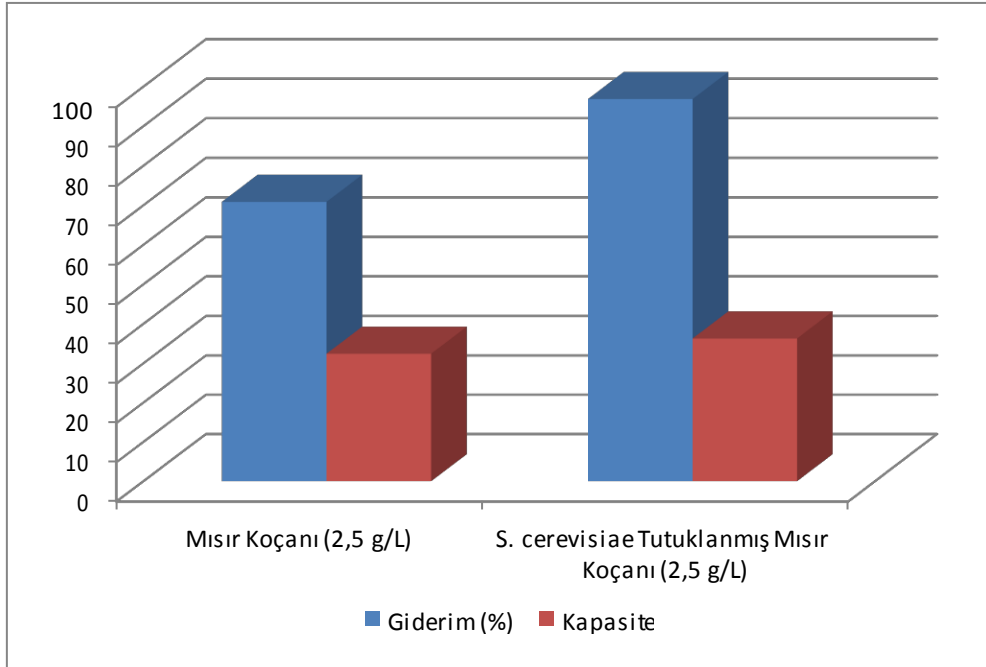
Şekil 5.5' e göre sabit başlangıç boya çözeltisinde biyokütle derişimleri 20 g/L'den 2,5 g/L'ye azaldıkça, % giderimdeki azalmaya oranla, biyosorpsiyon kapasitesi daha fazla artmıştır. % giderimdeki azalış, biyosorbent derişimi azaldıkça boyanın karşılaştığı aktif

biyosorbent alanının azalması ile açıklanabilir. Azalan biyosorbent derişim değeri ise biyosorpsiyon kapasitesi değeri artmasına sebep olmuştur.

Procion Deep Red boyasının mısır koçanı ile gerçekleştirilen biyosorpsiyon deneyinde biyokütle miktarının etkisi incelendiğinde; en yüksek % giderim değeri olan %97,58'e ($q=5,58$ mg/g) 20 g/L biyokütle derişimi değeri ulaşıırken en yüksek kapasite değeri olan 31,48 mg/g'a (% giderim=68,75) ise 2,5 g/L biyokütle derişiminde ulaşılmıştır. Bu kapasite değeri % giderim değeri de çok düşük olmadığından (%70), uygun biyosorbent miktarı 2,5 g/L olarak belirlenmiştir.

5.4. Procion Deep Red Boyasının *S. cerevisiae* Tutuklanmış Mısır Koçanı ile Biyosorpsiyon Deneyleri

Mısır koçanı ile yapılan deneylerde, ulaşılan % giderim ve kapasite değeriindeki değışimi araştırmak üzere yapısına *S. cerevisiae* tutuklanmış formu ile aynı şartlarda deneyler yapılmış ve sonuçlar Şekil 5.6'da ki grafikte sunulmuştur.



Şekil 5.6. Procion Deep Red reaktif boyası için mısır koçanı ve *S. cerevisiae* tutuklanmış mısır koçanı verilerinin karşılaştırılması ($C=100$ ppm, $V=50$ ml, $T=30^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=2$, 115 rpm, 2,5 g/L)

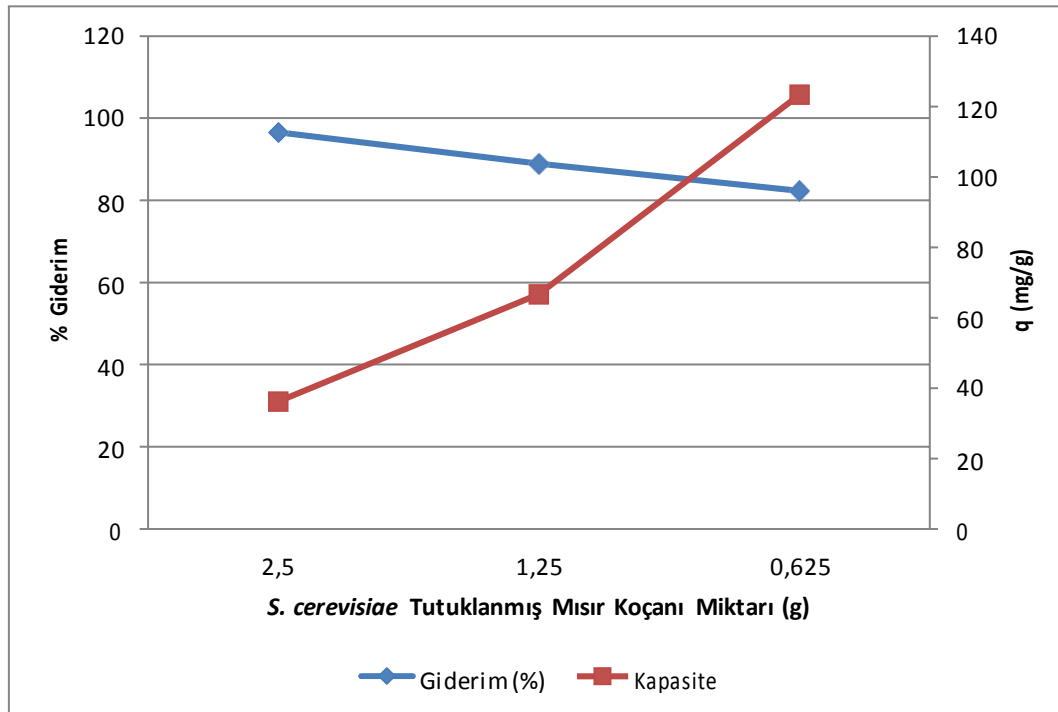
Şekil 5.6 incelendiğinde de görüldüğü gibi aynı şartlarda gerçekleştirilen mısır koçanı ve *S. cerevisiae* tutuklanmış mısır koçanı deney sonuçları % giderim değeri bakımından büyük

bir fark içermektedir. Deney sisteminin bundan sonraki basamaklarında kabul edilebilir % giderim değerleri yanı sıra yüksek kapasite değerlerine ulaşmak amacı güdülerek, kapasite değerini arttırmak için çalışmalara devam edilmiştir.

5.4.1. Procion Deep Red'in *S. cerevisiae* tutuklanmış mısır koçanı ile biyosorpsiyonuna biyokütle derişiminin etkisi

Procion Deep Red'in *S. cerevisiae* mayası tutuklanmış mısır koçanı ile biyosorpsiyon çalışmalarında biyokütle derişiminin etkisini incelemek amacıyla yine sadece *S. cerevisiae* mayası deneylerinde kullanılan biyokütle derişim değerleri kullanılmıştır. 2,5; 1,25 ve 0,625 g/L derişimlerinde biyokütle ile başlangıç boya çözeltisi derişimi 100 ppm, sıcaklık 30 °C, pH 2 olduğu şartlarda çalışılmıştır.

Şekil 5.7'de farklı biyokütle derişimlerine karşı 100 ppm'lik boya çözeltisinin % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi grafikleri verilmiştir. Grafiği oluşturan % giderim ve kapasite verileri Ek-8'de verilmektedir.



Şekil 5.7. Procion Deep Red çözeltisi biyosorpsiyonu için biyokütle derişimine karşı % giderim ve kapasite değışimi (C=100 ppm, V=50 ml, T=30°C, pH=2, 115 rpm)

Biyokütle derişimi 2,5 g/L' den 0,625 g/L' ye azaldıkça % giderim sürekli azalırken biyosorpsiyon kapasitesinin sürekli arttığı gözlemlenmiştir. Bu durum yukarıda da

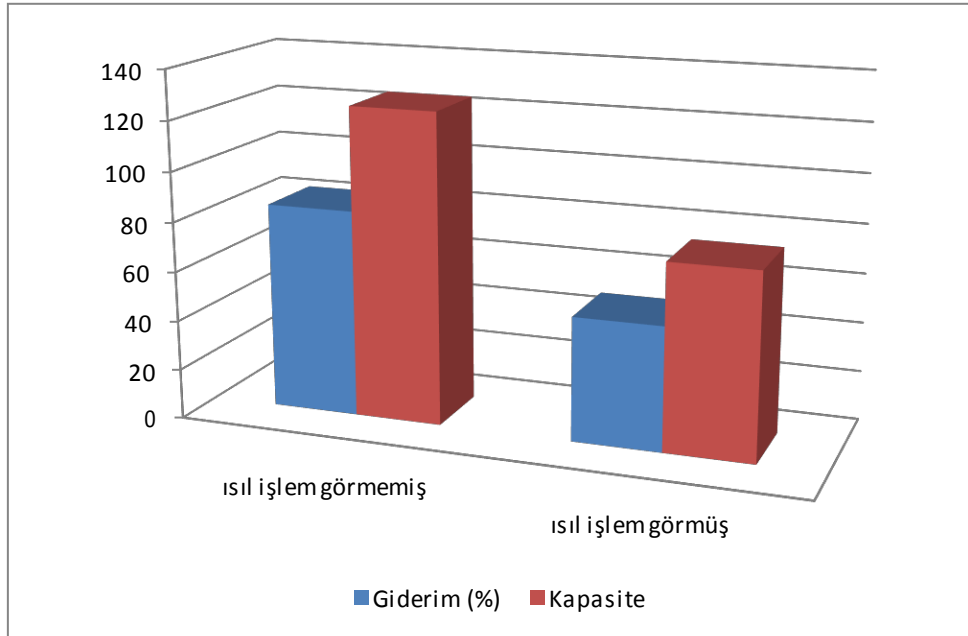
açıklandığı üzere biyosorbent derişimi azaldıkça boyanın karşılaştığı aktif biyosorbent alanının azalması ile açıklanabilir. Azalan biyosorbent derişim değerleri ise biyosorpsiyon kapasitesi değerlerinin artmasına sebep olduğu şeklinde açıklanabilmektedir.

Bu deneyde; en yüksek % giderim değeri olan %96,55'e ($q=36,18$ mg/g) 2,5 g/L biyokütle derişimi değerinde ulaşılmıştır. Bu şartlarda en yüksek kapasite değeri olan 123,32 mg/g değerine (% giderim= %82,27) ise 0,625 g/L biyokütle derişiminde ulaşılmıştır.

5.4.2. Procion Deep Red'in biyosorpsiyonunda *S. cerevisiae* tutuklanmış mısır koçanı biyosorbentine ısı işlem etkisi

Procion Deep Red'in *S. cerevisiae* tutuklanmış mısır koçanı ile biyosorpsiyonunda son olarak incelenen parametre ısı işlem etkisi olmuştur. Bu deney başlangıç boya çözeltisi derişimi 100 ppm, sıcaklık 30 °C, pH 2 olduğu şartlarda çalışılmıştır.

Bütün deney şartları ortak hazırlandıktan sonra iki adet 100 ppm'lik boya çözeltisine eşit miktarlarda ısı işlem görmemiş tutuklanmış mısır koçanı ve ısı işlem görmüş tutuklanmış mısır koçanı eklenmiştir. Deney sonuçlarından yola çıkılarak Şekil 5.8' deki % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi grafikleri oluşturulmuştur. Grafiği oluşturan % giderim ve kapasite verileri Ek-9'da verilmektedir.



Şekil 5.8. Procion Deep Red çözeltisi biyosorpsiyonunda ısı işlem etkisi için % giderim ve kapasite değişimi ($C=100$ ppm, $V=50$ ml, $T=30^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=2$, 115 rpm, 0,625 g/L)

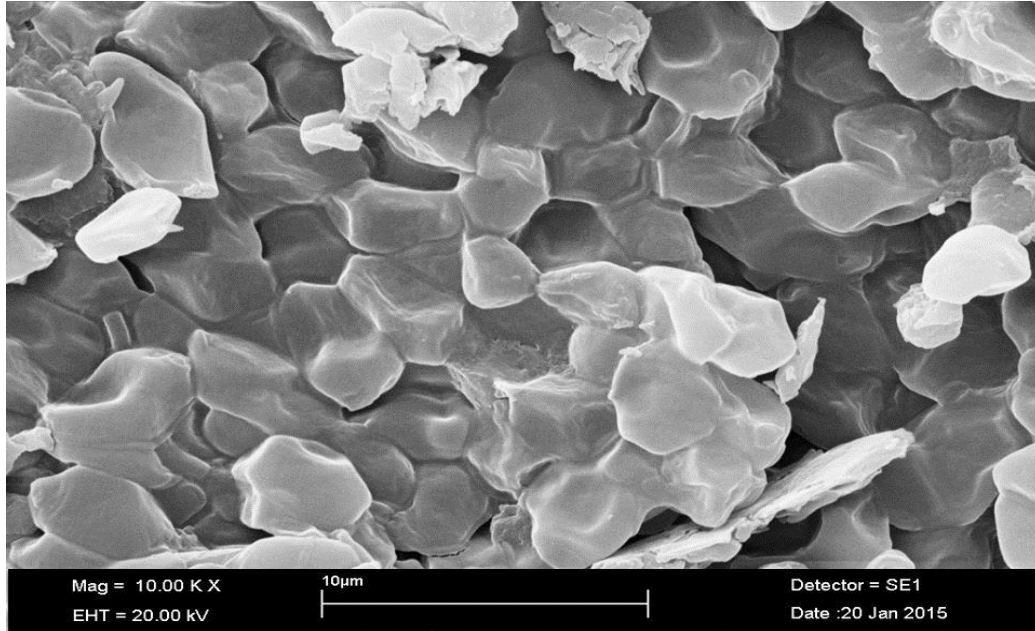
Şekil 5.8’de ısıt işlem görmemiş formdan ısıt işlem görmüş forma gidildikçe hem % giderim değerlerinin hem de biyosorpsiyon kapasitesi değerlerinin azaldığı gözlemlenmiştir. Bu durum immobilize haldeki biyosorbenterde ısıt işlem görmemiş formun daha iyi sonuçlar verdiğini göstermektedir.

Boya gideriminde Göksungur ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen deneylerde ısıt işlem görmüş mikroorganizmanın daha iyi sonuç verdiği bulunmuştur [96]. Bizim çalışmamızda *S. cerevisiae*’nın ısıt işlemle yüzey yapısının değiştiği ve boya moleküllerini bağlayan aktif alanların zarar gördüğü düşünülmektedir.

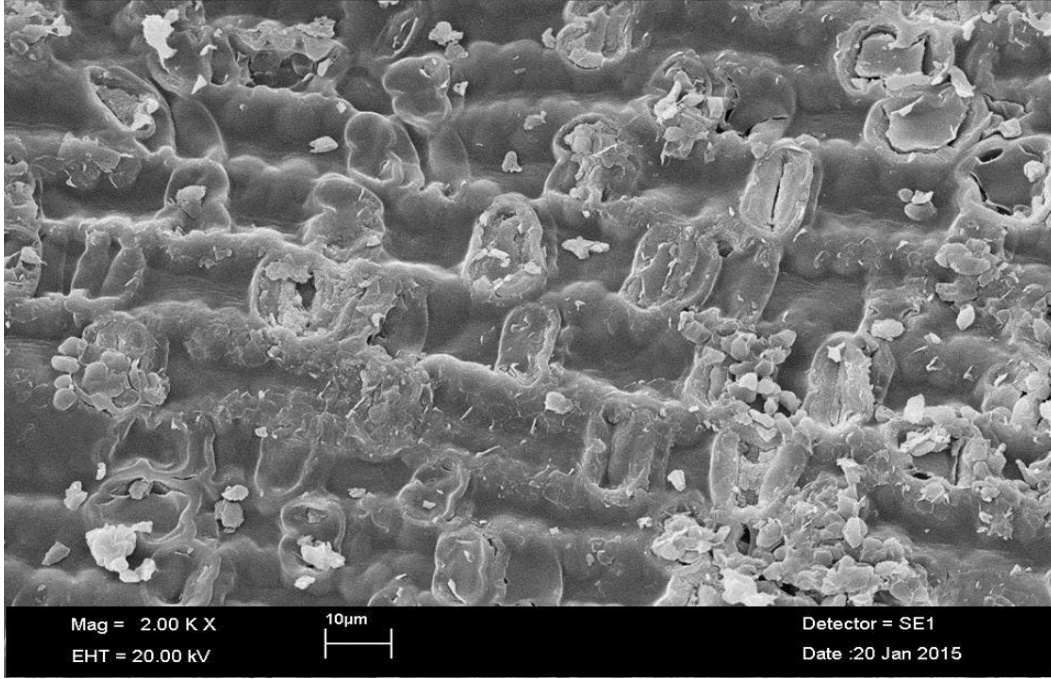
Bu deneyde; en yüksek % giderim değeri olan %82,27’ye ve yine bu şartlar altında en yüksek kapasite değeri olan 123,32 mg/g değerine ısıt işlem görmemiş formdaki *S. cerevisiae* tutuklanmış mısır koçanında ulaşılmıştır.

5.5. *S. cerevisiae* Tutuklanmış Mısır Koçanı Biyosorbentinin SEM Analizi

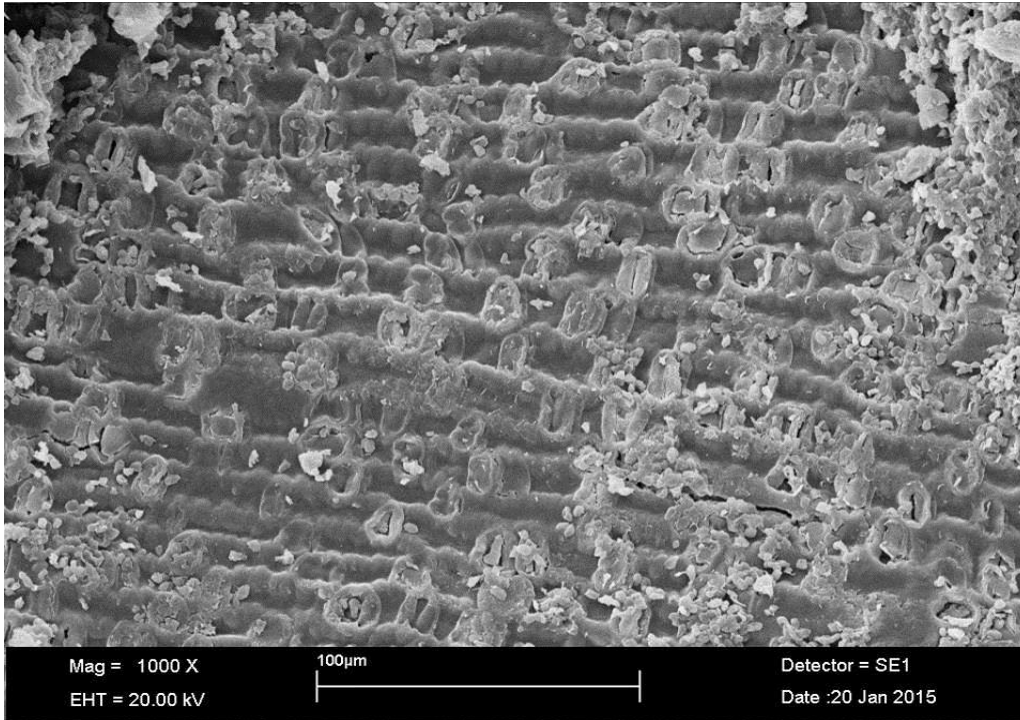
Mısır koçanı ve daha sonra *S. cerevisiae* tutuklanmış mısır koçanı biyosorbentinin Taramalı Elektron mikroskopu (SEM) görüntüleri aşağıda verilmiştir (Şekil 5.9-10-11).



Şekil 5.9. Mısır koçanı taramalı elektron mikroskopu (SEM) görüntüsü



Şekil 5.10. *S. cerevisiae* mayası tutuklanmış mısır koçanı Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüsü



Şekil 5.11. *S. cerevisiae* mayası tutuklanmış mısır koçanı Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüsü

S. cerevisiae mayasının mısır koçanı yüzeyine tutunarak immobilize olduğu SEM analizi sonuçlarından görülmektedir. Literatür çalışmamızda da yer verildiği üzere katı taşıyıcı üzerine hücre immobilizasyonu, elektrostatik kuvvetlerin neden olduğu fiziksel adsorpsiyon

veya hücre membranı ve taşıyıcı arasındaki kovalent bağlama ile gerçekleştirilir. Bu tip immobilizasyonu gerçekleştirmenin kolaylığından dolayı, yüzey üzerine immobilize hücreleri kullanan sistemler oldukça popülerdir [8].

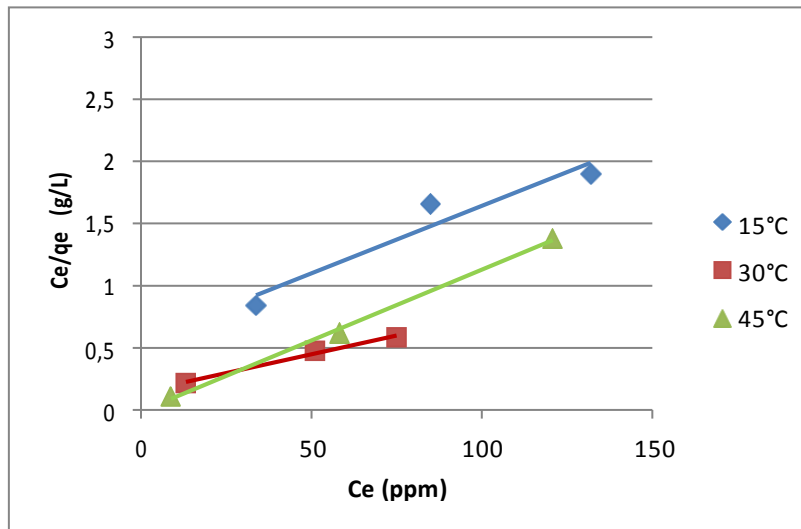
SEM fotoğrafları incelendiğinde; tutuklanma öncesi mısır koçanı yüzeyinin oldukça homojen ve düzgün olduğu gözlemlenmiştir. Buna karşın *S. cerevisiae* mayası tutuklanmış mısır koçanının ise maya üremesinden ve büyümesinden kaynaklanan girintili çıkıntılı bir yapıya sahip olduğu ve yüzey yapısının normal mısır koçanına göre oldukça fazla değiştiği saptanmıştır.

5.6. Procion Deep Red Biyosorpsiyonunun Denge Modellerine Uygulanması

Farklı başlangıç boya çözeltisi derişimlerinde ve farklı sıcaklıklarda çalışarak denge izotermi incelenmiştir. *S. cerevisiae* tutuklanmış mısır koçanının biyosorbenti ile gerçekleştirilen 15, 30 ve 45°C’de biyosorpsiyon deneyleri verileri Langmuir ve Freundlich denge izoterm modellerine uygulanmıştır. Sonuçlar incelenerek denge izoterm modellerinden hangisinin daha iyi uyum sağladığı araştırılmıştır.

Langmuir izotermi

Langmuir izotermi için C_e ’ye karşı C_e/q_e grafiği Şekil 5.12’de görülmektedir. Grafiği oluşturmak üzere kullanılan veriler Ek-10’da verilmiştir.



Şekil 5.12. Procion Deep Red reaktif boyası için farklı başlangıç boya çözeltisi derişimlerinde ve farklı sıcaklıklardaki Langmuir izotermi

Langmuir izotermi için çizilen bu denge eğrilerinden elde edilen Langmuir model parametreleri (b ve Q_0) Çizelge 5.1’de görülmektedir.

Çizelge 5.1. Procion Deep Red reaktif boyar maddesi için farklı sıcaklıklarda hesaplanan Langmuir izoterm modelinin parametreleri

T (°C)	R^2	b	Q_0 (mg/g)
15	0,92	0,0193	92,59
30	0,99	0,0486	166,67
45	0,99	0,1175	87,72

Langmuir izoterm model parametreleri Çizelge 5.1’de incelendiğinde korelasyon değerlerinin ($R^2 \geq 0,92$) 1’e yakın olması nedeni ile deneysel verilerin Langmuir izoterm modeli ile oldukça uyumlu olduğu belirlenmiştir. Langmuir modeli katı yüzeyde sınırlı sayıda tanımlanan homojen bölgelerin bulunduğunu farz etmektedir. Ayrıca adsorplayıcı yüzeyinde alıcı noktaların enerji açısından benzer olduğuna, böylelikle adsorpsiyon enerjisinin sabit olduğuna ve moleküller arasında hiçbir etkileşimin olmadığına işaret eder [77].

Langmuir modeli ile hesaplanan $q_{e,hesap}$ değerleri ise Çizelge 5.2’de verilmiştir.

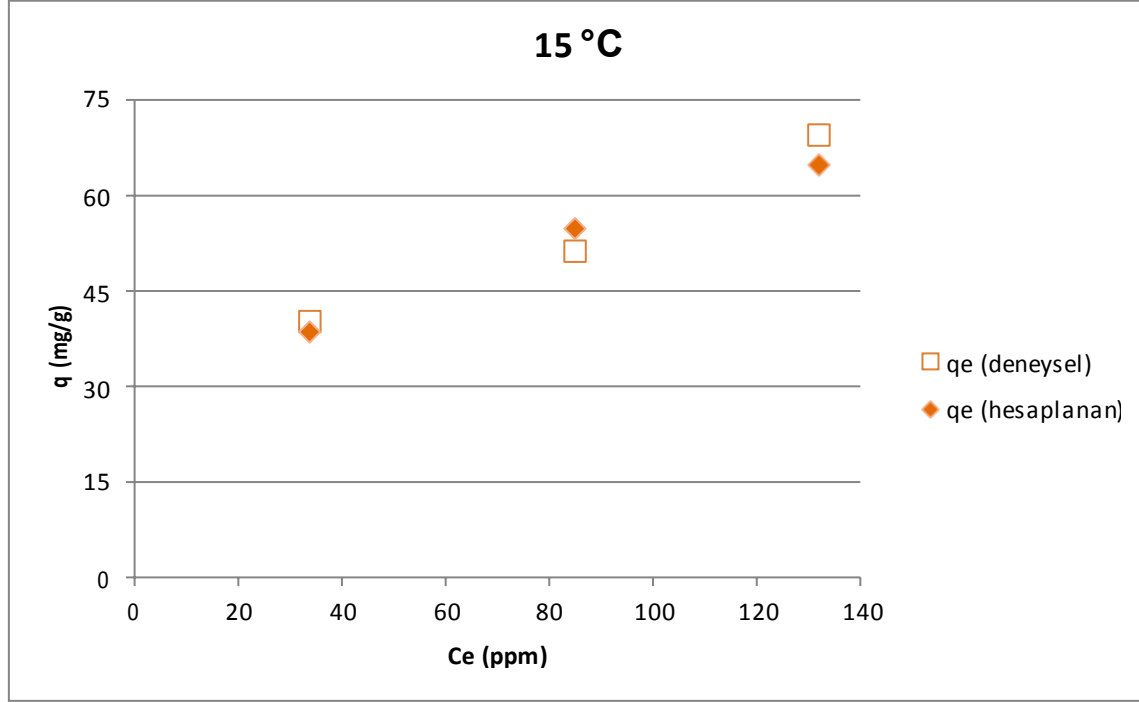
Çizelge 5.2. Farklı sıcaklıklarda Procion Deep Red reaktif boyar maddesi için Langmuir modeli ile hesaplanan $q_{e,hesap}$ değerleri

15°C			
C_0 (ppm)	C_e (ppm)	q_e (mg/g)	$q_{e,hesap}$
50	33,78	40,23	36,61
100	84,95	51,28	57,58
150	131,97	69,55	66,54
30°C			
50	13,14	60,58	65,00
100	51,06	107,10	118,84
150	74,99	128,01	130,82
45°C			
50	8,75	80,29	97,17
100	58,19	94,1	89,02
150	120,75	87,51	88,34

Çalışılan üç farklı sıcaklık değeri için Langmuir izoterminden elde edilen $q_{e,hesap}$ değerleri ile deneysel olarak belirlenen q_e değerleri 15, 30 ve 45°C’de birbirlerine yakınlık göstermiştir.

Langmuir modeli kullanılarak denenen üç sıcaklık için C_e değerlerine karşılık C_e/q_e değerleri grafiğe geçirilerek denge derişimi ile dengedeki kapasite arasında bir ilişki kurulmuştur. Bu

ilişkiyi ifade eden denklemler kullanılarak her sıcaklık için deneysel olarak belirlenen kapasite değerlerinin Langmuir modeline göre hesaplanan kapasite değerlerine ne kadar yaklaşabildiğini araştırmak üzere aşağıdaki grafik oluşturulmuştur:

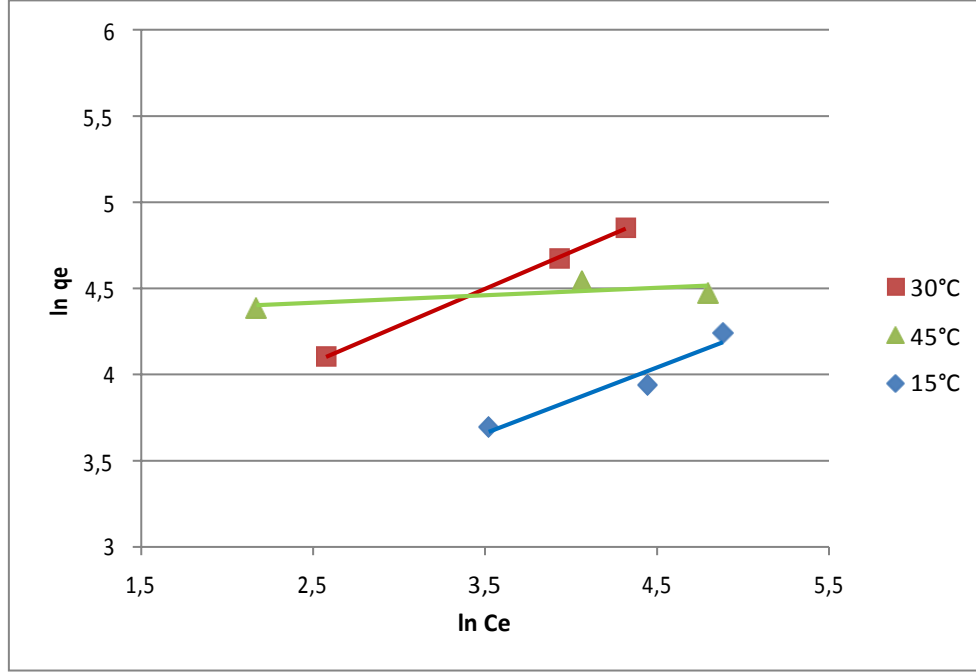


Şekil 5.13. Langmuir modeli ile hesaplanan kapasite değerleri ile deneysel kapasite değerlerinin farkı

Denenen diğer sıcaklıklar (30 ve 45°C) için oluşturulan grafikler Ek-11’de verilmiştir. Şekil 5.13’ten de görüldüğü gibi deneysel olarak belirlenen kapasite değerleri ile Langmuir modeli ile hesaplanan kapasite değerleri birbirine yakındır.

Freundlich izotermi

Çalışılan sıcaklıklarda Freundlich izotermelerini oluşturabilmek için, $\ln C_e$ ’ye karşı $\ln q_e$ değerleri ile grafik oluşturulmuştur (Şekil 5.14). Bu grafiği oluşturmak için kullanılan veriler Ek-12’de verilmiştir.



Şekil 5.14. Procion Deep Red reaktif boyası için farklı başlangıç boya çözeltisi derişimlerinde ve farklı sıcaklıklardaki Freundlich izotermi

Çizilen denge eğrilerinden elde edilen Freundlich model parametreleri Çizelge 5.3'te, Freundlich modeli ile hesaplanan $q_{e, hesap}$ değerleri Çizelge 5.4'te verilmiştir.

Çizelge 5.3. Procion Deep Red reaktif boyar maddesi için farklı sıcaklıklarda hesaplanan Freundlich model parametreleri

T (°C)	R ²	K _f	N
15	0,93	10,11	2,63
30	0,99	19,73	2,34
45	0,54	72,24	23,26

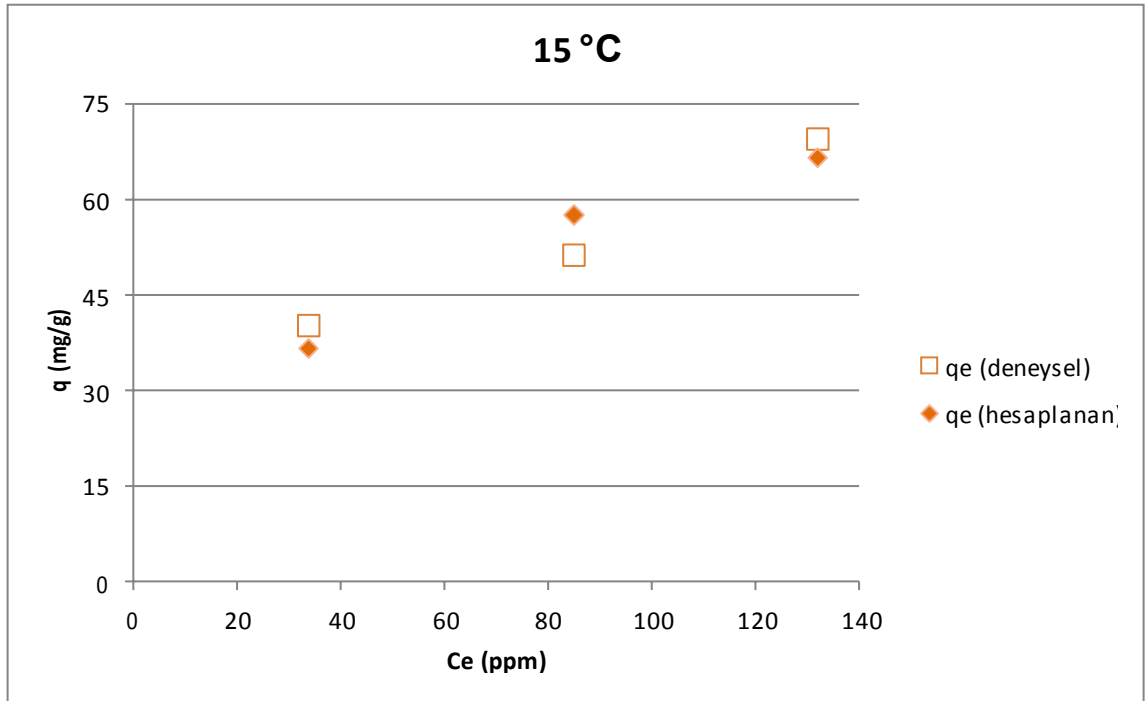
Veriler Freundlich modeli ile çok fazla uyum sağlamasa da K_f değerinin yüksek ve $n > 1$ olması, istenen düzeyde adsorpsiyon olduğuna işaret eder. n değeri heterojenite faktörüdür, buradaki gibi $n > 1$ durumunda biyosorpsiyonun elverişli olduğu anlaşılmaktadır [97].

Çizelge 5.4. Farklı sıcaklıklarda Procion Deep Red reaktif boyar maddesi için Freundlich modeli ile hesaplanan $q_{e, hesap}$ değerleri

15°C			
C_0 (ppm)	C_e (ppm)	q_e (mg/g)	$q_{e, hesap}$
50	33,78	40,23	38,57
100	84,95	51,28	54,78
150	131,97	69,55	64,77
30°C			
50	13,14	60,58	59,26
100	51,06	107,10	105,80
150	74,99	128,01	124,67
45°C			
50	8,75	80,29	79,30
100	58,19	94,10	86,04
150	120,75	87,51	88,78

Çalışılan üç farklı sıcaklık değeri için Freundlich izotermlerinden elde edilen $q_{e, hesap}$ değerleri, deneysel olarak belirlenen q_e değerlerine yakın görünmektedir.

Freundlich modeli kullanılarak denenen üç sıcaklık için $\ln C_e$ değerlerine karşılık $\ln q_e$ değerleri grafiğe geçirilerek denge derişimi ile dengedeki kapasite arasında bir ilişki kurulmuştur. Bu ilişkiyi ifade eden denklemler kullanılarak her sıcaklık için deneysel olarak belirlenen kapasite değerlerinin Freundlich modeline göre hesaplanan kapasite değerlerine yakınlığını araştırmak üzere aşağıdaki grafik oluşturulmuştur:



Şekil 5.15. Freundlich modeli ile hesaplanan kapasite değerleri ile deneysel kapasite değerlerinin farkı

Denenen diğer sıcaklıklar (30 ve 45°C) için oluşturulan grafikler Ek-13'te verilmiştir. Şekil 5.15'ten de görülen deneysel olarak belirlenen kapasite değerleri ile Freundlich modeli ile hesaplanan kapasite değerleri 15°C için birbirine yakın çıkmıştır.

Langmuir ve Freundlich denge modellerinin bütün sıcaklıklar için korelasyon katsayıları değerlendirildiğinde tüm sıcaklıklar için en yüksek uyumun Langmuir modeliyle sağlandığı görülmektedir.

Farah ve El-Gendy tarafından yürütülen bir çalışmada, Acid Red anyonik boyasının *S. cerevisiae* biyokütlesi üzerine biyosorpsiyonundaki kinetik ve denge performansını araştırmışlardır. Çalışılan biyosorpsiyon sisteminde denge modelinin belirlenmesi için Langmuir, Freundlich, Temkin, Halsey modelleri kullanılmıştır. Bu modeller için korelasyon katsayıları (R^2) sırasıyla 0,989; 0,899; 0,966; 0, 899 ve standart sapma değerleri 0,099; 0,398; 0,305; 0,734 olarak belirlenmiştir. Bu değerler doğrultusunda biyosorpsiyon sistemini en iyi açıklayan modelin, sorpsiyon sitelerinin aynı özellikte ve eşit enerji değerinde olduğu düşünülen homojen adsorbent üzerine tek tabakalı adsorpsiyonu baz alan Langmuir modeli ile açıklanacağı söylenmiştir [84].

5.7. Procion Deep Red Biyosorpsiyonunun Kinetik Modellerine Uygulanması

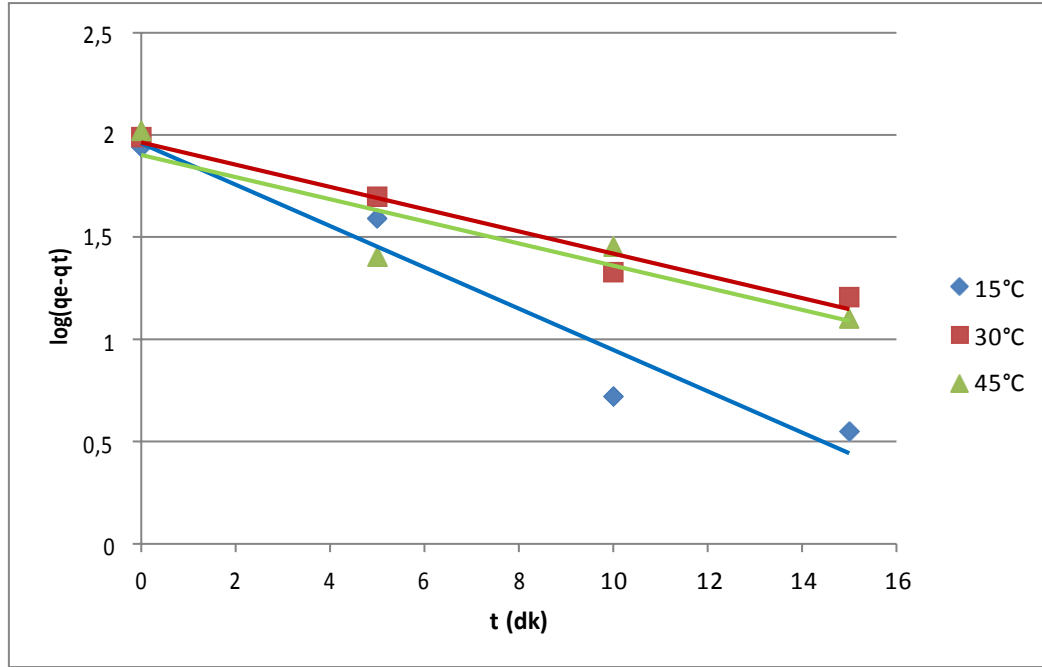
Deney sisteminin matematiksel olarak tanımlanması adına ikinci olarak yapılacak işlem kinetik modellerinin deney sonuçlarına uygulanmasıdır. *S. cerevisiae* tutuklanmış mısır koçanı ile Procion Deep Red reaktif boyar maddesinin biyosorpsiyonu için çalışılan parametrelerin biyosorpsiyon üzerine etkisinin incelenmesi amacıyla yapılan deneylerden elde edilen veriler; birinci derecemsi kinetik modeli, ikinci derecemsi kinetik modeli ve partikül içi difüzyon modeli için kullanılmıştır.

Biyosorpsiyonda sıcaklığın biyosorpsiyon kinetiğine etkisinin incelenmesi için 15, 30 ve 45 °C'lerde 100 ppm'lik başlangıç boya çözeltileri kullanılarak pH 2'ye ayarlı 0,625 g/L *S. cerevisiae* immobilize edilmiş mısır koçanı kullanılarak deneyler yapılmıştır. Çözeltilerden zamana karşı numune alınarak Procion Deep Red çözeltisindeki derişim değişiminden veriler elde edilmiştir.

Deneylerin çalışma sıcaklıklarında biyosorpsiyon deneylerinden elde edilen veriler, birinci derecemsi kinetik modeli, ikinci derecemsi kinetik modelive partikül içi difüzyon modeline uygulanmıştır.

Birinci derecemsi kinetik modeli

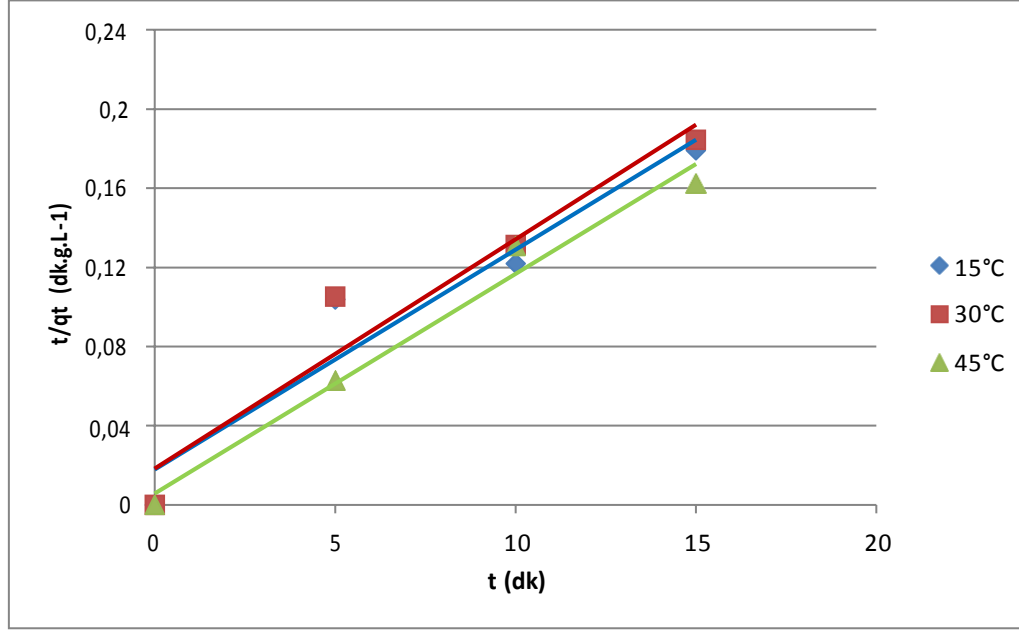
Procion Deep Red biyosorpsiyonunu birinci derecemsi kinetik modele uygulamak üzere elde edilen veriler Ek-14'te verilmiştir. Ek-14'teki veriler ile zamana karşı $\log(q_e - q_t)$ değerleri grafiğe geçirilip Şekil 5.16 elde edilmiştir.



Şekil 5.16. Procion Deep Red reaktif boyası için farklı sıcaklıklardaki birinci derecemsi kinetik modeli

İkinci derecemsi kinetik modeli

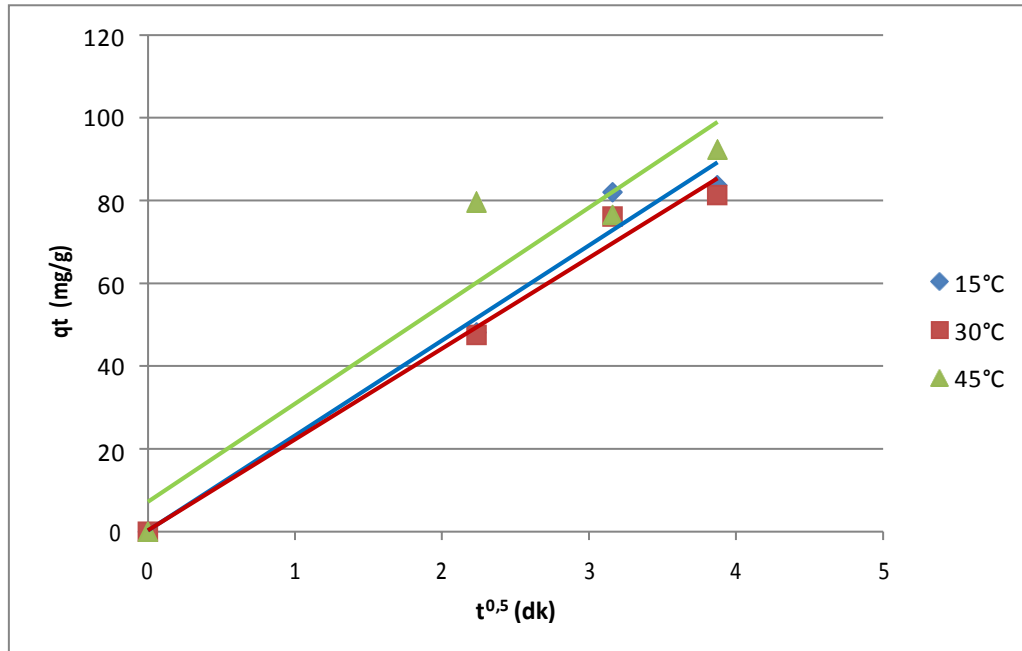
Procion Deep Red biyosorpsiyonunu ikinci derecemsi kinetik modele uygulamak üzere elde edilen veriler Ek-15'te verilmiştir. Ek-15'teki veriler ile (t/q_t) değerlerine karşı (t) değerleri grafiğe geçirilip Şekil 5.17 elde edilmiştir.



Şekil 5.17. Procion Deep Red reaktif boyası için farklı sıcaklıklardaki ikinci derecemsi kinetik modeli

Partikül içi difüzyon modeli

Procion Deep Red biyosorpsiyonunu partikül içi difüzyon modele uygulamak üzere elde edilen veriler Ek-16'da verilmiştir. Ek-16'daki veriler ile q_t değerlerine karşı $t^{0,5}$ değerleri grafiğe geçirilip Şekil 5.18 elde edilmiştir.



Şekil 5.18. Procion Deep Red reaktif boyası için farklı sıcaklıklardaki partikül içi difüzyon kinetik modeli

Kinetik modellerden elde edilen hız sabitleri ve hesaplanan q_1 ve q_2 değerleri ise Çizelge 5.5’ te verilmiştir.

Çizelge 5.5. Procion Deep Red reaktif boyası için farklı sıcaklıklardaki kinetik model hız sabitlerinin karşılaştırılması

	Birinci Derecemi Kinetik Modeli			İkinci Derecemi Kinetik Modeli			Partikül İçi Difüzyon Modeli	
T (°C)	R ²	q ₁	k ₁	R ²	q ₂	k ₂	R ²	k _i
15	0,94	90,76	0,23	0,92	90,09	0,007	0,97	22,98
30	0,97	91,83	0,13	0,93	86,21	0,007	0,99	21,96
45	0,83	79,80	0,12	0,98	90,09	0,022	0,90	23,70

İkinci derecemi kinetik model sabiti olan k değeri 0,007 ile 0,022 arasında değişmiştir. Modelin sabitinin değerleri Procion Deep Red boyasının hızlı bir şekilde uzaklaştırıldığını göstermektedir [78].

Çizelge 5.5’ den görüldüğü gibi her üç kinetik modelde elde edilen R² değerleri arasında anlamlı fark bulunmadığından kinetik modellerden hesaplanan ve deneysel olarak belirlenen kapasite değerlerine hataların karelerinin toplamı (sum of squares errors (SSE)) yöntemi uygulanmıştır. Hataların karelerinin toplamı (sum of squares errors (SSE)) yöntemi Eşitlik 5.3 kullanılarak ve üç kinetik modelini de kapsayacak şekilde uygulanmıştır. Bu karşılaştırma değerleri ise Çizelge 5.6’da sunulmuştur.

Çizelge 5.6. Kinetik modeller için hataların karelerinin toplamı yöntemi ile hesaplanan hata değerleri

	Korelasyon Katsayıları (R ²)			Hata
	15°C	30°C	45°C	
Birinci Derecemi Kinetik Modeli	0,94	0,97	0,83	10,29
İkinci Derecemi Kinetik Modeli	0,92	0,93	0,98	4,80
Partikül İçi Difüzyon Modeli	0,97	0,99	0,90	85,74

Çizelge 5.6 incelendiğinde hata değerleri göz önüne alındığında en iyi sonucu ikinci derecemi kinetik modelinin verdiği görülmüştür.

Bu sonuçların ışığında ikinci derecemi kinetik modelinin uygunluğu tespit edilmiştir. İkinci derecemi kinetik model biyokütle üzerine boya iyonlarının bağlanma hızının, boş adsorpsiyon sitelerinin sayısının karesiyle orantılı olduğuna işaret eder.

Boyar maddenin çözeltiliden adsorbent parçacıkların üzerine geçmesi birkaç aşamada gerçekleşmektedir. Adsorpsiyon işleminin tümü birkaç basamak tarafından kontrol edilmektedir. Bu adımlar; film veya yüzeysel difüzyon, por difüzyon, yüzey difüzyonu ve yüzey porlarındaki adsorpsiyonu içermektedir [98].

Procion Deep Red reaktif boyasının adsorpsiyonunun partikül içi difüzyon modellenmesi Şekil 5.19’de gösterilmiştir. Eğer q_t ile $t^{0.5}$ verileri arasında orjinden doğrusal olarak geçerse, adsorpsiyon işlemi yalnızca partikül içi difüzyon tarafından kontrol edilmektedir [98]. Şekil 5.19’da da görüldüğü üzere, bütün sıcaklıklar için çizilen eğriler orjinden doğrusal olarak geçmemiştir. Dolayısıyla, Procion Deep Red reaktif boyarmaddesi adsorpsiyon difüzyon işleminin iki aşama olduğunu göstermiştir.

Procion Deep Red’in adsorpsiyonu iki bölümden oluşmaktadır. Doğrusal olan ilk bölümünde, adsorbentin yüzeyine Procion Deep Red moleküllerinin hızlı difüzyonu ifade edilmektedir. İkinci aşamada, adsorpsiyon çözeltilisinde boya konsantrasyonunun azalması nedeniyle difüzyonun oranı azalarak dengeye ulaşmıştır. Laksmi ve arkadaşları (2009) pirinç kabuğu tozu ile Indigo Carmin boyasının adsorpsiyonunda 2 farklı aşama olduğunu rapor etmişlerdir. Benzer adsorpsiyon davranışları önceki çalışmalarda da görülmüştür [78].

5.8. Procion Deep Red Biyosorsiyonunun Termodinamik İncelenmesi

Procion Deep Red boyasının *S. cerevisiae* tutuklanmış mısır koçanı ile biyosorpsiyonunda biyosorpsiyon ısısının belirlenmesi

Procion Deep Red boyasının *S. cerevisiae* tutuklanmış mısır koçanı ile biyosorpsiyonunda açığa çıkan biyosorpsiyon ısısı Langmuir izoterm sabiti olan “b” kullanılarak hesaplanmıştır. Langmuir izoterm sabiti b, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak Arrhenius tipi bir eşitlikle ifade edilerek doğrusallaştırıldığında Eşitlik 5.4 elde edilir.

Bu eşitlikten, ΔH sembolü ile ifade edilen biyosorpsiyon ısısı hesaplanır.

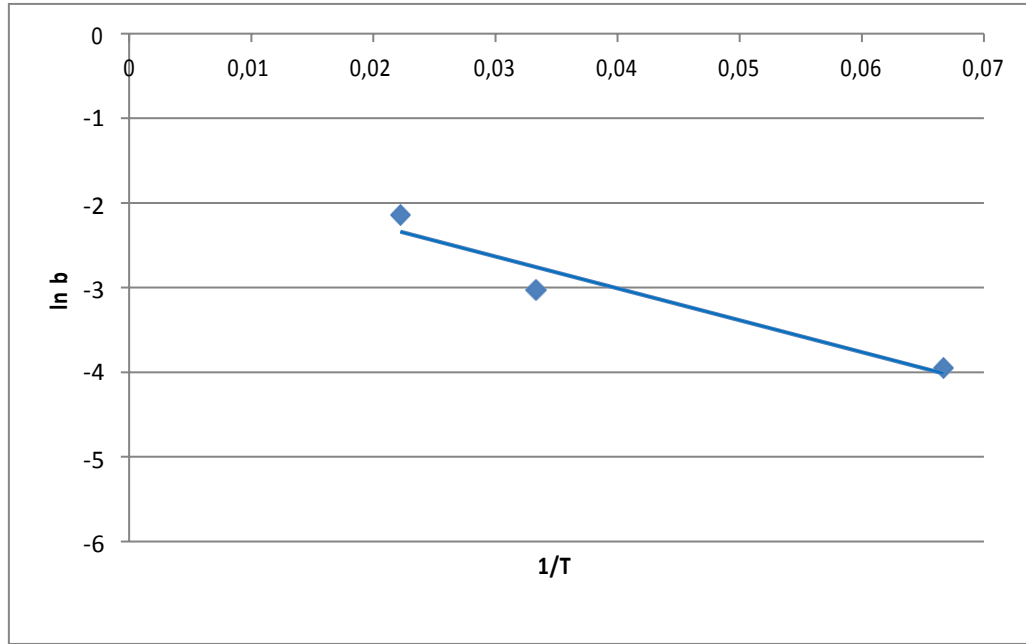
$$b = b_0 \exp \frac{-\Delta H}{RT} \quad (5.4)$$

Yukarıdaki eşitlik lineerize edildiğinde ise Eşitlik 5.5 elde edilir.

$$\ln b = \ln b_0 - \frac{\Delta H}{RT} \quad (5.5)$$

Bu denklemde $(1/T)$ 'ye karşı $\ln b$ değerleri grafiğe geçirildiğinde, eğim $(-\Delta H/R)$ 'yi, kayma ise $\ln b_0$ 'ı verir.

$(1/T)$ 'ye karşı $\ln b$ değerlerinin oluşturduğu grafik Şekil 5.19'da ve bu grafiği oluşturmak üzere kullanılan veriler Ek-17'de sunulmuştur.



Şekil 5.19. Procion Deep Red boyasının *S. cerevisiae* tutuklanmış mısır koçanı ile biyosorpsiyonunda açığa çıkan biyosorpsiyon ısı grafiği

Bu grafik kullanılarak:

$$\Delta H (\text{biyosorpsiyon ısı}) = 3,08 \text{ kcal/mol}$$

$b_0 = 4,45$ olarak bulunmuştur.

Procion Deep Red boyasının *S. cerevisiae* tutuklanmış mısır koçanı ile biyosorpsiyonunda belirlenen biyosorpsiyon ısı değeri pozitif olması bu çalışmada biyosorpsiyon prosesinin endotermik olduğunu, yani biyosorpsiyonun artan sıcaklık ile arttığını azalan sıcaklıkta ise azaldığını göstermektedir.

Fiziksel adsorpsiyon ısının genelde 0,5-5 kcal/mol aralığında olduğu bilinmektedir. Kimyasal adsorpsiyon ısı ise 20–50 kcal/mol arasında değişmektedir [77]. Bu çalışmada,

biyosorpsiyon ısısı yaklaşık 3,08 kcal/mol olarak belirlendiğinden biyosorpsiyon sisteminin fiziksel adsorpsiyon ile gerçekleştiğini göstermektedir.

Procion Deep Red boyasının *S. cerevisiae* tutuklanmış mısır koçanı ile biyosorpsiyonunda aktivasyon enerjisinin belirlenmesi

Procion Deep Red boyasının *S. cerevisiae* tutuklanmış mısır koçanı ile biyosorpsiyonunda aktivasyon enerjisi birinci derecemsi kinetik modelinden elde edilen “ k_1 ” sabiti (hız sabiti) kullanılarak hesaplanmıştır. Birinci derecemsi kinetik modeli sabiti k_1 , sıcaklığın bir fonksiyonu olarak Arrhenius tipi bir eşitlikle ifade edilerek doğrusallaştırıldığında Eşitlik 5.5 elde edilir.

Bu eşitlikten, E_a sembolü ile ifade edilen aktivasyon enerjisi hesaplanır.

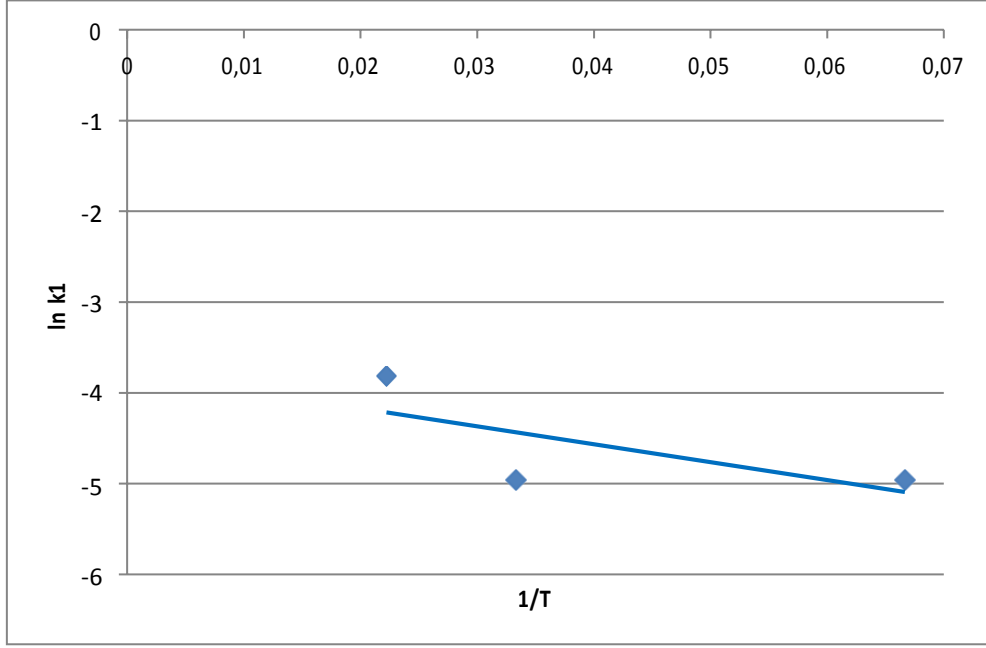
$$k_1 = k_0 \exp \frac{-E_a}{RT} \quad (5.5)$$

Yukarıdaki eşitlik lineerize edildiğinde ise Eşitlik 5.6 elde edilir.

$$\ln k_1 = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (5.6)$$

Bu denklemde $(1/T)$ 'ye karşı $\ln k_1$ değerleri grafiğe geçirildiğinde, eğim $(-E_a / R)$ 'yi, kayma ise $\ln k_0$ 'ı verir.

$(1/T)$ 'ye karşı $\ln k_1$ değerlerinin oluşturduğu grafik Şekil 5.20'de ve bu grafiği oluşturmak üzere kullanılan veriler Ek-18'de sunulmuştur.



Şekil 5.20. Procion Deep Red boyasının *S. cerevisiae* tutuklanmış mısır koçanı ile biyosorpsiyonu için aktivasyon enerjisi grafiği

Bu grafik kullanılarak:

E_a (aktivasyon enerjisi)=1,63 kcal/mol

$k_0=23,58 \times 10^{-3}$ olarak bulunmuştur.

Procion Deep Red boyasının *S. cerevisiae* tutuklanmış mısır koçanı ile biyosorpsiyonunun aktivasyon enerjisinin pozitif olması gerçekleşen tepkimenin endotermik olduğunu göstermektedir.

Fiziksel adsorpsiyonda etkin kuvvetler zayıf olduğundan aktivasyon enerjisi genelde 1 kcal/mol'ü geçmez [99]. Aktivasyon enerjisinin 1,63 kcal/mol olması biyosorpsiyonun ağırlıklı fiziksel olduğunu desteklemektedir.

5.9. Procion Deep Red Biyosorpsiyonunun Cevap Yüzey Yöntemi ile İncelenmesi

Design Expert 9 programı ile Merkezi Kompozit Tasarım (MKT) yöntemi kullanılarak parametrik çalışmalarda kapasite üzerinde önemli etkileri tespit edilen pH, başlangıç boya konsantrasyonu ve biyosorbent derişimi parametrelerinin birbirleriyle etkileşimleri ve optimizasyonu çalışılmıştır.

Biyosorpsiyon işlemi için biyosorbent kapasitesi cevap fonksiyonu olarak belirlenmiştir. Programın önerdiği deney planı ve yapılan deneyler sonucunda elde edilen biyosorbent kapasitesi verileri Çizelge 5.7’de sunulmuştur.

Çizelge 5.7. Procion Deep Red biyosorpsiyonunun optimizasyonu için MKT deneyi verileri

	Faktör 1	Faktör 2	Faktör 3	Cevap
Deney No	A: pH	B: C ₀ (ppm)	C: C _b (g/L)	Y: Kapasite (mg/g)
1	6,5	150	1,875	24,9
2	6,5	150	0,625	39,4
3	6,5	50	1,875	3,6
4	6,5	50	0,625	9,9
5	2,5	150	1,875	46,9
6	2,5	150	0,625	109,8
7	2,5	50	1,875	22,3
8	2,5	50	0,625	57,2
9	9,96	100	1,25	11,0
10	1,04	100	1,25	76,2
11	4,5	236	1,25	43,4
12	4,5	13,5	1,25	0,6
13	4,5	100	2,331	9,8
14	4,5	100	0,169	86,0
15	4,5	100	1,25	25,8
16	4,5	100	1,25	17,7
17	4,5	100	1,25	19,0
18	4,5	100	1,25	18,0
19	4,5	100	1,25	18,8
20	4,5	100	1,25	26,0

Cevap fonksiyonu olarak biyosorbent kapasite değerinin seçildiği durum için MKT yönteminin uygulanması

Procion Deep Red’in *S. cerevisiae* tutuklanmış mısır koçanı ile biyosorpsiyonu için sonuçların uyumlu olduğu görülmüştür. Program tarafından önerilen modelin istatistiksel önemi Çizelge 5.8’de gösterilen varyans analizi ile değerlendirilmiştir. Sonuçlara bakıldığında önerilen modelin p değeri 0,0001’den küçük olduğu görülmektedir. Bu durum önerilen model eşitliğinin anlamlı olduğunu göstermektedir. [81].

Çizelge 5.8. Procion Deep Red biyosorpsiyonunun optimizasyonu için MKT ANOVA testi sonuçları

Kaynak	Kareler Toplamı	Sebestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	p-Değeri Prob > F
<i>Blok</i>	448,43	1	448,43		
<i>Model</i>	15308,35	9	1700,93	42,56	< 0,0001
<i>A</i>	5257,83	1	5257,83	131,56	< 0,0001
<i>B</i>	2935,29	1	2935,29	73,44	< 0,0001
<i>C</i>	4156,26	1	4156,26	103,99	< 0,0001
<i>AB</i>	87,26	1	87,26	2,18	0,1736
<i>AC</i>	740,43	1	740,43	18,53	0,0020
<i>BC</i>	163,12	1	163,12	4,08	0,0741
<i>A²</i>	744,84	1	744,84	18,64	0,0019
<i>B²</i>	12,53	1	12,53	0,31	0,5892
<i>C²</i>	1204,73	1	1204,73	30,14	0,0004
<i>Artık</i>	359,70	9	39,97		
<i>Uyum Eksikliği</i>	291,78	5	58,36	3,44	0,1276
<i>Saf Hata</i>	67,92	4	16,98		
<i>Toplam</i>	16116,47	19			

"Prob > F" değerinin 0,05'ten az olması model terimlerinin anlamlı olduğunu gösterir. Bu durumda A, B, C, A², C² ve AC model terimleri anlamlıdır.

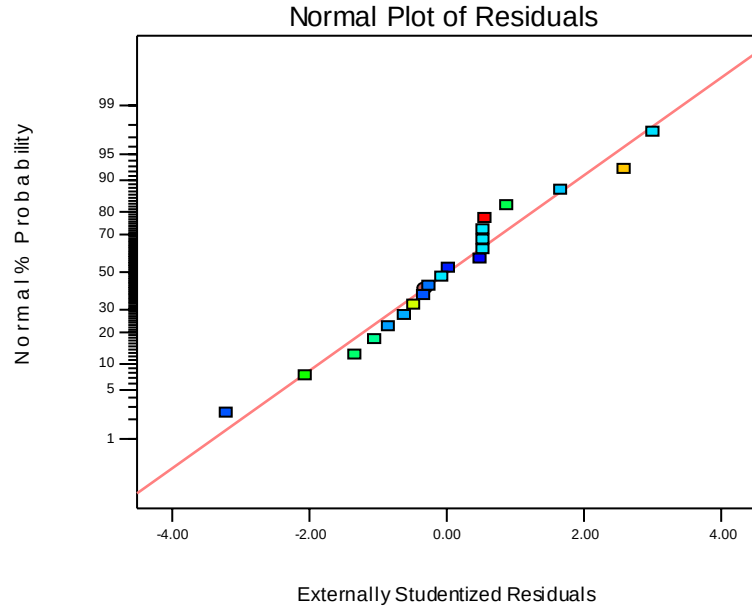
ANOVA testi doğrultusunda Procion Deep Red'in % boya giderimini; pH, biyosorbent derişimi ve başlangıç boya derişimi parametrelerinin bir fonksiyonu olarak veren model eşitliği (Design Expert 9 yazılımı tarafından önerilen) gerçek ve kodlanmış değerler cinsinden sırasıyla hesaplanmıştır.

Önerilen modelin uygunluğunun test edilmesi

S. cerevisiae tutuklanmış mısır koçanı ile Procion Deep Red'in biyosorpsiyonuna MKT yönteminin uygulanması sonucunda elde edilen verilerin normalliği, Şekil 5.21'de verilen artıkların normal olasılığı grafiği ile test edilmiştir. Normal olasılık grafiği, verilerin normal bir şekilde dağılıp dağılmadığını değerlendiren grafiksel bir yöntem olarak tanımlanmaktadır. Grafikteki noktaların doğrusal çizgiye yakın olarak dağılmaları, verilerin normal olarak dağıldığı şeklinde yorumlanmaktadır [81].

Design-Expert® Software
R2

Color points by value of
R2:
109.873
0.70023

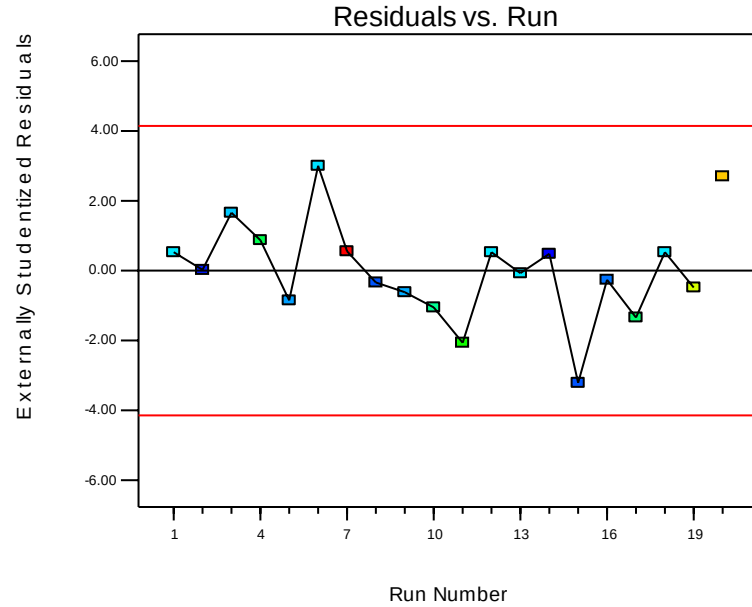


Şekil 5.21. Biyosorbent kapasitesi için artık değer normal olasılık grafiği

Şekil 5.21'deki noktaların doğrusal çizgiye yakın olarak dağılmaları, verilerin normal olarak dağıldığını göstermektedir. Artıkların bir doğru çevresinde saçıldıkları göz önünde bulundurularak, söz konusu çalışmadaki verilerin normal bir şekilde dağıldıkları sonucuna varılmıştır.

Design-Expert® Software
R2

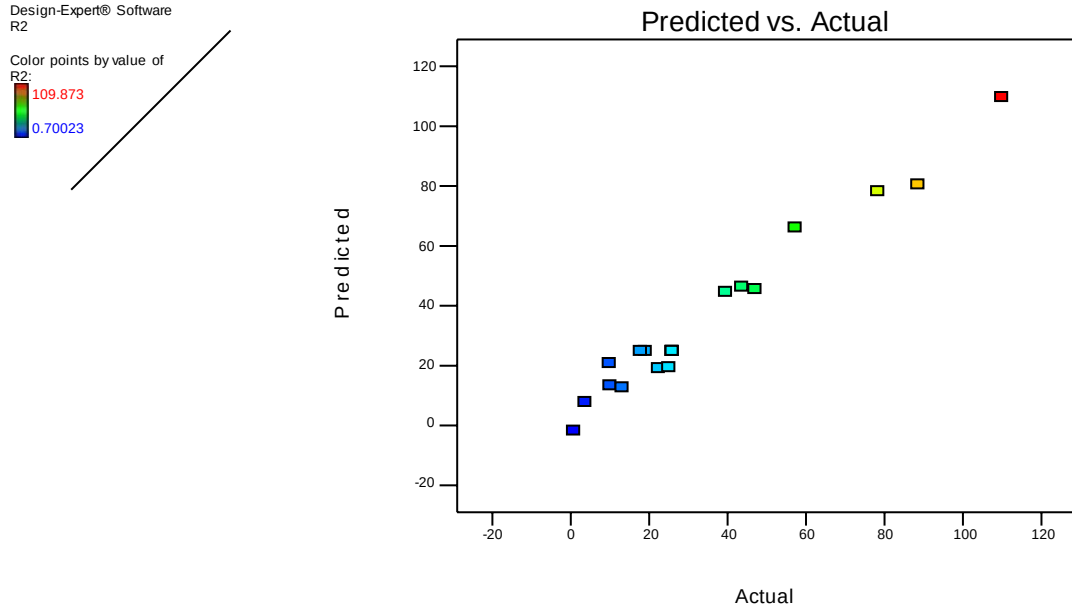
Color points by value of
R2:
109.873
0.70023



Şekil 5.22. Deney numaralarına göre artıkların karşılaştırılması

Şekil 5.22'deki grafik artıklara karşı her deney numarasındaki verilerden oluşur. Bu grafik; karışıklığa neden olan ve deney boyunca cevap fonksiyonunu etkileyebilecek verilerin

kontrol edilmesi fırsatı tanır. Grafikteki noktalar rastgele bir saçılma göstermelidir. Kırmızı çizgilerin dışında olan artıklar, gözlenen o değerin aykırı olduğu anlamına gelir. Artıklar t-testi kullanılarak değerlendirilmiştir. Hesaplanan sınırlardan (Genellikle 3 ila 4 arası) daha büyük bir değer bulunması halinde; bu noktanın olası bir aykırı değer olarak incelenmesi gerektiği belirtilmiştir



Şekil 5.23. Gerçek değerlerin ve tahminlenen değerlerle karşılaştırılması

Şekil 5.23'teki grafik gerçek yanıt değerlerine karşı tahmin edilen yanıt değerleriyle çizilir. Model tarafından kolay bir şekilde tahmin edilemeyen değerin ya da değerlerin belirlenmesine yardımcı olur. Dataların 45° açıyla dizilmeleri beklenir. Eğer bu durum gözlenmiyorsa, modeli geliştirmek için uygun bir dönüşüm (transformation) yapılmalıdır.

Çizelge 5.9. Procion Deep Red biyosorbent kapasitesi için oluşturulan modelin tanımlayıcı istatistiksel değerleri

Standart Sapma	6,32	R^2	0,9770
Biyosorbent Kapasite Değerlerinin Ortalaması	34,42	R^2_{adj}	0,9541
% Varyasyon Katsayısı	18,37	$R^2_{predict}$	0,7864
Tahminlenmiş Hataların Kareleri Toplamı	3346,34	Yeterli Tahminleme Değeri	23,270

R^2 : Regresyon katsayısının karesi

R^2_{adj} : Düzeltilmiş regresyon katsayısı

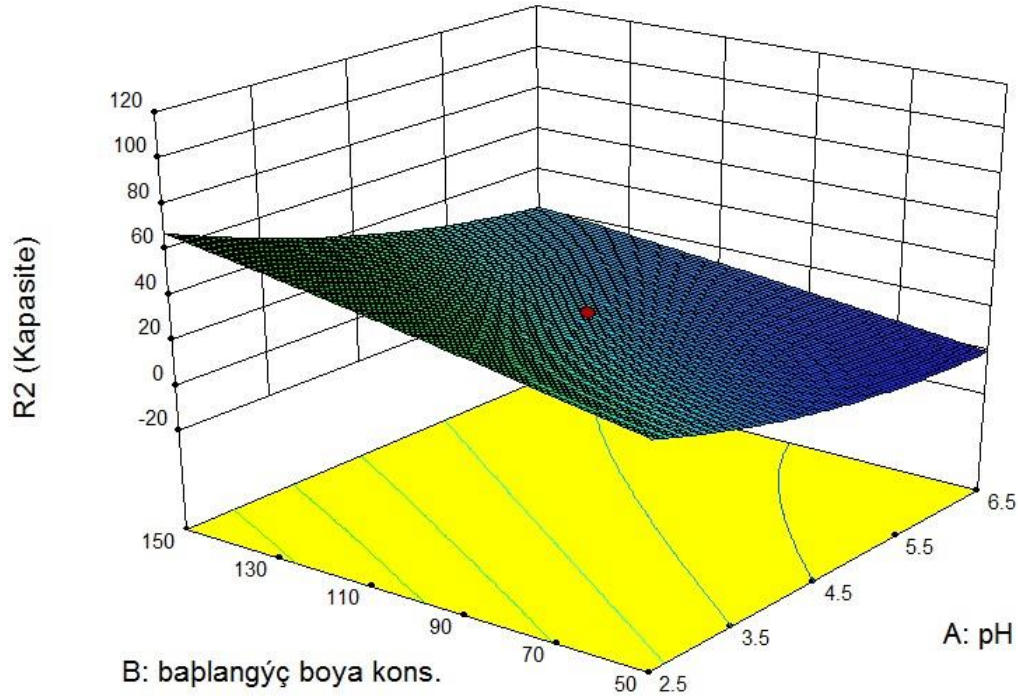
$R^2_{predict}$: Modelin yanıt değerini ne kadar iyi tahmin ettiğini gösterir

0,7864 olan R^2_{predict} değerinin 0,9541 olan R^2_{adj} değerine yakın olmadığı görülmüştür. Bu durum geniş bir blok etkisi veya model ve datalardaki olası problemlerle açıklanmaktadır.

Yeterli tahminleme değerinin 4'ten büyük olması istenmektedir. Bu çalışmadaki oran 23,270'dur. Dolayısıyla bu model tasarım alanında gezinmek için kullanılabilir.

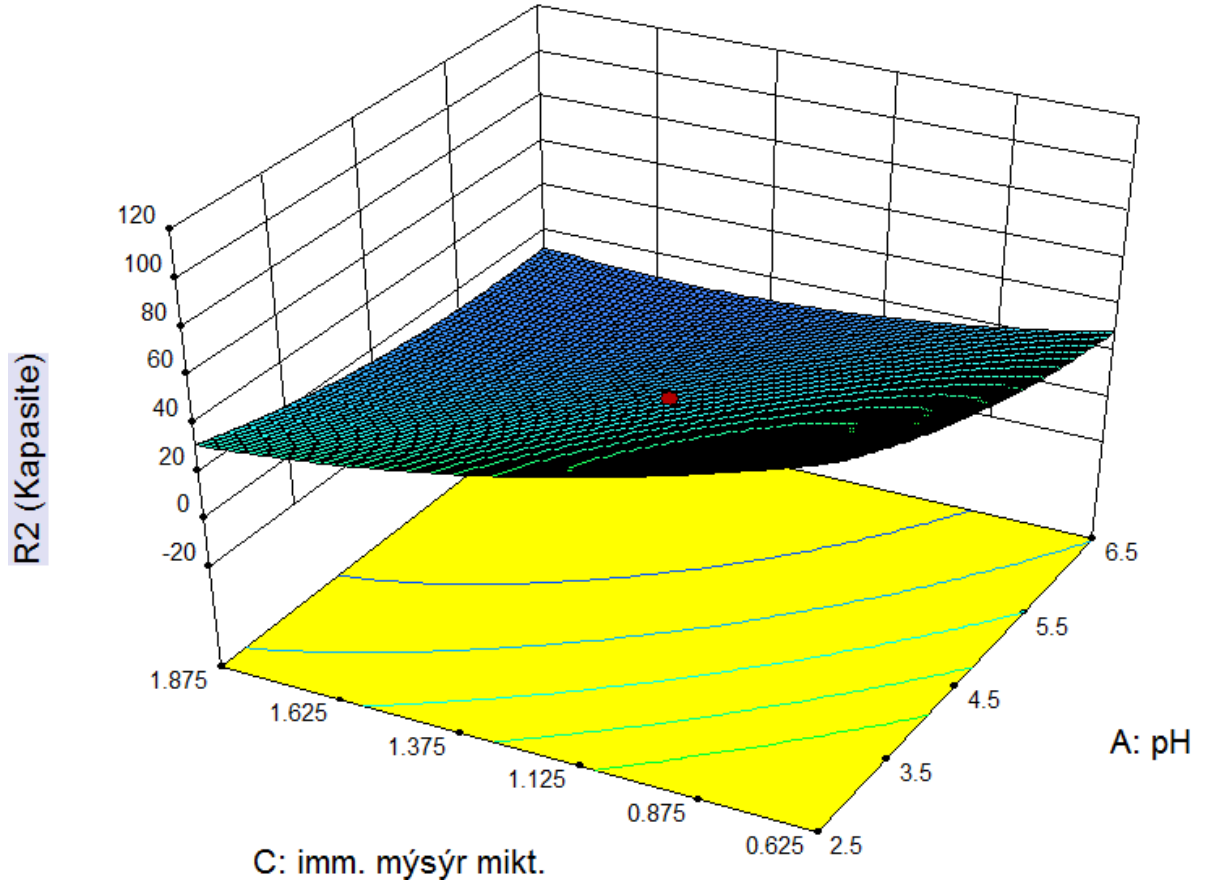
Deneysel parametrelerin biyosorbent kapasitesine etkisinin ikili etkileşimlerle incelenmesi

S. cerevisiae tutuklanmış mısır koçanı ile Procion Deep Red biyosorpsiyon verimine etki eden bağımsız değişkenler arasındaki ikili etkileşimler incelenmiştir. İkili etkileşimlere ait üç boyutlu cevap yüzey grafikleri Şekil 5.24, Şekil 5.25 ve Şekil 5.26'da verilmiştir.



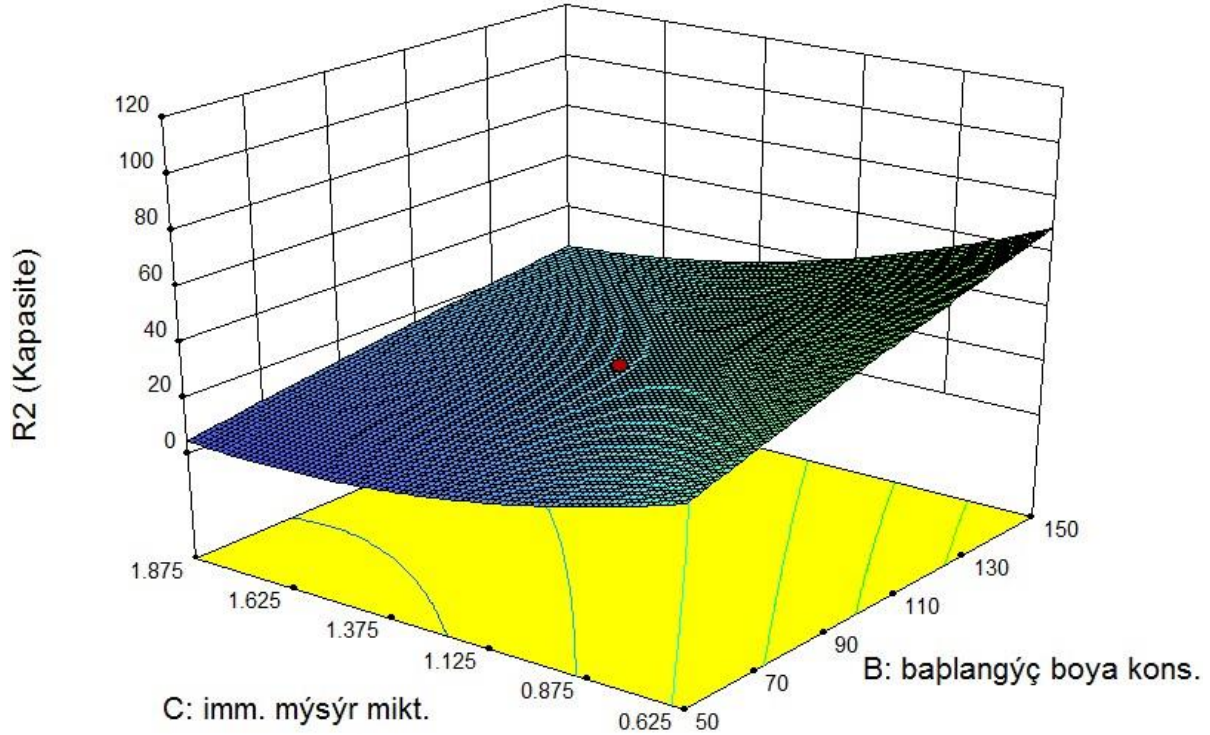
Şekil 5.24. Başlangıç boya konsantrasyonu ve pH'ı Procion Deep Red biyosorbent kapasitesine etkisini gösteren üç boyutlu grafik

Şekil 5.24'te 1,875 g/L biyosorbent derişiminde; pH ve başlangıç boya konsantrasyonunun biyosorbent kapasitesine etkisi incelenmiştir. Başlangıç boya konsantrasyonunun 50 ppm'den 150 ppm'e arttırıldığında, biyosorbent kapasitesinin yaklaşık olarak 20'den 70 mg/g'lara arttığı görülmektedir. Artan başlangıç boya konsantrasyonuyla biyosorbent kapasitesinin artması, yapılan parametrik çalışma ile uyumlu bir sonuç ortaya koymaktadır.



Şekil 5.25. Biyosorbent derişimi ve pH'ın Procion Deep Red biyosorbent kapasitesine etkisini gösteren üç boyutlu grafik

Şekil 5.25'te 150 ppm başlangıç boya konsantrasyonunda; pH ve biyosorbent derişiminin biyosorbent kapasitesine etkisi incelenmiştir. Çözeltinin pH'sı 2,5'den 6,5'e arttırıldığı zaman biyosorbent kapasitesinin yaklaşık olarak 35'den 25 mg/g'lara gerilediği görülmektedir. Biyosorpsiyon işleminin asidik pH değerlerinde daha yüksek olması, yapılan parametrik çalışma ile ve reaktif boyaların asidik ortamlarda iyi sonuç vermesi gerektiğini gösteren literatür çalışması ile paralellik göstermektedir.



Şekil 5.26. Başlangıç boya konsantrasyonu ve biyosorbent derişiminin Procion Deep Red biyosorbent kapasitesine etkisini gösteren üç boyutlu grafik

Şekil 5.26'da pH 6,5 koşulunda; biyosorbent derişimi ve başlangıç boya konsantrasyonunun biyosorbent kapasitesine etkisi incelenmiştir. Biyosorbent derişiminin 0,625'ten 1,875 g/L'ye arttırıldığında, biyosorbent kapasitesinin yaklaşık olarak 30'dan 5 mg/g'lara düştüğü gözlemlenmektedir. Artan biyosorbent derişimiyle biyosorbent kapasitesinin azalması, yapılan parametrik çalışma ile ve aralarında var olan ters orantı ilişkisi ile aynı doğrultuda bir sonuca ulaşıldığını göstermektedir.

MKT yöntemi kullanılarak biyosorbent kapasitesi cevap fonksiyonlarının optimizasyonu

S. cerevisiae tutuklanmış mısır koçanı ile Procion Deep Red'in biyosorpsiyonunun biyosorbent kapasitesi cevap fonksiyonlarının optimizasyonu yapılırken Design Expert 9 yazılımı kullanılmıştır. Çizelge 5.10'da optimizasyonu yapılacak bağımsız parametrelerin ve cevap değerlerinin aralıkları verilmiştir. Design Expert 9 yazılımı kullanılarak pH, başlangıç boya konsantrasyonu ve biyosorbent derişimi bağımsız parametreleri çalışılan aralıkta olmak üzere biyosorbent kapasitesi cevap fonksiyonları maksimize edilmiştir.

Çizelge 5.10. Optimizasyon için belirlenen faktörlerin alt ve üst sınırları

Parametre	Amaç	Alt Limit	Üst Limit
A: pH	Aralıkta olması	2,5	6,5
B: Başlangıç Boya Konsantrasyonu (ppm)	Aralıkta olması	50	150
C: Biyosorbent Derişimi (g/L)	Aralıkta olması	0,625	1,875
Biyosorbent Kapasitesi	Maksimize etmek	0,70023	109,873

Çizelge 5.11. Design Expert programının söz konusu işlem için önerdiği optimum nokta çözümleri

Numara	A	B (ppm)	C (g/L)	Biyosorbent Kapasitesi
1	2,500	150,000	0,625	109,757
2	2,500	149,259	0,625	109,452
3	2,521	150,000	0,625	109,264
4	2,500	148,491	0,625	109,135
5	2,523	149,593	0,625	109,055
6	2,500	150,000	0,634	109,018
7	2,500	148,037	0,625	108,948
8	2,537	150,000	0,625	108,892
9	2,505	147,124	0,625	108,451
10	2,500	149,982	0,643	108,280
11	2,574	150,000	0,625	108,024
12	2,589	150,000	0,626	107,614
13	2,530	146,188	0,625	107,489
14	2,500	144,441	0,625	107,458
15	2,500	150,000	0,655	107,369
16	2,625	149,977	0,625	106,824
17	2,500	142,332	0,625	106,580
18	2,500	140,743	0,625	105,916
19	2,680	150,000	0,625	105,571
20	2,500	150,000	0,681	105,300

Parametrik olarak yapılan deneylerde pH, başlangıç boya konsantrasyonu ve biyosorbent derişimi değişkenlerinin kapasitenin değişimi üzerinde etkili olduğu gözlemlenmiştir. Deneysel tasarım yöntemi sonucu elde edilen ANOVA testi sonuçlarına göre ($p < 0,0001$) parametrik deneylerde kullanılan bu 3 değişkenin anlamlı olduğunu desteklenmiştir. Çizelge 5.11’de optimum koşullar için A (pH), B (başlangıç boya konsantrasyonu), C (biyosorbent derişimi) belirtilmiştir. Maksimum biyosorbent kapasitesi (109,75 mg/g) için optimum pH 2,5; başlangıç boya konsantrasyonu 150 ppm ve biyosorbent derişimi 0,625 g/L olarak Merkezi Kompozit Tasarım sonucunda bulunmuştur. Bu sonuç da deneysel veri ile uyum içindedir.

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez kapsamında Procion Deep Red reaktif boyar maddesinin mısır koçanı ve *S. cerevisiae* tutuklanmış mısır koçanı ile biyosorpsiyonu incelenmiştir. Parametrik ve deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Parametrik çalışmalar sonucunda elde edilen sonuçlar Çizelge 6.1’de özetlenmiştir.

Çizelge 6.1. Deneysel olarak elde edilen sonuçlar tablosu

Biyosorbent	% Giderim	Kapasite (mg/g)
Mısır Koçanı (20 g/L)	97,81	5,60
Mısır Koçanı (2,5 g/L)	70,85	32,44
<i>S. cerevisiae</i> tutuklanmış mısır koçanı (2,5 g/L)	96,87	36,30
<i>S. cerevisiae</i> tutuklanmış mısır koçanı (0,625 g/L)	83,51	125,18

Çalışma, mısır koçanının Procion Deep Red boyar maddesinin sulu ortamdan giderim kapasitesini, yapısına *S. cerevisiae* tutuklanarak önemli ölçüde arttırılarak başarılı şekilde sonuçlanmıştır.

Çalışmanın başlangıcında boya gideriminin dengeye gelme süresi belirlenmiştir. Mısır koçanı için; 100 ppm, 30 °C ve pH 3 olan başlangıç şartlarında dengeye gelme 120 dakika olarak belirlenmiştir.

Çalışmanın devamında Procion Deep Red reaktif boyar maddesinin biyosorpsiyonuna etki eden parametrelerden pH ve biyokütle derişimi incelenmiştir. Bu parametrelerin dışında immobilize maya için ısı işlem etkileri araştırılmıştır.

Bu tez içerisinde mısır koçanının biyosorbent olarak kullanıldığı parametrik deneyler kapsamında iki parametrenin etkileri incelenmiştir. Bu parametrelerden biyokütle derişimi deneyinde başlangıç biyokütle konsantrasyonu azaldıkça boyanın atık sudan % gideriminin ($C_0=100$ ppm; $T=30$ °C; $pH=2$ başlangıç şartlarında) azaldığı gözlemlenmiştir. Aynı durumda kapasite değerinin ise arttığı görülmüştür.

Mısır koçanı için çalışılan diğer bir parametre olan pH’n biyosorpsiyona etkisinde ise düşük pH’larda yüksek % giderimlere ulaşılmıştır. Bu sonuç literatürlerdeki düşük pH değerlerinde iyi sonuçları gösteren deneyleri desteklemektedir. Çelekli ve arkadaşlarının (2010) yaptıkları

“fıstık kabuğu ile RR 120’nin sulu ortamdan uzaklaştırma kapasitesi” konulu çalışmalarında da “düşük pH seviyelerinde adsorpsiyon miktarı artmıştır.” sonucuna ulaşılmıştır [82].

Mısır koçanı ile yapılan deneylerde, ulaşılan % giderim ve kapasite değerlerindeki değişimi araştırmak üzere *S. cerevisiae* mayası ve *S. cerevisiae* tutuklanmış mısır koçanı ile aynı şartlarda deneyler yapılmış ve sonuçlar Ek-19’da ki grafikte sunulmuştur.

S. cerevisiae mayasının mısır koçanı yüzeyine tutunarak immobilize olduğu SEM analizi sonuçlarından görülmektedir. Literatür çalışmamızda da yer verildiği üzere katı taşıyıcı üzerine hücre immobilizasyonu, elektrostatik kuvvetlerin neden olduğu fiziksel adsorpsiyon veya hücre membranı ve taşıyıcı arasındaki kovalent bağlama ile gerçekleştirilir. Bu tip immobilizasyonu gerçekleştirmenin kolaylığından dolayı, yüzey üzerine immobilize hücreleri kullanan sistemler oldukça popülerdir [8].

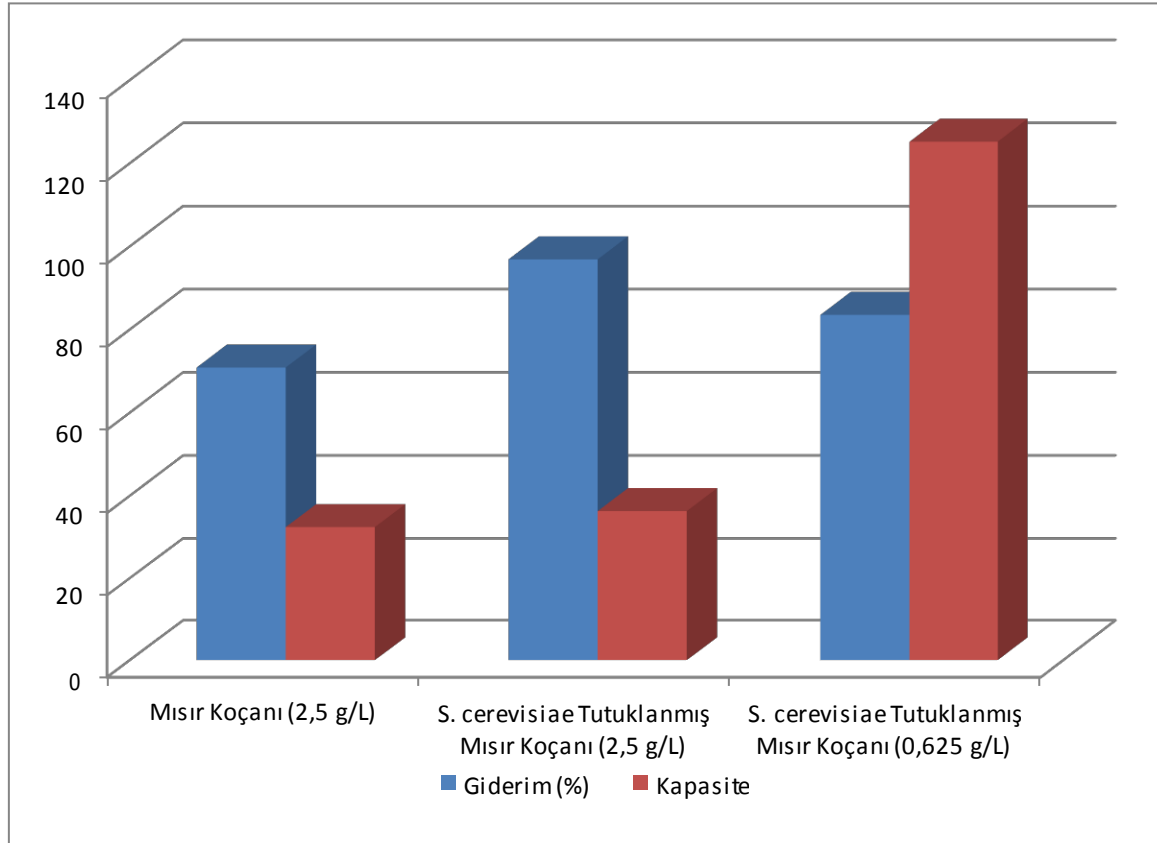
SEM fotoğrafları incelendiğinde; tutuklanma öncesi mısır koçanı yüzeyinin oldukça homojen ve düzgün olduğu gözlemlenmiştir. Buna karşın *S. cerevisiae* mayası tutuklanmış mısır koçanının ise maya üremesinden ve büyümesinden kaynaklanan girintili çıkıntılı bir yapıya sahip olduğu ve yüzey yapısının normal mısır koçanına göre oldukça fazla değiştiği saptanmıştır.

S. cerevisiae tutuklanmış mısır koçanının biyosorbent olarak kullanıldığı deneylerde denenen parametre yine biyokütle miktarıdır. Çalışma sonucunda başlangıç biyokütle konsantrasyonu azaldıkça boyanın atık sudan % gideriminin ($C_0=100$ ppm; $T=30$ °C; $pH=2$ başlangıç şartlarında) azaldığı gözlemlenmiştir. Aynı durumda kapasite değerinin ise arttığı görülmüştür.

S. cerevisiae tutuklanmış mısır koçanı için denenen diğer bir parametre ise ısı işlem etkisidir. Bu deney sonucunda ise ısı işlem görmemiş biyosorbentin daha iyi sonuçlar verdiği görülmüştür. Bu durum literatür ile çelişkiler göstermiştir.

Boya gideriminde Göksungur ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen deneylerde ısı işlem görmüş mikroorganizmanın daha iyi sonuç verdiği bulunmuştur [96]. Bizim çalışmamızda *S. cerevisiae*’nın ısı işlemle yüzey yapısının değiştiği ve boya moleküllerini bağlayan aktif alanların zarar gördüğü düşünülmektedir.

Mısır koçanı ve *S. cerevisiae* tutuklanmış formu ile yapılan deneylerde, ulaşılan % giderim ve kapasite değerlerindeki değişimi daha net gözlemleyebilmek için aynı şartlarda gerçekleştirilen deney sonuçları Şekil 6.1’de ki grafikte sunulmuştur.



Şekil 6.1. Procion Deep Red reaktif boyası için mısır koçanı ve *S. cerevisiae* tutuklanmış mısır koçanı verilerinin karşılaştırılması (C=100 ppm, V=50 ml, T=30°C, pH=2, 115 rpm)

Şekil 6.1 incelendiğinde de görüldüğü gibi aynı şartlarda gerçekleştirilen mısır koçanı ve *S. cerevisiae* tutuklanmış mısır koçanı deney sonuçları kapasite değerleri bakımından büyük bir fark içermektedir. 0,625 g/L ile gerçekleştirilen deneyde kabul edilebilir % giderim değerinin (% 83,51) yanı sıra çok yüksek bir kapasite değeri olan 125,18 mg/g değerine ulaşılmıştır. Bu sonuçta bu tez çalışmasının amacına ulaştığını göstermektedir.

S. cerevisiae tutuklanmış mısır koçanı biyosorbenti ile Procion Deep Red iyonları için biyosorpsiyon ısısının 3,08 kcal/mol; aktivasyon enerjisinin 1,63 kcal/mol olarak belirlenmesi ve bu iki değerin pozitif olması Procion Deep Red biyosorpsiyon prosesinin endotermik olduğunu kanıtlamaktadır.

Procion Deep Red reaktif boyar maddesinin biyosorpsiyonu *S. cerevisiae* tutuklanmış mısır koçanı biyosorbenti için Langmuir denge modeli ve ikinci derecemsi kinetik modelinin uygunluk gösterdiği gözlemlenmiştir.

Çalışmanın sonunda deneysel koşulların parametrik çalışmalarda elde edilen uygun değerlerinden yola çıkılarak, kapasiteyi optimize etmek için Merkezi Kompozit Tasarım yönteminde kullanılacak sınır değerleri belirlenmiştir ve bunlar Çizelge 6.2’de verilmiştir.

Çizelge 6.2. Parametrik ve optimizasyon çalışmalarının koşulları

	Parametrik Çalışma	Optimizasyon Çalışması
Başlangıç Boya Konsatrasyonu (ppm)	100	13,5-236
pH	2	1,04-9,96
Biyokütle Miktarı (g/L)	2,5	0,169-2,531

Önceki çalışmalarda da görüldüğü üzere *S. cerevisiae* biyosorbentine göre bitkisel kökenli atıkların yetersiz % giderim ve kapasite değerlerine sahip olduğu bilinmektedir. Bu sebeple bu tezin asıl amacı olarak mısır koçanına uygulanacak işlemlerle % giderim değerini %80’in altına düşürmeden kapasite değerlerini arttırmak hedeflenmiştir. Bunun içinde tutuklanma yöntemi uygulanmıştır ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir.

Bu tezin orijinalliğini ise literatür araştırmasında çokça rastlanılan inorganik maddeler yerine bitkisel kökenli bir atığın immobilizasyon işleminde destek maddesi olarak kullanılması belirlemiştir. Bitkisel kökenli bir atık olan mısır koçanının kullanılması deneyin hem ekonomik hem de çevre dostu olmasını sağlamıştır.

Yapılan deneysel tasarım çalışmalarında elde edilen ANOVA testi sonuçlarından B^2 ve AB ile tanımlanan bu iki parametrenin p değerleri 0,1’in üzerinde olduğu için tasarımdan çıkarılıp tekrar optimizasyonu önerilir.

Bu tez tekstil atık sularında boya giderimine farklı, avantajlı ve yüksek kapasiteli bir alternatif yol bulabilmek adına gerçekleştirilmiştir. Tutuklanma yöntemi kullanılarak daha verimli sonuçlar elde edildiği görülmüştür. Bu yüzden bundan sonraki çalışmalarda gerçek bir tekstil endüstrisinden tedarik edilecek bir atık su numunesine bu çalışma uygulanabilir ve verimlilik araştırılabilir.

Ayrıca daha sonra yapılacak başka bir çalışmada gerçek bir tekstil endüstrisi atık su numunesinde farklı türdeki kirliliklerin de (ağır metaller, organik kirlleticiler vb.) bir arada bulunacağı göz önünde bulundurularak başka kirliliklerin arıtımı ile boya giderimini arka arkaya gerçekleştirecek bir proses dizayn edilebilir.

Son olarak yapısına *S. cerevisiae* tutuklanmış mısır koçanın sürekli bir sistemde uygulanması denenebilir ve verimlilik araştırılabilir.

KAYNAKLAR

1. TÜBİTAK. (2013). *109G083 Nolu TÜBİTAK KAMAG Projesi El Kitabı*. Ankara: TÜBİTAK, 1.
2. Balcı, B. (2007). *Atık sulardan tekstil boyarmaddelerinin sürekli ve kesikli sistemlerde ağaç kabuğu (Eucalyptus Camaldulensis) kullanılarak adsorpsiyon ile giderilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
3. Gupta, V.K., Jain, R. and Shrivastava, M. (2010). Adsorptive removal of Cyanosine from waste water using coconut husks. *Journal of Colloid and Interface Science*, 347, 309-314.
4. Hameed, B.H. and El-Khaiary, M.I. (2008). Sorption kinetics and isotherm studies of a cationic dye using agricultural waste: broad bean peels. *Journal of Hazardous Materials*, 154, 639-648.
5. Hameed, B.H., Krishni, R.R. and Sata, S.A. (2009). A novel agricultural waste adsorbent for the removal of cationic dye from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 162, 305-311.
6. Ardejani, F.D., Badii, K., Limaee, N.Y., Shafaei, S.Z. and Mirhabibi, A.R. (2008). Adsorption of Direct Red 80 dye from aqueous solution onto almond shells: Effect of pH, initial concentration and shell type. *Journal of Hazardous Materials*, 151, 730-737.
7. Bhattacharyya, K.G. and Sharma, A. (2005). Kinetics and Thermodynamics of Methylene Blue Adsorption on Neem (*Azadirachta indica*) Leaf Powder. *Dyes and Pigments*, 65, 51-59.
8. Kourkoutas, Y., Bekatorou, A., Banat, I.M., Marchant, R. and Koutinas, A.A. (2004). Immobilization Technologies and Support Materials Suitable in Alcohol Beverages Production: A Review. *Food Microbiology*, 21, 377-397.
9. İnternet: West, L. (2006). World Water Day: A Billion People Worldwide Lack Safe Drinking Water. URL: <http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwaterkeeper.org%2F&date=2016-07-21> Erişim Tarihi: 18.05.2016.
10. United States Environmental Protection Agency (EPA). (2007). The National Water Quality Inventory. *Report to Congress for the 2002 Reporting Cycle – A Profile*. Washington, DC, 841-F-07-003.
11. Güler, Ç. ve Çobanoğlu, Z. (1994). *Su kirliliği çevre sağlığı temel kaynak dizisi*. (Birinci Baskı). Ankara: T.C. Sağlık Bakanlığı, 16-17.
12. Kertmen, M. (2006). *Fabrika atıklarının neden olduğu boyar madde kirliliklerinin biyolojik adsorbent kullanılarak sulu ortamdan adsorpsiyon tekniği ile uzaklaştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş.

13. Şengül, F. (1989). *Endüstriyel atık suların özellikleri ve araştırılması*. İzmir: 9 Eylül Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Basım Ünitesi, 244-247.
14. Uslu, O. ve Türkman, A. (1987). *Su Kirliliği Kontrolü*. Ankara.
15. Türkiye Tekstil Terbiye Sanayicileri Derneği, (2002). *IPPC Tekstil Sanayi için En Uygun Teknikler (MET) Referans Dokümanı ve İlgili Yönetmelikler*. İzmir: META Basım Matbaacılık Hizmetleri, 747.
16. Bisschops, I. and Spanjers, H. (2003). Literature review on textile wastewater characterization. *Environmental Technology*, 24, 1399-1411.
17. Kocaer, F.O. ve Alkan, U. (2002). Boyar madde içeren tekstil atıksularının arıtım alternatifleri. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 7(1).
18. Rajaguru, P., Vidya, L., Baskarasethupathi, B., Kumar, P.A., Palanivel, M. and Kalaiselvi, K. (2002). Genotoxicity evaluation of polluted ground water in human peripheral blood lymphocytes using the comet assay. *Mutation Research*, 517, 29-37.
19. Cing, S. (2001). *Tekstil boyalarının renginin gideriminde mikroorganizma kullanımı*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Malatya.
20. Demirbaş, A. (2009). Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 167, 1-9.
21. Ölmez, T. (1999). *Tekstil endüstrisinde reaktif boya banyolarında ozon ile renk giderimi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
22. Özgürses, M.T. (2003). *Elektrokoagülasyon ile reaktif tekstil boya çözeltilerinin arıtımı*, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Kocaeli.
23. Vigo, T.L. (1994). *Textile processing and properties, preparation, dying, finishing and performance*. The Netherlands: Copyright & Permissions Department.
24. İnternet: URL:
<http://www.webcitation.org/query?url=https%3A%2F%2Fpubchem.ncbi.nlm.nih.gov%2Fcompound%2F6510917%23section%3DTop%2C%26date=2016-07-21>, Son Erişim Tarihi: 14.06.2016.
25. O'Neill, C., Lopez, A., Esteves, S., Hawkes, F.R., Hawkes, D.L. and Wilcox, S. (2000). Azo-dye degradation in an anaerobic-aerobic treatment system operating on simulated textile effluent. *Applied Microbiology Biotechnology*, 53, 249-254.
26. Wrong, P.K. and Yuen, P.Y. (1996). Decolorization and biodegradation of methyl red by *Klebsiella pneumonia* RS-13. *Water Research*, 30, 1736-1744.
27. Kumar, M.N.V.R., Sridhari, T.R., Bhavani, K.D. and Dutta, P.K. (1998). Trends in color removal from textile mill effluents. *Colorage*, 40, 25-34.

28. Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R. and Nigam, P. (2001). Remediation of Dyes in Textile Effluent: A Critical Review on Current Treatment Technologies With a Proposed Alternative. *Bioresource Technology*, 77, 247-255.
29. Mishra, G. and Tripathy, M., (1993). A critical review of the treatments for decolourization of textile effluent. *Colourage*, 40, 35-38.
30. Raghavacharya, C. (1997). Colour removal from industrial effluents a comparative review of available technologies. *Chemical Engineering World*, 32, 53-54.
31. Tünay, O., Kabdaslı, I., Eremektar, G. ve Orhon, D. (1996). Color Removal From Textile Wastewaters. *Water Science and Technology*, 34(11), 9-16.
32. Bahçegül, E. (2011). Tarımsal atıkların çevre dostu plastıklere dönüşümü. *Bilim ve Teknik*, 521.
33. Preetha, B. and Viruthagari, H. (2006). Bioaccumulation of chromium(VI), copper(II), Nickel(II) ions growing *Rhizopus arrhizus*. *Biochemical Engineering Journal*, 703(00361), 5.
34. Aksu, Z. (2003). Reactive dye bioaccumulation *Saccharomyces cerevisia*. *Process Biochemistry*, 10, 1437-1444.
35. Levin, L., Papunutti, L. and Forchiassin, F. (2004). Evaluation of Argentinean white rot fungi for their ability to produce lignin-modifying enzymes and decolorize industrial dyes. *Bioresource Technology*, 94(2), 169-176.
36. Bayramoğlu, G., Çelik, G. ve Arica, M.Y. (2006). Studies on accumulation of uranium by fungus *Lentinus sajor-caju*. *Journal of Hazardous Materials*, 136, 343-351.
37. Aksu, Z. ve Tezer, S. (2005). Biosorption of reactive dyes on the green alga *Chlorella vulgaris*. *Process Biochemistry*, 40, 1347-1361.
38. Vijayaraghavan, K. and Yun, Y.S. (2008). Bacterial biosorbents and biosorption. *Biotechnology Advances*, 26, 266-291.
39. Volesky, B. (1986). Biosorbent Materials Biotechnology. *Bioengineering Symposium*, 16, 121-126.
40. Kratochvil, D. and Volesky, B. (1998). Advances in the biosorption of heavy metals. *TIBTECH*, 16, 291-300.
41. Volesky, B. (2003). Sorption and Biosorption. *BV Sorbex*, 316.
42. Ahmad, A.L., Bhatia, S., Ibrahim, N. and Sumathi, S. (2005). Adsorption of residual oil from palm oil mill effluent using rubber powder. *Braz J Chemical Engineering*, 22(3), 371-379.
43. Weber, JR. (1972). Physicochemical processes for waterquality control. *Wiley-Interscience*, 640.

44. Mungasavalli, D.P., Viraraghavan, T. and Jin, Y.C. (2007). Biosorption of chromium from aqueous solutions by pretreated *Aspergillus niger*: Batch and Column studies. *Colloid Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 301, 214-23.
45. Yu, L.J., Shukla, S.S., Dorris, K.L., Shukla, A. and Margrave, J.L. (2003). Adsorption of chromium from aqueous solutions by maple sawdust. *Journal of Hazardous Materials*, 100, 53-63.
46. Macaskie, L.E. and Dean, A.C.R. (1989). Microbial metabolism, desolubilization and deposition of heavy metals: Metal uptake by immobilized cells and application to the detoxification of liquid wastes. *Biological Waste Treatment*, 159-201.
47. Matheickal, J.T. and Q, Yu. (1997). Biosorption of lead (II) from aqueous solutions by *Phellinus badius*. *Mineral Engineering*, 10, 947-957.
48. Özvardarlı, A. (2006). *Sulu ortamlardan metal iyonları gideriminde kullanılan biyosorpsiyon metodu*. Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ.
49. Tsezos, V. (1981). Biosorption of Uranium and Thorium. *Biotechnology and Bioengineering*, 23, 583-604.
50. Volesky, V. (2000). Biosorption: a solution to pollution. *Internal Microbiology*, 3, 17-24.
51. Veglio, B. (1997). Removal of metals by biosorption: a review. *Hydrometallurgy*, 44, 301-316.
52. Forgacs, E., Cserh'ati, T. and Oros, G. (2004). Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environment International*, 30, 953-971.
53. Joshi, M. and Purwar, R. (2004). Developments in new processes for colour removal from effluent. *Review of Progress in Coloration*, 34, 58-71.
54. Reife, A. and Freeman, H.S. (1996). Environmental chemistry of dyes pigments. *Wiley- Interscience*, New York.
55. Nigam, P., Armou, G., Banat, I.M., Singh, D. and Marchant, R. (2000). Physical removal of textile dyes and solid-state fermentation of dye-adsorbed agricultural residues. *Bioresource Technology*, 72, 219-226.
56. Stolz, A. (2001). Basic and applied aspects in the microbial degradation of azo dyes. *Applied and Environmental Microbiology*, 56, 69-80.
57. Glenn, J.K. and Gold, M.H. (1983). Decolorization of several polymeric dyes by the lignin degrading basidiomycete *phanerochaete chrysosporium*. *Applied and Environmental Microbiology*, 45, 1741-1747.
58. Munoz, P. (2005). *Saccharomyces cerevisiae* Fungemia: An Emerging Infectious Disease. *Clinical Infectious Diseases*, 40, 1625-1634.

59. Sar, P., Kazy, S.K., Asthana, R.K. and Singh, S.P. (1999). Metal adsorption and desorption by lyophilized *Pseudomonas aeruginosa*. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 44, 101–110.
60. Jeon, C. and Höll, W.H. (2003). Chemical modification of chitosan and equilibrium study for mercury ion removal. *Water Research*, 37, 4770–80.
61. Deng, S. and Ting, Y.P. (2005a). Characterization of PEI-modified biomass and biosorption of Cu (II), Pb (II) and Ni (II). *Water Research*, 39, 2167–77.
62. Deng, S. and Ting, Y.P. (2005b). Fungal biomass with grafted poly(acrylic acid) for enhancement of Cu (II) and Cd (II) biosorption. *Langmuir*, 21, 5940–8.
63. Deng, S. and Ting, Y.P. (2005c). Polyethylenimine-modified fungal biomass as a high-capacity biosorbent for Cr (VI) anions: sorption capacity and uptake mechanisms. *Environmental Science and Technology*, 39, 8490–8496.
64. Pazirandeh, M., Chrisey, L.A., Mauro, J.M., Campbell, J.R. and Gaber, B.P. (1995). Expression of the *Neurospora crassa* metallothionein gene in *Escherichia coli* and its effects on heavy-metal uptake. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 43, 1112–1117.
65. Samuelson, P., Wernérus, H., Svedberg, M. and Stahl, S. (2000). Staphylococcal surface display of metal-binding polyhistidyl peptides. *Applied and Environmental Microbiology*, 66, 1243–1248.
66. Aktaş, D. (2004). *Sığır karbonik anhidraz enziminin alginat üzerine immobilizasyon koşullarının incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Adnan Menderes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Aydın.
67. Vijayaraghavan, K. and Yun, Y.S. (2008). Bacterial biosorbents and biosorption. *Biotechnology Advances*, 26, 266–291.
68. Telefoncu, A. (1997). *Enzimoloji lisans üstü yaz okulu notları*, Ege Üniversitesi, İzmir.
69. Yener, F. (2007). *Pektinaz enziminin farklı iki destek üzerine immobilizasyonu ve karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
70. Karel, S., Libicki, S.B. and Robertson, C.R. (1985). The Immobilization of Whole Cells-Engineering Principles. *Chemical Engineering Science*, 40, 1321-1354.
71. Jin, Y.L. and Speers, R.A. (1998). Flocculation of *Saccharomyces cerevisiae*. *Food Research International*, 31, 421-440.
72. Lebeau, T., Jouenne, T. and Junter, G.A. (1998). Diffusion of Sugars and Alcohols Through composite Membrane Structures Immobilising Viable Yeast Cells. *Enzyme and Microbiology Technology*, 22, 434-438.
73. Pilkington, P.H., Margaritis, A., Mensour, N.A. and Russell, I. (1998). *Journal of Institute of Brewing*, 104, 19-31.

74. Erdem, E., Çölgeçen, G. ve Donat, R.(2005). The removal of textile dyes by diatomite earth. *Journal of Colloid and Interface Science*, 282, 314-319.
75. Gündoğan, R., Acemioğlu, B. ve Alma, M.H. (2004). Copper(II) adsorption from aqueous solution by herbaceous peat. *Journal of Colloid and Interface Science*, 269, 303-309.
76. Plazinski, W., Rudzinski, W. and Plazinska, A. (2009). Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 152, 2-13.
77. Bağcı, G. (2012). *Atık sulardan reactive red 239'un biyosorpsiyonunun kinetik ve termodinamiği*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
78. Çelekli, A. ve Birecikligil, S.S. (2012). *Reaktif red 120'nin balkabağı kabuğu ile arıtımı*. Bilimsel Araştırma Projesi Sonuç Raporu, Nevşehir.
79. 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.
80. Stat-Ease Incorporated, (2014). Design-Expert® Software Help Menu.
81. Cho, H. and Zoh, K. (2006). *Photocatalytic degradation of azo dye (Reactive Red 120) in TiO₂/UV system: Optimization and modeling using a response surface methodology (RSM) based on the central composite design*. Department of Environmental Health, Institute of Health & Environment, School of Public Health, Seoul National University, Seoul, Korea, 110-799.
82. Çelekli, A., Yavuzatmaca, M. ve Bozkurt, H. (2010). Modelling for removing of reactive red 120 on pistachio husk. *Clean*, 38, 173-180.
83. Xu, X., Gao, B.Y., Yue, Q.Y. and Zhong, Q.Q. (2010). Preparation and utilization of wheat straw bearing amine groups for the sorption of acid and reactive dyes from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 182, 1-9.
84. Farah, J.Y. and El-Gendy, N.S. (2007). Performance and kinetic studies on biosorption of astrazon blue dye by dried biomass of baker's yeast as a low cost biosorbent. *Bioscience Biotechnology Research Asia*, 4, 359-370.
85. Çetin, D. ve Dönmez, G. (2005). Decolorization of reactive dyes by mixed cultures isolated from textile effluent under anaerobic conditions. *Enzyme and Microbial Technology*.
86. Dönmez, G. ve Aksu, Z. (2002). Removal of chromium (VI) from wastewaters by *Dunaliella* species. *Process Biochemistry*, 38, 751-762.
87. Aksu, Z. ve Dönmez, G. (2003). A comparative study on the biosorption characteristics of some yeasts for Remazol Blue Reactive dye. *Chemosphere*, 50, 1075-1083.

88. Yu, Z. ve Wen, X. (2005). Screening and identification of yeasts for decolorizing synthetic dyes in industrial wastewater. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 56, 109-114.
89. Fu, Y. and Viraraghavan, T. (2001). Fungal decolorization of dye wastewater: a review. *Bioresource Technology*, 79, 251-262.
90. Garg, V.K., Kumar, R. and Gupta, R. (2004). Removal of malachite green dye from aqueous solution by adsorption using agro-industry waste: a case study of *Psoposis cinerea*. *Dyes and Pigments*, 62, 1-10.
91. Safarikova, M., Ptackova, L., Kibrikova, I. and Safarik, I. (2005). Biosorption of water-soluble dyes on magnetically modified *S. cerevisiae* Uvarum cells. *Chemosphere*, 59, 831-835.
92. Pratibha, R., Malar, P., Rajapriya, T., Balapoomima, S. and Ponnusami, V. (2010). Statistical and equilibrium studies on enhancing biosorption capacity of *S. cerevisiae* through acid treatment. *Desalination*, 264, 102-107.
93. Tosun, A. (2005). *Yapay melastan fermentasyon yoluyla etanol üretimine fermentasyon ortamına eklenen maddelerin etkisi*. Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
94. Çelik, G. (2007). *Bir biyoreaktörde pH'nın iç model kontrolü (IMC)*. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
95. Akyol, A.B. (2008). *Reaktif tekstil boyası içeren atık suların biyolojik yöntemlerle arıtılması*. Yüksek Lisans Tezi, Kırıkkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırıkkale.
96. Göksungur, Y., Dağbaşı, S., Uçan, A. ve Güvenç, U. (2005). Optimization of pullulan production from synthetic medium by aureobasidium pullulans in a stirred tank reactor by response surface methodology. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 80, 819-827.
97. Chen, Z., Ma, W. and Han, M. (2008). Biosorption of nickel and copper onto treated alga (*Undaria pinnatifida*): Application of isotherm and kinetic models. *Journal of Hazardous Materials*, 155, 327-333.
98. Weber, W.J. and Morris, J.C. (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division American Society of Civil Engineering*, 89, 31-59.
99. Saha, P. and Chowdhury, S. (2009). Insight into adsorption thermodynamics. *Durgapur*, 713, 209.

EKLER

EK-1. *S. cerevisiae* Mayası Tutuklanmış Mısır Koçanın Görünümü



Şekil 1.1 *S. cerevisiae* mayası tutuklanmış mısır koçanın görünümü

EK-2. Kalibrasyon Eğrisi İçin Hazırlanan Çözeltilerin Görünümü



Şekil 2.1 Kalibrasyon eğrisi için hazırlanan çözeltiler (10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50 ppm'lik)

EK-3. Farklı Dalga Boylarına Karşılık Gelen Absorbans Değerleri

Çizelge 3.1 Procion Deep Red çözeltisinin farklı dalga boylarında spektrum taramasında okunan absorbans değerleri

Dalga Boyu (nm)	Absorbans (A)
300	0,275
350	0,125
400	0,24
450	0,26
500	0,375
550	0,325
600	0,1
650	0,05
700	0,025

EK-4. Procion Deep Red İçin Kalibrasyon Grafiği Verileri

Çizelge 4.1 Procion Deep Red biyosorpsiyonu için kalibrasyon eğrisi verileri

Konsantrasyon (ppm)	Absorbans (A)
0	0
10	0,164
15	0,242
20	0,332
25	0,384
35	0,472
40	0,539
50	0,771

EK-5. Procion Deep Red Biyosorpsiyonunun Dengeye Gelme Süresinin Belirlenmesi

Çizelge 5.1 Procion Deep Red'in mısır koçanı ile biyosorpsiyonunun dengeye gelme süresi verileri

t (min)	Absorbans (A)	C (ppm)
0	0,524	114,4615
10	0,282	58,61538
20	0,242	49,38462
30	0,255	52,38462
60	0,206	41,07692
90	0,178	34,61538
120	0,202	40,15385

EK-6. Procion Deep Red'in Biyosorpsiyonunda Ortam pH'nın Etkisi

Çizelge 6.1 Procion Deep Red'in mısır koçanı ile biyosorpsiyonunun pH verileri

ph	Absorbans (A)	C (ppm)	% Giderim	Kapasite (mg/g)
2	0,04	2,769231	97,58065	5,58461538
3	0,202	40,15385	64,91935	3,71538462
5	0,289	60,23077	47,37903	2,71153846
7	0,23	46,61538	59,27419	3,39230769
9	0,227	45,92308	59,87903	3,42692308

EK-7. Procion Deep Red'in Biyosorpsiyonunda Biyokütle Derişimi Etkisi

Çizelge 7.1 Procion Deep Red'in mısır koçanı ile biyosorpsiyonunun biyokütle derişimi verileri

Mısır Koçanı (g/L)	Absorbans (A)	C (ppm)	% Giderim	Kapasite (mg/g)
20	0,04	2,769231	97,5806443	5,584613
10	0,103	17,30769	84,8790272	9,715381
5	0,168	32,30769	71,7741841	16,43076
2,5	0,183	35,76923	68,7499895	31,47691

EK-8. Procion Deep Red'in Biyosorpsiyonunda Biyokütle Derişimi Etkisi

Çizelge 8.1 Procion Deep Red'in *S. cerevisiae* immobilize edilmiş mısır koçanı ile biyosorpsiyonunun biyokütle derişimi verileri

İmmobilize Mısır Koçanı (g/L)	Absorbans (A)	C (ppm)	% Giderim	Kapasite (mg/g)
2,5	0,042	3,230769	96,55172422	36,18462
1,25	0,073	10,38462	88,91625643	66,64616
0,625	0,1	16,61538	82,26601029	123,3231

EK-9. Procion Deep Red'in Biyosorpsiyonunda Isıl İşlem Etkisi

Çizelge 9.1 Procion Deep Red'in *S. cerevisiae* immobilize edilmiş mısır koçanı ile biyosorpsiyonunun ısı işlem verileri

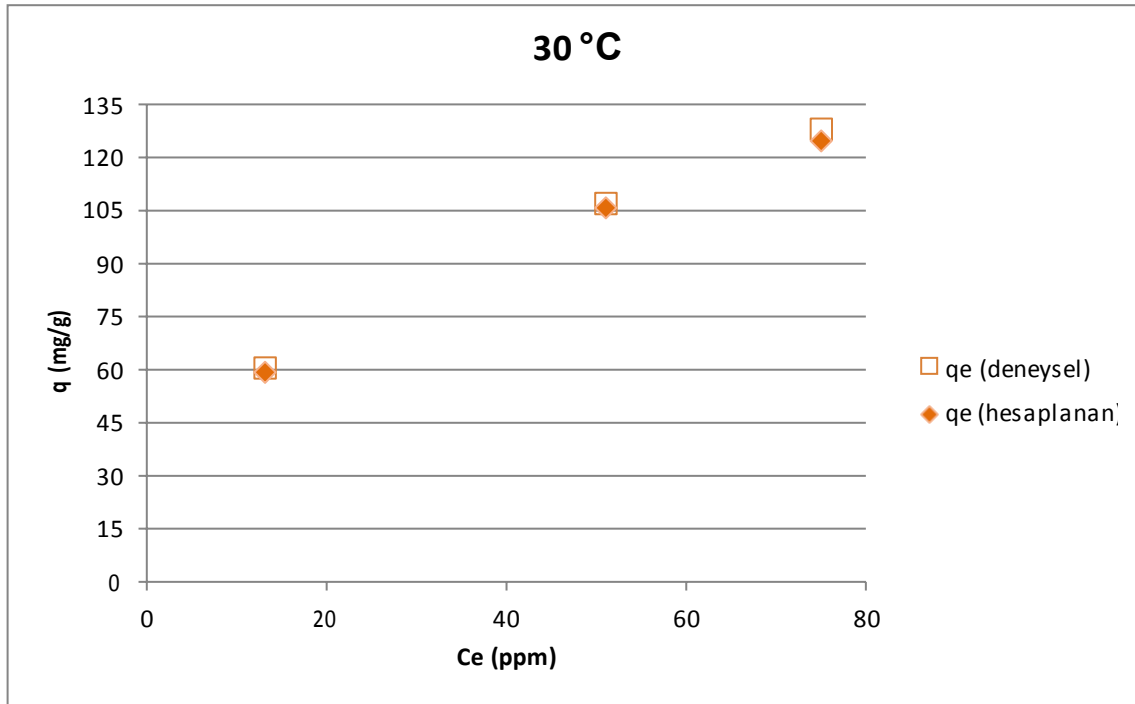
Isıl İşlem Etkisi	Absorbans (A)	C (ppm)	% Giderim	Kapasite (mg/g)
Isıl İşlem Görmemiş	0,1	16,61538	82,2660103	123,3230806
Isıl İşlem Görmüş	0,246	50,30769	46,30542	69,41538831

EK-10. Procion Deep Red'in Biyosorpsiyonu İçin Langmuir İzotermi

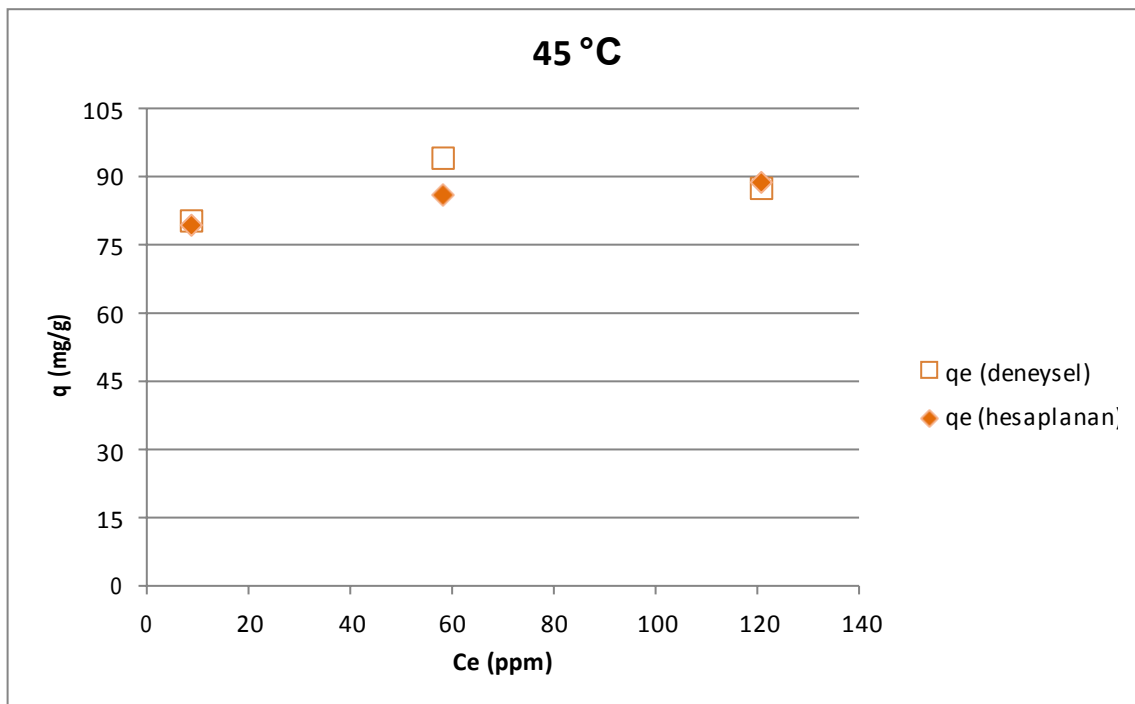
Çizelge 10.1 Procion Deep Red için 15, 30, 45°C'de Langmuir izotermi değerleri

	Ce	qe	Ce/qe
15°C	33,78	40,23	0,839672
	84,95	51,28	1,656591
	131,97	69,55	1,897484
	167,84	109,05	1,53911
	Ce	Qe	Ce/qe
30°C	13,14	60,58	0,216903
	51,06	107,1	0,476751
	74,99	128,01	0,585814
	133,31	130,71	1,019891
	Ce	Qe	Ce/qe
45°C	8,75	80,29	0,10898
	58,19	94,1	0,618385
	120,75	87,51	1,379842
	196,98	67,43	2,921252

EK-11. Procion Deep Red'in Biyosorpsiyonu İçin Langmuir İzotermi



Şekil 11.1 Langmuir modeli ile hesaplanan kapasite değerleri ile deneysel kapasite değerlerinin farkı



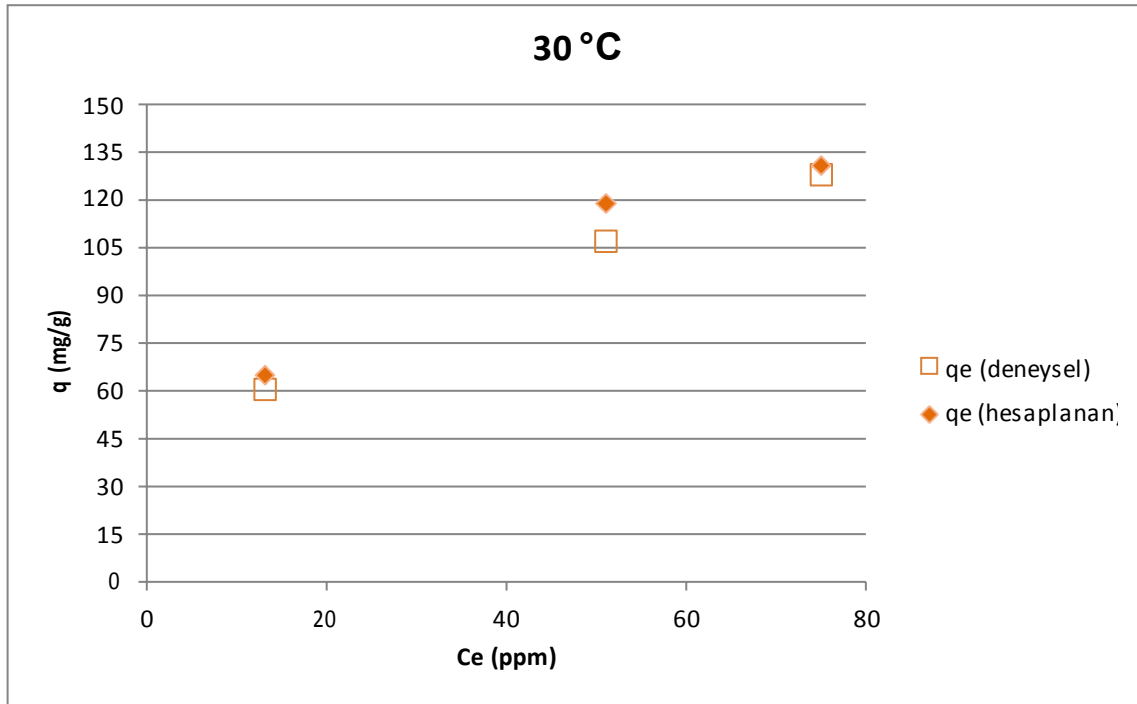
Şekil 11.2 Langmuir modeli ile hesaplanan kapasite değerleri ile deneysel kapasite değerlerinin farkı

EK-12. Procion Deep Red'in Biyosorpsiyonu İçin Freundlich İzotermi

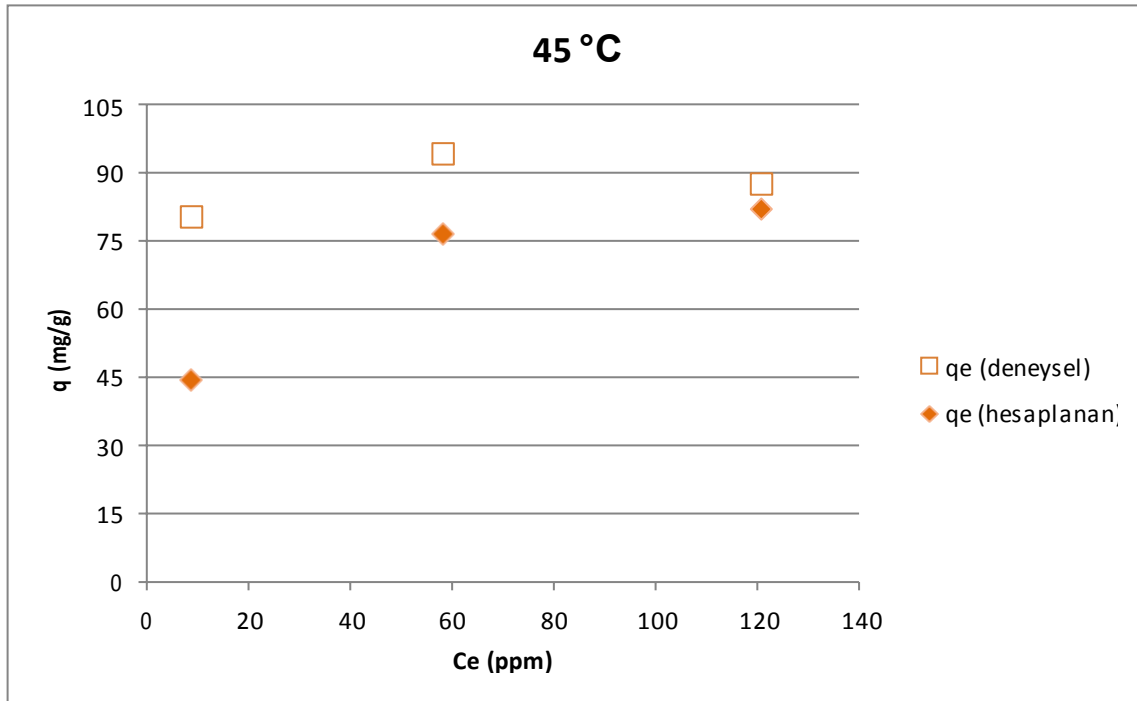
Çizelge 12.1 Procion Deep Red için 15, 30, 45°C'de Freundlich izotermi değerleri

	Ce	qe	ln Ce	ln qe
15°C	33,78	40,23	3,519869	3,694613
	84,95	51,28	4,442063	3,937301
	131,97	69,55	4,882575	4,242046
	167,84	109,05	5,123011	4,691806
	Ce	qe	ln Ce	ln qe
30°C	13,14	60,58	2,575661	4,103965
	51,06	107,1	3,933001	4,673763
	74,99	128,01	4,317355	4,852108
	133,31	130,71	4,892677	4,872981
	Ce	qe	ln Ce	ln qe
45°C	8,75	80,29	2,169054	4,385645
	58,19	94,1	4,063714	4,544358
	120,75	87,51	4,793722	4,471753
	196,98	67,43	5,283102	4,21109

EK-13. Procion Deep Red'in Biyosorpsiyonu İçin Freundlich İzotermi



Şekil 13. 1 Freundlich modeli ile hesaplanan kapasite değerleri ile deneysel kapasite değerlerinin farkı



Şekil 13. 2 Freundlich modeli ile hesaplanan kapasite değerleri ile deneysel kapasite değerlerinin farkı

EK-14. Procion Deep Red'in Biyosorpsiyonu İçin Birinci Derecemi Kinetik Modelinin Uygulanması

Çizelge 14. 1 Procion Deep Red için 15, 30, 45°C'de birinci derecemi kinetik modeli değerleri

	15°C		30°C		45°C	
Zaman (t)	Qt	log (qe-qt)	qt	log (qe-qt)	qt	log (qe-qt)
0	0	1,940915	0	1,988782	0	2,021189
5	48,17	1,592288	47,49	1,698622	79,6	1,404834
10	82,01	0,721811	76,16	1,328176	76,49	1,454997
15	83,74	0,549003	81,34	1,207096	92,37	1,101403
30	51,28	1,556303	82,37	1,178401	84,78	1,305781
45	54,73	1,512551	80,99	1,21643	89,61	1,187239
60	50,94	1,560385	84,09	1,125806	88,58	1,215373
90	61,99	1,402949	85,13	1,090611	93,06	1,077004
120	48,52	1,588384	86,52	1,03862	95,83	0,962369
150	53,35	1,530584	85,82	1,06558	99,97	0,701568
180	51,28	1,556303	87,9	0,980003	102,04	0,471292

EK-15. Procion Deep Red'in Biyosorpsiyonu İçin İkinci Derecemi Kinetik Modelinin Uygulanması

Çizelge 15. 1 Procion Deep Red için 15, 30, 45°C'de ikinci derecemi kinetik modeli değerleri

	15°C		30°C		45°C	
Zaman (t)	Qt	(t/qt)	qt	(t/qt)	qt	(t/qt)
0	0	0	0	0	0	0
5	48,17	0,103799	47,49	0,105285	79,6	0,062814
10	82,01	0,121936	76,16	0,131303	76,49	0,130736
15	83,74	0,179126	81,34	0,184411	92,37	0,16239
30	51,28	0,585023	82,37	0,36421	84,78	0,353857
45	54,73	0,822218	80,99	0,555624	89,61	0,502176
60	50,94	1,177856	84,09	0,713521	88,58	0,677354
90	61,99	1,451847	85,13	1,057207	93,06	0,967118
120	48,52	2,473207	86,52	1,386963	95,83	1,252217
150	53,35	2,811621	85,82	1,747844	99,97	1,50045
180	51,28	3,51014	87,9	2,047782	102,04	1,764014

EK-16. Procion Deep Red'in Biyosorpsiyonu İçin Partikül İçi Difüzyon Kinetik Modelinin Uygulanması

Çizelge 16. 1 Procion Deep Red için 15, 30, 45°C'de partikül içi difüzyon kinetik modeli değerleri

	15°C		30°C		45°C	
Zaman (t)	Qt	$t^{0,5}$	qt	$t^{0,5}$	qt	$t^{0,5}$
0	0	0	0	0	0	0
5	48,17	2,236068	47,49	2,236068	79,6	2,236068
10	82,01	3,162278	76,16	3,162278	76,49	3,162278
15	83,74	3,872983	81,34	3,872983	92,37	3,872983
30	51,28	5,477226	82,37	5,477226	84,78	5,477226
45	54,73	6,708204	80,99	6,708204	89,61	6,708204
60	50,94	7,745967	84,09	7,745967	88,58	7,745967
90	61,99	9,486833	85,13	9,486833	93,06	9,486833
120	48,52	10,95445	86,52	10,95445	95,83	10,95445
150	53,35	12,24745	85,82	12,24745	99,97	12,24745
180	51,28	13,41641	87,9	13,41641	102,04	13,41641

EK-17. Procion Deep Red'in Biyosorpsiyonu İçin Biyosorpsiyon Isısının Hesaplanması

Çizelge 17. 1 Procion Deep Red için 15, 30, 45°C'de biyosorpsiyon ısı değerleri

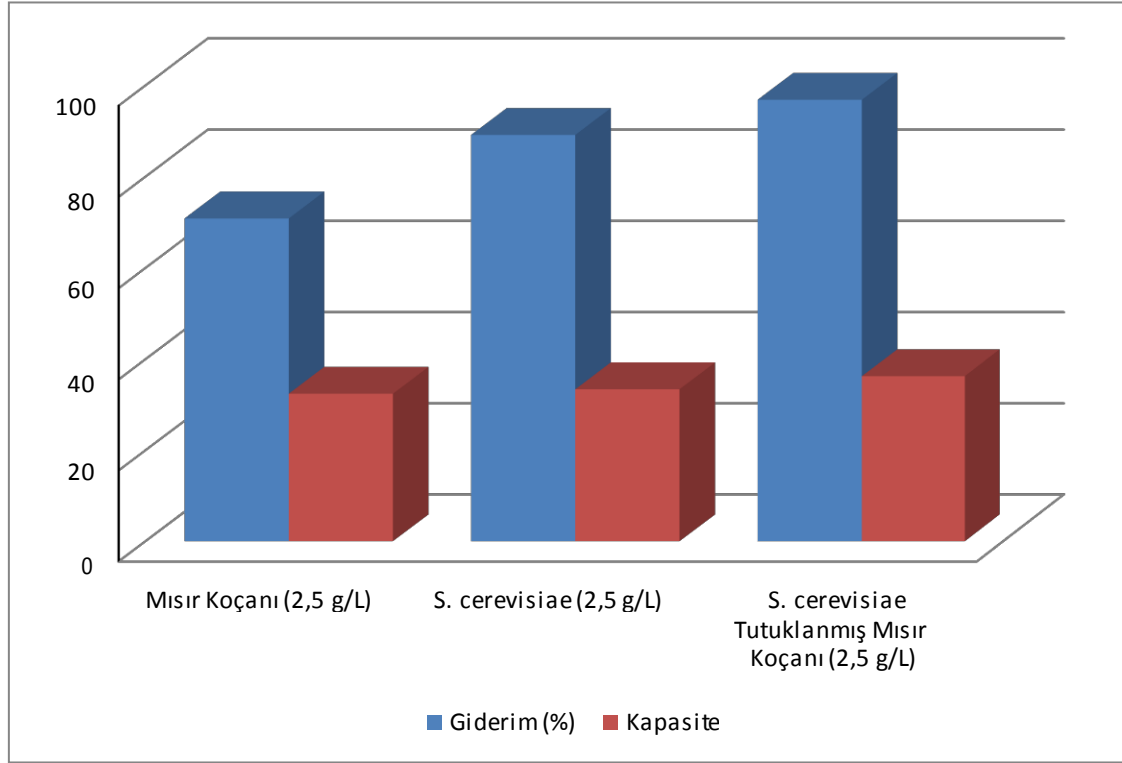
	B	1/T	ln b
15°C	0,0193	0,067	-3,94765
30°C	0,0486	0,033	-3,02413
45°C	0,11753	0,022	-2,14106

EK-18. Procion Deep Red'in Biyosorpsiyonu İçin Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması

Çizelge 18. 1 Procion Deep Red için 15, 30, 45°C'de aktivasyon enerjisi değerleri

	k_1	$1/T$	$\ln k_1$
15°C	0,007	0,067	-4,96185
30°C	0,007	0,033	-4,96185
45°C	0,022	0,022	-3,81671

EK-19. Mısır, *S. cerevisiae* ve *S. cerevisiae* Tutuklanmış Mısır Koçanı Verilerinin Karşılaştırılması

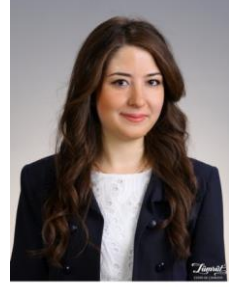


Şekil 19.1 Mısır, *S. cerevisiae* ve *S. cerevisiae* tutuklanmış mısır koçanı verilerinin karşılaştırılması

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : COŞKUN, Gizem
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 20/03/1989 Ankara
 Medeni hali : Bekar
 Telefon : 0 (312) 482 47 93
 e-posta : gizem_demircioglu@hotmail.com



Eğitim Derecesi

Yüksek Lisans
 Lisans
 Lise

Okul/Program

Gazi Üniversitesi/Kimya Mühendisliği
 Gazi Üniversitesi/Kimya Mühendisliği
 Çankaya Milli Piyango Anadolu Lisesi

Mezuniyet yılı

Devam Ediyor
 2012
 2007

İş Deneyimi, Yıl

2016-devam ediyor

Çalıştığı Yer

Gümrük ve Ticaret Bakanlığı

Görev

Denetmen Yard.

Yabancı Dil

İngilizce

Hobiler

Tiyatro izleme, Kitap okuma



GAZİ GELECEKTİR..