GAZİ ÜNİVERSİTESİ
Gazi
1926

BOYALARIN SENTETİK TEKSTİL ATIK SUYUNDAN BİYOSORPSİYONLA GİDERİMİ

Özge CEBECİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

EKİM 2014

Özge CEBECİ tarafından hazırlanan "BOYALARIN SENTETİK TEKSTİL ATIK SUYUNDAN BİYOSORPSİYONLA GİDERİMİ" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Doç. Dr. Ayşe TOSUN
Kimya Mühendisliği, Gazi Üniversitesi Anabilim Dalı
Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum/~~onaylamıyorum~~ .....

Başkan : Prof.Dr.Gülay ÖZKAN
Kimya Mühendisliği, Ankara Üniversitesi
Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum/~~onaylamıyorum~~ .....

Üye : Prof.Dr. Canan CABBAR
Kimya Mühendisliği, Gazi Üniversitesi
Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum/~~onaylamıyorum~~ .....

Tez Savunma Tarihi: 15/10/2014

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

.....
Prof. Dr. Şeref SAĞIROĞLU
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

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

- 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 çalışmasında 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.

İmza
Özge CEBECİ
15.10.2014

BOYALARIN SENTETİK TEKSTİL ATIK SUYUNDAN BİYOSORPSİYONLA GİDERİMİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Özge CEBECİ

GAZİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ekim 2014

ÖZET

Bu çalışmada, boya ve tekstil endüstrisi işletmelerinde kullanılan ve çevre için önemli kirlilik nedeni olan boyar maddelerden Remazol Blue RR'nin, ölü *Saccharomyces cerevisiae* mayası ve yer fıstığı kabuğu ile biyosorpsiyonu incelenmiştir. İlk aşamada, hazırlanan sentetik tekstil atık suyunda ortam koşullarına bağlı olarak maksimum giderim ve maksimum biyosorbent kapasite değerleri belirlenmiş, daha sonra biyosorpsiyonun termodinamik ve kinetik çalışmaları gerçekleştirilmiş, son olarak da her iki biyosorbentin giderim prosesleri karşılaştırılmıştır. *S.cerevisiae* mayası ile Remazol Blue RR biyosorpsiyonu için maksimum % giderim değerine (% 99,37, kapasite 111,54 mg/g); pH 2, 250 ppm başlangıç boya derişimi, 25°C ortam sıcaklığı ve 2 g/L biyokütle derişimi koşullarında, maksimum biyosorbent kapasite değerine (314,88 mg/g, % 78,6 boya giderimi) ise; pH 2, 200 ppm başlangıç boya derişimi, 55°C ortam sıcaklığı ve 0,5 g/L biyokütle derişimi koşullarında ulaşılmıştır. Yer fıstığı kabuğu ile yapılan giderim çalışmalarında ise maksimum % giderim değerine (% 98,42, kapasite 2,23 mg/g); pH 2, 100 ppm başlangıç boya derişimi, 25°C ortam sıcaklığı ve 32 g/L biyokütle derişimi, maksimum biyosorbent kapasite değerine (13 mg/g, % 41,57 boya giderimi) ise; pH 2, 300 ppm başlangıç boya derişimi, 25°C ortam sıcaklığı ve 8 g/L biyokütle derişimi koşullarında ulaşılmıştır. Kullanılan iki biyosorbent için biyosorpsiyon prosesleri sıcaklık değişimine göre karşılaştırıldığında, işlemin *S. cerevisiae* mayası için endotermik, yer fıstığı kabuğu için ise ekzotermik olduğu belirlenmiştir. Remazol Blue RR biyosorpsiyonu *S. cerevisiae* ve yer fıstığı kabuğu biyosorbentlerinin her ikisi için de Langmuir modeli ile, biyosorpsiyon kinetiği ise yalancı ikinci dereceden hız modeli ile iyi açıklanmıştır. *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyon için aktivasyon enerjisi 3,59 kcal.mol^{-1}, yer fıstığı kabuğu ile biyosorpsiyon için ise -1,92 kcal.mol^{-1} olarak belirlenmiştir. *S. cerevisiae* ile Remazol Blue RR biyosorpsiyonu için biyosorpsiyon ısısı 15,63 kcal.mol^{-1}, yer fıstığı kabuğu ile Remazol Blue RR biyosorpsiyonu için biyosorpsiyon ısısı -2,37 kcal.mol^{-1} olarak hesaplanmıştır. *S. cerevisiae*'nın, yer fıstığına göre yüksek kapasitede olması durumunun nedenlerini araştırmak üzere BET ve FTIR analizleri yapılmış ve sonuçlar irdelenmiştir.

Bilim Kodu : 912.1.023

Anahtar Kelimeler : Biyosorpsiyon, *Saccharomyces cerevisiae*, yer fıstığı kabuğu, Remazol Blue RR, reaktif boyar madde, denge modelleri

Sayfa Adedi : 157

Danışman : Doç. Dr. Ayşe TOSUN

DYE REMOVAL FROM SYNTHETIC TEXTILE WASTE WATER VIA BIOSORPTION

(M. Sc. Thesis)

Özge CEBECİ

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

October 2014

ABSTRACT

In this study, biosorption of Remazol Blue RR dye used in the paint and textile industries and caused a significant environmental pollution by the yeast *Saccharomyces cerevisiae* and peanut shell has been investigated. At first stage, depending on ambient conditions at prepared synthetic textile waste water, maximum percentage of dye removal and biomass capacity are determined; then the biosorption thermodynamic and kinetic studies were carried out, finally the removal processes are compared for both biosorbents. For Remazol Blue RR biosorption with *S. cerevisiae* the maximum percentage of dye removal (% 99,37, capacity 111,54 mg/g) was reached at pH 2, 250 ppm initial dye concentration, 25°C ambient temperature and 2 g/L biomass concentration; the maximum biomass capacity (314,88 mg/g, percentage of dye removal 78,6) was reached at pH 2, 200 ppm initial dye concentration, 55°C ambient temperature and 0,5 g/L biomass concentration. For Remazol Blue RR biosorption with peanut shell the maximum percentage of dye removal (% 98,42, capacity 2,23 mg/g) was reached at pH 2, 100 ppm initial dye concentration, 25°C ambient temperature and 32 g/L biomass concentration; the maximum biomass capacity (13 mg/g, percentage of dye removal 41,57) was reached at pH 2, 300 ppm initial dye concentration, 25°C ambient temperature and 8 g/L biomass concentration. When compared to the temperature change two biosorbents used biosorption processes; it is determined that the process is endothermic for *S. cerevisiae* and is exothermic for peanut shell. Biosorption of Remazol Blue RR dye by *S. cerevisiae* and peanut shell for both was explained well with Langmuir model and biosorption kinetics of these dye ions follows pseudo-second order rate model. Activation energies for dye ions were determined as 3,59 kcal.mol^{-1}for biosorption of Remazol Blue RR dye by *S. cerevisiae* and as -1,92 kcal.mol^{-1} for biosorption of Remazol Blue RR dye by peanut shell. Biosorption heat for biosorption of Remazol Blue RR dye ions by *S. cerevisiae* were calculated as 15,63 kcal.mol^{-1} and were calculated as -2,37 kcal.mol^{-1} by peanut shell. To investigate reasons of having *S. cerevisiae*'s higher biomass capacity than peanut shell, BET and FTIR analysis were applied and results were discussed.

Science Code : 912.1.023

Key Words : Biosorption, *Saccharomyces cerevisiae*, peanut shell, Remazol Blue RR, reactive dye, equilibrium models

Page Number : 157

Supervisor : Assoc.Prof. Dr. Ayşe TOSUN

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince bilgi ve tecrübeleriyle yardımlarını esirgemeyen, çalışmamın tıkanma noktalarında tüm sevecenliği ve ilgisi ile bana yol gösteren değerli hocam, danışmanım Sayın Doç.Dr.Ayşe TOSUN'a teşekkür ederim.

Tez çalışmam süresince her ihtiyacımda sabırla yardımıma koşan ve hayatı kolaylaştıran arkadaşım Berdan ULAŞ'a teşekkür ederim.

Tez çalışmam süresince gösterdiği anlayıştan dolayı Daire Başkanım Sayın Umut GÜR'e, her konuda fikir danışıp yardım aldığım iş arkadaşım Nur Muhammed AKBULUT'a teşekkür ederim.

Her daim destekçim meslektaşlarım, sevgili arkadaşlarım Burçin İKİZER'e ve Tuğçe KIRBAŞ'a, varlığıyla hayatımı güzelleştiren Melih KARAKAYA'ya teşekkür ederim. Destekleriyle ve sonsuz sabırlarıyla her zaman yanımda olan, yaşadığım her iyiliğin sebebi sevgili annem Sevgi CEBECİ'ye, babam İhsan CEBECİ'ye ve ablam Simge CEBECİ BEŞER'e sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET iv

ABSTRACT v

TEŞEKKÜR vi

İÇİNDEKİLER vii

ÇİZELGELERİN LİSTESİ xii

ŞEKİLLERİN LİSTESİ xiv

1. GİRİŞ 1

2. TEMEL BİLGİLER 3

2.1. Su ve Su Kirliliği 3

2.2. Atık Su Kavramı 4

2.2.1. Tekstil endüstrisi atık suları 5

2.3. Boyar Maddeler 12

2.3.1. Tekstil boyar maddeleri 12

2.3.2. Boyar maddelerin sınıflandırılması 13

2.3.3. Reaktif boyar maddeler 13

2.4. Adsorpsiyon 16

2.4.1. Adsorbent 17

2.5. Biyosorpsiyon 17

2.5.1. Biyosorpsiyonu etkileyen faktörler 18

2.5.2. Biyosorpsiyonun avantajları 18

2.5.3. Biyosorpsiyon mekanizmaları 19

2.5.4. Biyosorbentler 20

2.6. Boyar Maddelerin Biyosorpsiyonunda Kullanılan Mikroorganizmalar 21

Sayfa

2.6.1. Mikroorganizmaların yaşam evreleri 24

2.7. Deney Sisteminin Matematiksel olarak Tanımlanması 27

2.7.1. Langmuir izotermi 27

2.7.2. Freundlich izotermi 28

2.7.3. Temkin izotermi 29

2.7.4. Adsorpsiyon kinetiği 29

3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI 31

4. DENEYSEL ÇALIŞMA 39

4.1. Mikroorganizmanın Hazırlanması 39

4.1.1. Kullanılan mikroorganizma: *Saccharomyces cerevisiae* 39

4.1.2. Eğik agar ortamının hazırlanması 39

4.1.3. Ön aktifleştirme ve üreme ortamlarının hazırlanması 40

4.2. Yer Fıstığı Kabuğunun Hazırlanması 41

4.2.1. Öğütme 41

4.2.2. Yıkama, süzme ve kurutma 41

4.3. Biyosorpsiyon Deneyleri 41

4.3.1. Boyanın analizi 41

4.3.2. Denge süresinin belirlenmesi 42

4.3.3. *S.cerevisiae* ve yer fıstığı kabuğu biyokütleleri ile Remazol Blue RR'nin biyosorpsiyonu 42

4.3.4. *S.cerevisiae* ve yer fıstığı kabuğu biyokütleleri ile Remazol Blue RR'nin biyosorpsiyonuna bazı parametrelerin etkisi 43

5. DENEYSEL BULGULAR VE DEĞERLENDİRME 45

5.1. Dalga Boyunun Belirlenmesi 45

Sayfa

5.2. Remazol Blue RR için Kalibrasyon Grafiği..... 45

5.3. Biyosorbent Olarak *S. cerevisiae*'nın Kullanıldığı Biyosorpsiyon Deneyleri 46

5.3.1. Remazol Blue RR biyosorpsiyonunun dengeye gelme süresinin belirlenmesi……... 46

5.3.2. Başlangıç boya derişiminin Remazol Blue RR'nin biyosorpsiyonuna etkisi..... 48

5.3.3. Biyokütle derişiminin Remazol Blue RR'nin biyosorpsiyonuna etkisi.... 49

5.3.4. Ortam pH'ının Remazol Blue RR'nin biyosorpsiyonuna etkisi 54

5.3.5. Ortam sıcaklığının Remazol Blue RR'nin biyosorpsiyonuna etkisi..... 55

5.4. Biyosorbent Olarak Yer Fıstığı Kabuğunun Kullanıldığı Biyosorpsiyon Deneyleri..... 57

5.4.1. Remazol Blue RR biyosorpsiyonunun dengeye gelme süresinin belirlenmesi 57

5.4.2. Başlangıç boya derişiminin Remazol Blue RR'nin biyosorpsiyonuna etkisi 58

5.4.3. Sabit boya çözeltisi konsantrasyonunda yer fıstığı kabuğu ile biyosorpsiyon..... 60

5.4.4. Ortam pH'ının Remazol Blue RR'nin biyosorpsiyonuna etkisi 61

5.4.5. Ortam sıcaklığının Remazol Blue RR'nin biyosorpsiyonuna etkisi..... 63

5.4.6. Remazol Blue RR'nin yer fıstığı kabuğu ile biyosorpsiyonunda biyosorbent boyutunun etkisi..... 65

5.5. Elde Edilen Verilerin Denge İzotermlerine Uygulanması 66

5.6. Remazol Blue RR Boyasının Biyosorpsiyonunda Biyosorpsiyon Isısının Belirlenmesi..... 87

5.7. Elde Edilen Verilerin Kinetik Modellere Uygulanması..... 89

5.8. Remazol Blue RR Boyasının Biyosorpsiyonunda Aktivasyon Enerjisinin Belirlenmesi..... 95

5.9. *S.cerevisiae* ve Yer Fıstığı Kabuğu Biyosorbentlerinin BET Analizi ile Yüzey Alanlarının Belirlenmesi..... 97

Sayfa

5.10. *S.cerevisiae* ve Yer Fıstığı Kabuğu Biyosorbentlerinin FTIR ile Karakterizasyonu 98

6. *S.cerevisiae* VE YER FISTIĞI KABUĞU BİYOSORBENTLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI 101

7. SONUÇ VE ÖNERİLER 103

KAYNAKLAR 107

EKLER 111

EK-1. Eğik agar ortamının hazırlanması ve maya ekim işlemleri 112

EK-2. *S. cerevisiae* mikroorganizması için üreme eğrisi 114

EK-3. Farklı dalga boylarına karşılık gelen absorbans değerleri 115

EK-4. Remazol Blue RR için kalibrasyon grafiği verileri 116

EK-5. Remazol Blue RR biyosorpsiyonunun dengeye gelme süresinin belirlenmesi 117

EK-6. Remazol Blue RR çözeltisinin biyosorpsiyon öncesi ve sonrası görünümü 119

EK-7. Remazol Blue RR'nin biyosorpsiyonunda başlangıç boya derişiminin etkisi 120

EK-8. Remazol Blue RR'nin biyosorpsiyonunda ortam sıcaklığının etkisi 121

EK-9. Remazol Blue RR biyosorpsiyonunun dengeye gelme süresinin belirlenmesi 124

EK-10. Remazol Blue RR'nin biyosorpsiyonunda başlangiç boya derişiminin etkisi 126

EK-11. Remazol Blue RR'nin biyosorpsiyonunda biyokütle miktarının etkisi 127

EK-12. Remazol Blue RR'nin biyosorpsiyonunda ortam sıcaklığının etkisi 128

EK-13. Remazol Blue RR'nin yer fıstığı kabuğu ile biyosorpsiyonunda biyosorbent boyutunun etkisi 130

EK-14. Remazol Blue RR boyasının biyosorpsiyonu için Langmuir Izotermi 131

EK-15. Remazol Blue RR boyasının biyosorpsiyonu için Freundlich Izotermi 133

EK-16. Remazol Blue RR boyasının biyosorpsiyonu için Temkin Izotermi 135

EK-17. Denge modelleri ile hesaplanan kapasite değerleri ile deneysel kapasite değerleri arasındaki ilişki- *S.cerevisiae* 137

Sayfa

EK-18. Remazol Blue RR boyasının biyosorpsiyonu için Langmuir Izotermi 139

EK-19. Remazol Blue RR boyasının biyosorpsiyonu için Freundlich Izotermi 141

EK-20. Remazol Blue RR boyasının biyosorpsiyonu için Temkin Izotermi..... 143

EK-21. Denge modelleri ile hesaplanan kapasite değerleri ile deneysel kapasite değerleri arasındaki ilişki- yer fıstığı kabuğu 145

EK-22. Langmuir Modelinden elde edilen b sabitleri ile Remazol Blue RR iyonu için biyosorpsiyon isisinin hesaplanması 147

EK-23. Remazol Blue RR iyonunun biyosorpsiyonunda elde edilen verilerin kinetik modellere uygulanması..... 148

EK-24. Remazol Blue RR iyonunun biyosorpsiyonunda elde edilen verilerin kinetik modellere uygulanması..... 150

EK-25. Remazol Blue RR boyasının biyosorpsiyonunda aktivasyon enerjisinin belirlenmesi..... 152

EK-26. *S. cerevisiae* ve yer fıstığı kabuğu için BET analizi sonuçları 153

ÖZGEÇMİŞ 157

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge **Sayfa**

Çizelge 2.1. Kirletici kaynakları ve etkileri. 4

Çizelge 2.2. Atık sudan rengi gidermek için uygulanan mevcut arıtma proseslerinin karşılaştırılması..... 7

Çizelge 2.3. Mayalar ve mayalardan elde edilen ürünler..... 23

Çizelge 5.1. Farklı biyokütle miktarlarına karşı boya iyonunun % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi (q_e) verileri 51

Çizelge 5.2. Farklı pH değerlerinde Remazol Blue RR biyosorpsiyonu için maya üzerine % giderim ve boya kazanım (q_e) değerleri..... 54

Çizelge 5.3. Farklı pH değerlerinde Remazol Blue RR biyosorpsiyonu için yer fıstığı kabuğu üzerine % giderim ve boya kazanım (q_e) değerleri..... 61

Çizelge 5.4. Remazol Blue RR boyası için farklı sıcaklıklarda hesaplanan Langmuir model parametreleri 67

Çizelge 5.5. Farklı sıcaklıklarda Remazol Blue RR boyası için Langmuir modeli ile hesaplanan $q_{e,calc}$ değerleri 68

Çizelge 5.6. Remazol Blue RR boyası için farklı sıcaklıklarda hesaplanan Freundlich model parametreleri..... 70

Çizelge 5.7. Farklı sıcaklıklarda Remazol Blue RR boyası için Freundlich modeli ile hesaplanan $q_{e,calc}$ değerleri 71

Çizelge 5.8. Remazol Blue RR boyası için farklı sıcaklıklarda hesaplanan Temkin model parametreleri..... 73

Çizelge 5.9. Farklı sıcaklıklarda Remazol Blue RR boyası için Temkin modeli ile hesaplanan $q_{e,calc}$ değerleri 74

Çizelge 5.10. Denge modelleri için MSE yöntemi ile hata hesabı değerleri 76

Çizelge 5.11. Denge modelleri için belirlenen korelasyon katsayıları 76

Çizelge 5.12. Remazol Blue RR boyası için farklı sıcaklıklarda hesaplanan Langmuir model parametreleri..... 78

Çizelge 5.13. Farklı sıcaklıklarda Remazol Blue RR boyası için Langmuir modeli ile hesaplanan $q_{e,calc}$ değerleri 78

Çizelge 5.14. Remazol Blue RR boyası için farklı sıcaklıklarda hesaplanan Freundlich model parametreleri 80

Çizelge **Sayfa**

Çizelge 5.15. Farklı sıcaklıklarda Remazol Blue RR boyası için Freundlich modeli ile hesaplanan $q_{e,calc}$ değerleri 81

Çizelge 5.16. Remazol Blue RR boyası için farklı sıcaklıklarda hesaplanan Temkin model parametreleri..... 83

Çizelge 5.17. Farklı sıcaklıklarda Remazol Blue RR boyası için Temkin modeli ile hesaplanan $q_{e,calc}$ değerleri 84

Çizelge 5.18. Denge modelleri için MSE yöntemi ile hata hesabı değerleri 86

Çizelge 5.19. Denge modelleri için belirlenen korelasyon katsayıları 86

Çizelge 5.20. Remazol Blue RR iyonu için farklı sıcaklık değerlerinde kinetik model hız sabitlerinin karşılaştırılması 91

Çizelge 5.21. Remazol Blue RR iyonu için deneysel ve hesaplanan qe değerlerinin karşılaştırılması 91

Çizelge 5.22. Remazol Blue RR iyonu için farklı sıcaklık değerlerinde kinetik model hız sabitlerinin karşılaştırılması 94

Çizelge 5.23. Remazol Blue RR iyonu için deneysel ve hesaplanan qe değerlerinin karşılaştırılması 95

Çizelge 5.24. *S.cerevisiae* ve Yer Fıstığı Kabuğu Biyosorbentlerinin yüzey alanı değerleri..... 98

Çizelge 6.1. İki biyosorbent için aynı parametre değerlerinde ulaşılan % giderim ve kapasite değerleri 102

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil **Sayfa**

Şekil 2.1. Boyar madde içeren atık suların arıtımında kullanılan prosesler diyagramı. 6

Şekil 2.2. Remazol Blue RR boyasının katalogta yer alan özellikleri 16

Şekil 2.3. Biyosorpsiyon mekanizmaları (a) Hücre metabolizmasına bağlı olup olmadıklarına göre (b) Boyanın giderileceği yere göre 20

Şekil 2.4. Biyokütlelerin biyosorbentlere dönüştürülmesinde aşamalar 21

Şekil 2.5. *S. cerevisiae* mayası Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüsü 23

Şekil 2.6. Mikroorganizmaların yaşam evreleri 24

Şekil 5.1. Remazol Blue RR için spektrum taraması 45

Şekil 5.2. Remazol Blue RR kalibrasyon grafiği 46

Şekil 5.3. 100 ppm Remazol Blue RR çözeltisi biyosorpsiyonu için zamana bağlı olarak derişim değişimi (pH = 2; T = 25 °C; C_b = 2 g/L; Karıştırma hızı =140 rpm) 47

Şekil 5.4. Farklı başlangıç boya derişimi değerlerinde Remazol Blue RR biyosorpsiyonu için maya üzerine % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi değerleri (pH = 2; T = 25 °C; C_b = 2 g/L; Karıştırma hızı =140 rpm) 48

Şekil 5.5. 25 °C' de sabit boya konsantrasyonundafarklı biyokütle derişimi değerlerinde Remazol Blue RR biyosorpsiyonu için *S.cerevisiae* üzerine % giderim ve kapasite (pH = 2; C_0= 200 ppm, T = 25 °C; Karıştırma hızı =140 rpm) 50

Şekil 5.6. 25 °C'de sabit boya konsantrasyonunda farklı biyokütle derişimi değerlerinde Remazol Blue RR biyosorpsiyonu için *S.cerevisiae* üzerine % giderim ve kapasite (pH = 2; C_0= 50 ppm T = 25 °C; Karıştırma hızı = 140 rpm) 52

Şekil 5.7. 25 °C'de sabit boya konsantrasyonunda farklı biyokütle derişimi değerlerinde Remazol Blue RR biyosorpsiyonu için *S.cerevisiae* üzerine % giderim ve kapasite (pH = 2; C_0= 100 ppm T = 25 °C; Karıştırma hızı = 140 rpm) 52

Şekil **Sayfa**

Şekil 5.8. 25 °C' de sabit boya konsantrasyonunda farklı biyokütle derişimi değerlerinde Remazol Blue RR biyosorpsiyonu için *S.cerevisiae* üzerine % giderim ve kapasite (pH = 2; C_0= 150 ppm T = 25 °C; Karıştırma hızı =140 rpm)..... 53

Şekil 5.9. Farklı pH değerlerinde Remazol Blue RR çözeltisi biyosorpsiyonu için % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi değerleri (C_0= 200 ppm, T = 25 °C; C_b = 1,5 g/L, Karıştırma hızı =140 rpm)..... 54

Şekil 5.10. Farklı sıcaklık değerlerinde Remazol Blue RR biyosorpsiyonu için zamana bağlı olarak derişim değişimleri (pH=2; C_0=200 ppm; C_b=0,5 g/L; Karıştırma hızı=140 rpm)..... 56

Şekil 5.11. Farklı sıcaklık değerlerinde Remazol Blue RR biyosorpsiyonu için *S. cerevisiae* üzerine % giderim ve kapasite (pH = 2; C_0=200 ppm; C_b=0,5 g/L, Karıştırma hızı =140 rpm)..... 57

Şekil 5.12. 200 ppm Remazol Blue RR çözeltisi biyosorpsiyonu için zamana bağlı olarak derişim değişimi (pH = 3; T = 25 °C; Cb = 8 g/L; Karıştırma hızı =140 rpm)..... 58

Şekil 5.13. 25 °C' de farklı başlangıç boya iyonu derişimi değerlerinde Remazol Blue RR biyosorpsiyonu için yer fıstığı kabuğu üzerine % giderim ve kapasite (pH = 2; T =25 °C; C_b = 8 g/L; Karıştırma hızı =140 rpm)..... 59

Şekil 5.14. 25 °C' de farklı biyosorbent miktarı değerlerinde Remazol Blue RR biyosorpsiyonu için fıstık kabuğu üzerine % giderim ve kapasite (pH = 2; C_0= 100 ppm; T = 25 °C; Karıştırma hızı =140 rpm) 60

Şekil 5.15. Farklı pH değerlerinde Remazol Blue RR çözeltisi biyosorpsiyonu için % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi değerleri(C_0= 100 ppm, T = 25 °C;Cb = 8 g/L, Karıştırma hızı =140 rpm)..... 62

Şekil 5.16. Farklı sıcaklık değerlerinde Remazol Blue RR biyosorpsiyonu için zamana bağlı olarak derişim değişimleri (pH=3; C_0=200 ppm; C_b=8 g/L; Karıştırma hızı=140 rpm)..... 63

Şekil 5.17. Farklı sıcaklık değerlerinde Remazol Blue RR biyosorpsiyonu için fıstık kabuğu üzerine % giderim ve kapasite (pH = 3; C_0=200 ppm; C_b=8 g/L, Karıştırma hızı =140 rpm)..... 64

Şekil 5.18. 25 °C' de farklı biyosorbent boyutu değerlerinde Remazol Blue RR biyosorpsiyonu için fıstık kabuğu üzerine % giderim ve kapasite (pH = 2; C_0= 100 ppm; C_b=8 g/L; T = 25 °C; Karıştırma hızı =140 rpm) ... 65

Şekil 5.19. Remazol Blue RR boyası için farklı sıcaklıklardaki (25, 35, 45 ve 55°C) Langmuir izotermleri 67

Şekil **Sayfa**

Şekil 5.20. Langmuir modeli ile hesaplanan kapasite değerleri ile deneysel kapasite değerlerinin farkı 69

Şekil 5.21. Remazol Blue RR boyası için farklı sıcaklıklardaki (25, 35, 45 ve 55°C) Freundlich izotermleri 70

Şekil 5.22. Freundlich modeli ile hesaplanan kapasite değerleri ile deneysel kapasite değerlerinin farkı 72

Şekil 5.23. Remazol Blue RR boyası için farklı sıcaklıklardaki (25, 35, 45 ve 55°C) Temkin izotermleri 73

Şekil 5.24. Temkin modeli ile hesaplanan kapasite değerleri ile deneysel kapasite değerlerinin farkı 75

Şekil 5.25. Denge modelleri ile hesaplanan q değerleri ve deneysel q değerleri ilişkisi-*S.cerevisiae* 76

Şekil 5.26. Remazol Blue RR boyası için farklı sıcaklıklardaki (18, 25, 35 ve 45 °C) Langmuir izotermleri 77

Şekil 5.27. Langmuir modeli ile hesaplanan kapasite değerleri ile deneysel kapasite değerlerinin farkı 79

Şekil 5.28. Remazol Blue RR boyası için farklı sıcaklıklardaki (18, 25, 35 ve 45°C) Freundlich izotermleri 80

Şekil 5.29. Freundlich modeli ile hesaplanan kapasite değerleri ile deneysel kapasite değerlerinin farkı 82

Şekil 5.30. Remazol Blue RR boyası için farklı sıcaklıklardaki (18, 25, 35 ve 45°C) Temkin izotermleri 83

Şekil 5.31. Temkin modeli ile hesaplanan kapasite değerleri ile deneysel kapasite değerlerinin farkı 85

Şekil 5.32. Denge modelleri ile hesaplanan q değerleri ve deneysel q değerleri ilişkisi-yer fıstığı kabuğu 86

Şekil 5.33. Remazol Blue RR boyası için Langmuir modelinden elde edilen b sabitleri kullanılarak çizilen biyosorpsiyon ısısı grafiği 87

Şekil 5.34. Remazol Blue RR boyası için Langmuir modelinden elde edilen b sabitleri kullanılarak çizilen biyosorpsiyon ısısı grafiği 88

Şekil 5.35. Remazol Blue RR iyonu için farklı sıcaklık değerlerinde yalancı birinci dereceden kinetik modeli 90

Şekil **Sayfa**

Şekil 5.36. Remazol Blue RR iyonu için farklı sıcaklık değerlerinde yalancı ikinci dereceden kinetik modeli 90

Şekil 5.37. Remazol Blue RR iyonu için farklı sıcaklık değerlerinde partikül içi difüzyon kinetik modeli 91

Şekil 5.38. Remazol Blue RR iyonu için farklı sıcaklık değerlerinde yalancı birinci dereceden kinetik modeli 93

Şekil 5.39. Remazol Blue RR iyonu için farklı sıcaklık değerlerinde yalancı ikinci dereceden kinetik modeli 93

Şekil 5.40. Remazol Blue RR iyonu için farklı sıcaklık değerlerinde partikül içi difüzyon kinetik modeli 94

Şekil 5.41. Remazol Blue RR boyası için yalancı birinci dereceden kinetik modelinden elde edilen k_1 sabitleri kullanılarak çizilen aktivasyon enerjisi grafiği 96

Şekil 5.42. Remazol Blue RR boyası için yalancı birinci dereceden kinetik modelinden elde edilen k_1 sabitleri kullanılarak çizilen aktivasyon enerjisi grafiği 97

Şekil 5.43. Biyosorpsiyon işlemi öncesi *S.cerevisiae* FTIR spektrumu 99

Şekil 5.44. Biyosorpsiyon işlemi öncesi yer fıstığı kabuğu FTIR spektrumu 99

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklamalar
$\mathbf{A_t}$	Maksimum bağlanma enerjisi sabiti
$\mathbf{b_0}$	Reaksiyon ısısı sabiti
b	Adsorpsiyon net entalpisi ile ilgili bir sabit
$\mathbf{b_T}$	Temkin izoterm sabiti
$\mathbf{C_0}$	Başlangıç boya iyonu derişimi, ppm
$\mathbf{C_e}$	Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan madde derişimi, mg/L
$\mathbf{C_{ad}}$	Adsorplanan boyar madde konsantrasyonu
$\mathbf{C_b}$	Biyokütle derişimi, g/L
dx/dt	Üreme Hızı
$\mathbf{E_a}$	Aktivasyon enerjisi, kcal/mol
h	Başlangıç sorpsiyon hızı
$\mathbf{k_0}$	Aktivasyon enerjisi sabiti
$\mathbf{k_1}$	Yalancı birinci dereceden kinetik modeli hız sabiti, L/dk
$\mathbf{k_2}$	Yalancı ikinci dereceden kinetik modeli hız sabiti, g/mg.dk
$\mathbf{k_i}$	Partikül içi difüzyon modeli sabiti, mg/g.dk^{0,5}
$\mathbf{K_f}$	Freundlich izotermi sabiti
m	Çözeltideki biyokütle miktarı, g
n	Freundlich izotermi sabiti
n	Deneme sayısı (MSE yöntemi)
R	İdeal gaz sabiti
$\mathbf{R^2}$	Korelasyon katsayısı
T	Sıcaklık (°C, K)
t	Süre

Simgeler	Açıklamalar
q	Birim adsorplayıcı ağırlığı başına adsorplanan boya miktarı, mg/g
q_0	Biyosorpsiyon öncesi gram biyokütle başına biyosorplanmış boya miktarı, mg/g
q_1	Yalancı birinci dereceden kinetik modeli için t anında adsorplanan boya iyonu miktarı (mg/g)
q_2	Yalancı ikinci dereceden kinetik modeli için t anında adsorplanan boya iyonu miktarı (mg/g)
q_e	Dengede birim adsorplayıcı ağırlığı başına adsorplanan boya miktarı, mg/g
$q_{e,calc}$	Hesaplanan qe miktarı
q_s	Yüzeyde tam bir tek tabaka oluşturmak için adsorplayıcının birim ağırlığında adsorplanan boya miktarı, mg/g
q_t	t anında adsorplanan boya iyonu miktarı (mg/g)
V	Çözelti hacmi (L)
$Y^{\wedge}_i$	Hesaplanan değerlerin vektörü
Y_i	Deneysel değerlerin vektörü
x	Mikroorganizma Derişimi
x_0	Başlangıçta kültür ortamına aşılanan mikroorganizma derişimi
x_{max}	Durağan faz biyokütle derişimi
μ	Spesifik üreme hızı
μ_d	Spesifik Ölüm Hızı Sabiti
ΔH	Biyosorpsiyon ısısı, kcal/mol

Kısaltmalar	Açıklamalar
BET	Brunauer–Emmett–Teller Yüzey alanı analizi
FTIR	Fourier Transformu Kızılötesi Spektroskopisi
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu

1. GİRİŞ

Günümüzde çevre kirliliği, insan sağlığını tehdit eden en önemli problemlerden biridir. Sanayinin gelişimi ile endüstriyel prosesler sonucunda oluşan kirleticiler daha karmaşık hale gelmekte ve dolayısıyla kirliliklerin giderimi zorlaşmaktadır. Günümüz insanlarının ve gelecek nesillerin hiç şüphesiz vazgeçilmez ihtiyacı sudur. Bu çerçevede atık suların arıtılmasında en uygun süreçlerin geliştirilmesi amaçlı çalışmalar kritik hale gelmiştir. Bu durum araştırmacıları arıtma yöntemlerinde pahalı sistemler yerine alternatif, ucuz aynı zamanda etkili yöntemler arayışına itmiştir. Atık sulardan kirleticileri gidermek için mikroorganizmaların ve tarımsal ürünlerin biyosorbent olarak kullanılması son yıllarda ümit verici sonuçların elde edildiği yöntemlerdendir.

Tekstil endüstrisi ülkemizde önemli bir yere sahiptir. Buna paralel olarak tekstil ürünleri imalatı ve tekstil endüstrisi atıksu miktarlarıda hızla artmakta ve bu durum endüstriyel kaynaklı kirlenmenin daha da artmasına neden olmaktadır. Oluşan bu kirlilik, alıcı ortamlardaki estetik görüntüyü bozduğu gibi suyun ışık geçirgenliğini ve gazların çözünürlüğünü, dolayısıyla su altı yaşamı da etkilemektedir [1].

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 kirletmeyen yeni yöntemlerin geliştirilmesi arayışı önem kazanmıştır. Atık sulardan boyayı uzaklaştırmak için aktif karbon, silika jel gibi çeşitli adsorbentler denenmiştir. Aktif karbon boyanın uzaklaştırılması çalışmalarında en yaygın kullanılan ve etkili olan adsorbentlerden biridir. Ancak aktif karbon da pahalıdır. Canlı ya da ölü mantar, maya (*S.cerevisiae* gibi), bakteri, alg, tarımsal kaynaklı biyosorbentler (yer fıstığı kabuğu, ay çekirdeği kabuğu gibi) gibi malzemelerin çeşitli organik kirleticileri yüksek kapasitede 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 atıklar kullanılmaları sırasında çevrede yeni bir kirlilik oluşturmamaktadır [2].

Bu tez çalışmasında tekstil endüstrisi atık sularında sıkça rastlanılan reaktif boyar maddelerden Remazol Blur RR'nin, *S. cerevisiae* mayası ve yer fıstığı kabuğu ile biyosorpsiyonu kesikli sistemde incelenmiştir. Karışımlarda başlangıç boya konsantrasyonunun, başlangıç biyokütle derişiminin, başlangıç pH'ının, sıcaklığın ve yer fıstığı kabuğu partikül boyutunun adsorpsiyon hız ve verimine etkileri araştırılmıştır. Biyosorpsiyon deneyleri sonunda elde edilen örnek numuneler, görünür bölge (ultraviyole) spektrofotometresi (PG Instruments Ltd. T 80+ UV/VIS Spektrometresi) kullanılarak analiz edilmiştir.

Çalışma sonucunda, *S. cerevisiae* mayası ile Remazol Blue RR biyosorpsiyonu için maksimum % giderim değerine (% 99,37, kapasite 111,54 mg/g); pH 2, 250 ppm başlangıç boya derişimi, 25°C ortam sıcaklığı ve 2 g/L biyokütle derişimi koşullarında, maksimum biyosorbent kapasite değerine (314,88 mg/g, % 78,6 boya giderimi) ise; pH 2, 200 ppm başlangıç boya derişimi, 55°C ortam sıcaklığı ve 0,5 g/L biyokütle derişimi koşullarında ulaşılmıştır. Yer fıstığı kabuğu ile yapılan giderim çalışmalarında ise maksimum % giderim değerine (% 98,42, kapasite 2,23); pH 2, 100 ppm başlangıç boya derişimi, 25°C ortam sıcaklığı ve 32 g/L biyokütle derişimi, maksimum biyosorbent kapasite değerine (13 mg/g, % 41,57 boya giderimi) ise; pH 2, 300 ppm başlangıç boya derişimi, 25°C ortam sıcaklığı ve 8 g/L biyokütle derişimi koşullarında ulaşılmıştır. Kullanılan iki biyosorbent için biyosorpsiyon prosesleri sıcaklık değişimine göre karşılaştırıldığında, işlemin *S. cerevisiae* mayası için endotermik, yer fıstığı kabuğu için ise ekzotermik olduğu belirlenmiştir. *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyon için aktivasyon enerjisi 3,59 kcal.mol^{-1}, yer fıstığı kabuğu ile biyosorpsiyon için ise -1,92 kcal.mol^{-1}olarak belirlenmiştir. *S. cerevisiae* ile Remazol Blue RR biyosorpsiyonu için biyosorpsiyon ısısı 15,63 kcal.mol^{-1}, yer fıstığı kabuğu ile Remazol Blue RR biyosorpsiyonu için biyosorpsiyon ısısı -2,37 kcal.mol^{-1} olarak hesaplanmıştır.

Sonuçların yorumlanması amacıyla BET ve FTIR analizleri kullanılmış, biyosorbentlerin yüzey alanları ve yapılarındaki biyosorpsiyon öncesi ve sonrası değişimler incelenmiştir. Ayrıca tekstil atık sularından Remazol Blue RR boyasınınn biyosorpsiyon ile gideriminde mikroorganizma (*S. cerevisiae*) ve tarımsal atık (yer fıstığı kabuğu) kaynaklı iki biyosorbentin karşılaştırması yapılmıştır.

2. TEMEL BİLGİLER

2.1. Su ve Su Kirliliği

Günümüzde suyun bugün ve gelecekte bulunabilirliği kritik bir konudur. Su kaynaklarının gelecek için yönetimi, suyun daha verimli kullanımı ve su kalitesinin korunması yönündeki bugünkü çabalara duyulan ihtiyacı artırmaktadır. Çevredeki kirleticiler güvenli içme suyu sağlamak ve sağlığı korumak için gerekli olan kaynakların kullanılamaz duruma gelmesine yol açmaktadır. Ülkemiz büyüme süreci içerisinde olup, hızlı nüfus artışının, endüstriyel, kentsel ve tarımsal faaliyetlerin yol açtığı çevre sorunları ve tahribatı sınırlı su kaynaklarının kirlenmesine ve erişilebilir suyun stratejik ve ekonomik bir meta haline gelmesine neden olmaktadır. Bu nedenle, mevcut su kaynaklarının korunması ve atık suların geri kullanımı önem arz etmektedir [3].

Su kirliliği; fiziksel, kimyasal ve biyolojik kirlilik olmak üzere üç kısımda incelenir:

Fiziksel kirlilik: Renklenme, koku, sıcak atıkların etkisiyle su kaynaklarının sıcaklığında yükselme, bulanıklık, askıda maddeler ve köpüklenme ile görülmektedir.

Kimyasal kirlilik: Atık suyun kimyasal özellikleri içerdiği çözünmüş organik maddeler ile belirlenir. Kimyasal kirliliğe organik ve inorganik atıklar ile gazlar neden olur. İnorganik kirlilik, organik kirliliğe kıyasla daha kalıcıdır ve zehirli boyutlara ulaşabilir.

Biyolojik kirlilik: Hayvansal ve bitkisel atıklar ile organik atıkların etkisi ile üreyen bakteriler, alg, fungus ve virüsler vb. biyolojik kirliliğe neden olur [4].

Çizelge 2.1. Kirletici kaynakları ve etkileri [5].

KİRLETİCİLER	KAYNAKLARI	ETKİLERİ
Organik Maddeler	Evsel atık gıda end.	Alıcı ortamdaki oksijen miktarını azaltmak için Floro'ya olumsuz etki
Fenoller	Petrokimya, rafineri, gaz yıkama	Tat ve kokuya etki eder
Ağır Metaller	Metal kaplama, kimsayal madde, san. gübre	Alıcı ortamdaki canlılara, besinlere ve tesislerin çalışmalarına etki eder
Azot ve Fosfat	Evsel atık gübre sanayi	Nitrifikasyon ve yosun problemi
Kalıcı Organik Madde	Deterjan, sabun, tekstil ve zirai ilaç fabrikaları	Köpük problemi
Yağ Petrol	Rafineri, petrokimya	Atmosferdeki oksijen transferine mani olur
Renk – Katı Madde	Kağıt sanayi, deri sanayi, boya sanayi	Tasfiyede zorluk, tıkanma, birikinti

Kimyasal kirleticiler, özelliklerine göre başlıca üç başlıkta açıklanabilir:

Bozulmadan kalan kimyasal kirleticiler: Klorür gibi inorganik bileşiklerde zamanla parçalanma görülmez. Konsantrasyonları alıcı suda zamanla artar, yağmur suyu ile azalır.

Değişebilen kimyasal kirleticiler: Biyolojik olarak parçalanabilen bu organik kirleticiler, mikroorganizmalar tarafından parçalanarak inorganik kararlı maddelere dönüşürler.

Kalıcı kimyasal kirleticiler: Zamanla biyolojik birikime yol açan civa, arsenik, kadmiyum, krom, kurşun, bakır gibi metaller, tarım ilaçları gibi organik maddeler ve uzun yarı ömürlü radyoaktif maddelerdir [6].

2.2. Atık Su Kavramı

Atık su, evsel, endüstriyel, tarımsal ve diğer kullanımlar sonucunda kirlenmiş veya özellikleri kısmen/tamamen değişmiş sular ile maden ocakları ve cevher hazırlama tesislerinden kaynaklanan sular ve yapılaşmış kaplamalı ve kaplamasız şehir bölgelerinden cadde, otopark ve benzeri alanlardan yağışların yüzey veya yüzeyaltı akışa dönüşmesi sonucunda gelen sulardır.

2.2.1. Tekstil endüstrisi atık suları

Tekstil, deri ve boya endüstrisi gibi farklı endüstrilerden kaynaklanan atık sular potansiyel kanserojen olarak bilinen tehlikeli ve toksik bileşikleri içermektedirler. Hacmi ve kompozisyonu göz önüne alındığında tekstil endüstrisinden kaynaklanan atıksular diğer endüstriyel sektörlere oranla daha fazla kirletici özelliğe sahiptir [7].

Tekstil atıksuları genellikle yüksek pH ve renk içeriği, düşük biyolojik parçalanabilirlik gibi özellikleri ile kirli atık sular arasında yer almaktadır [8]. Tekstil ürünlerinin çeşitliliğindeki artış ve buna bağlı olarak yüksek değişkenlikte kimyasal özelliklere sahip birçok boyarmaddenin kullanılması, bu sektörün atık sularının arıtılmasını daha zor hale getirmektedir [9].

Tekstil atık sularının geniş pH aralığı, pH toleransı düşük olan konvansiyonel biyolojik ve kimyasal arıtma tesislerinde zorluklara sebep olmaktadır. Yoğun renk ve çözünmüş maddenin suda birlikte bulunması, bulanıklığa sebep olmaktadır [7].

Renk, yüksek miktarda çözünmüş katı madde, yüksek kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ve geniş pH aralığı parametreleri hemen bütün tekstil atık sularının karakteristik özelliklerindendir. Tekstil endüstrisinde, haşıl sökme, pişirme, ağartma, nötralizasyon, boyama, basma ve yıkama işlemleri sırasında fazla miktarda su kullanılmakta, bu nedenle ortaya çıkan atık suyun debisi yüksek değerlere ulaşabilmektedir [10].

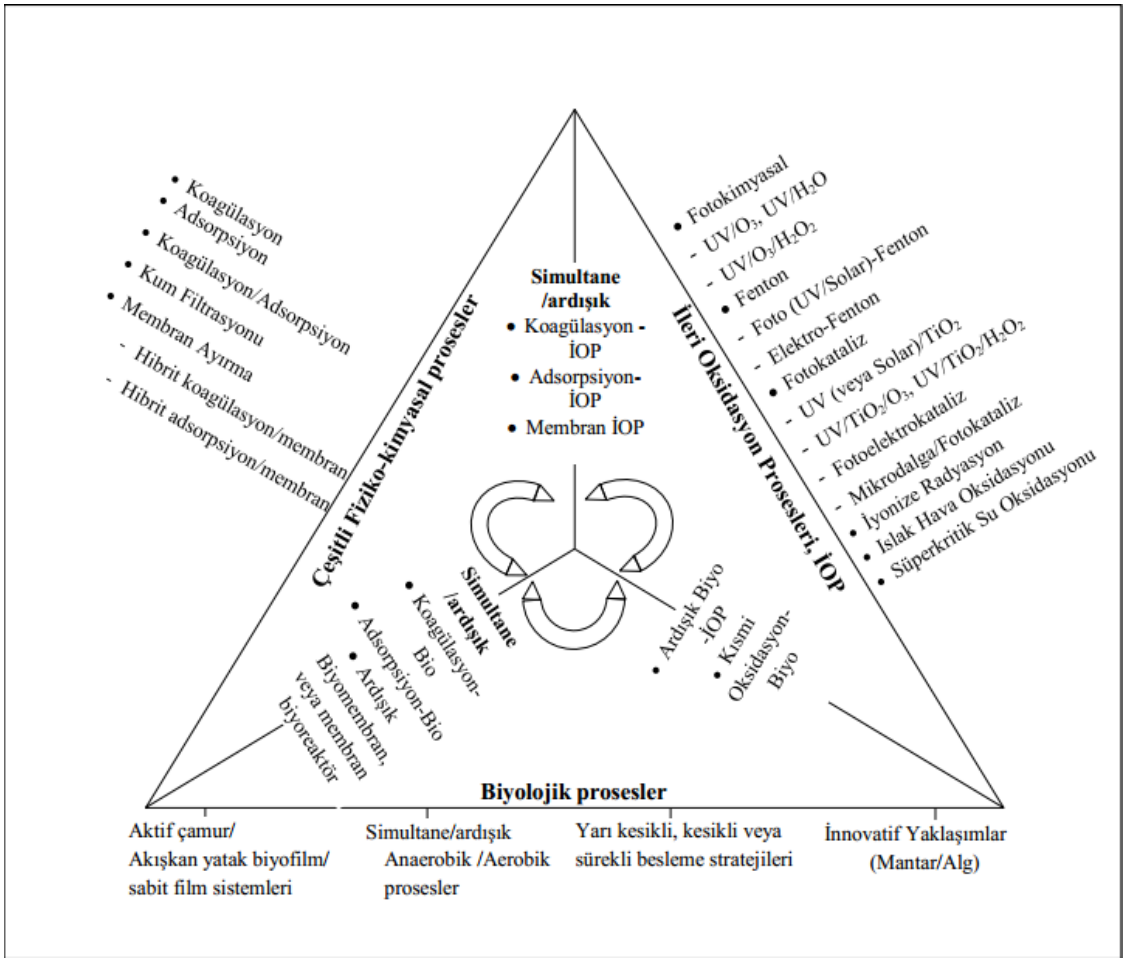
Reaktif boyar madde içeren tekstil atık suları

Reaktif boyar maddeler atık sularda renk kirliliğine sebep olarak ışık geçirgenliğine engel olur. Bu durum sudaki yaşamın fotosentetik aktivitesini etkiler. Reaktif boyar maddelerin çoğu toksik etkiye neden olmaz, ancak suyun renginin değişmesine, tadının ve kokusunun bozulmasına neden olurlar. Bunu yanı sıra özellikle siyah boyar maddelerle yapılan işlemler sonucu atık suya zehirli arilamin gruplarının karıştığı da görülmüştür. Ayrıca bazı reaktif boyar maddeler (örneğin: turkuaz, parlak yeşil, mavi) moleküler yapılarında taşıdıkları bakır elementinden dolayı suda yaşayan canlılar için toksik etki oluşturabilirler. Bu boyar maddelerle yapılan işlemler sırasında boyar maddelerin kumaşa iyi tutunmasını

sağlamak amacıyla boyama banyosuna yüksek miktarda eklenen tuz da kirliliğe neden olan etkenler arasındadır [11].

Tekstil endüstrisinde renk gideriminde kullanılan arıtım yöntemleri

Tekstil atık sularında renk gideriminde birçok fiziksel, kimyasal ve biyolojik proseslerkullanılmaktadır. Genel olarak biyolojik yöntemler, fiziksel ve kimyasal yöntemlere göre daha ekonomik ve çevre dostu olması bakımından avantajlıdır [1].
Tekstil atık sularından renk gideriminde kullanılan arıtım teknolojilerini gösteren diyagram Şekil 2.1'de verilmiştir.



Şekil 2.1. Boyar madde içeren atık suların arıtımında kullanılan prosesler diyagramı [12].

Çizelge 2.2. Atık sudan rengi gidermek için uygulanan mevcut arıtma proseslerinin karşılaştırılması [12].

Proses	Avantaj	Dezavantaj
Biyolojik	• Düşük maliyet, • Direkt, dispers ve bazik boyaların aktif çamura yüksek oranda adsorplanma kapasitesi	• Boyaların genellikle zehirli ve biyolojik arıtıma dirençli olması, • Suda yüksek çözünürlüğe sahip asit ve reaktif boyar maddelerin çamura adsorpsiyonunun düşük olması.
Koagülasyon	• Uygun maliyet, • Sülfür, dispers ve vat boyalar için yüksek giderim verimi.	• pH'a bağlı giderim verimi, • Yüksek çamur üretimi, • Suda çözünürlüğü yüksek olan boyar maddeler için düşük giderim verimi, • Azo, asit, reaktif ve bazik boyar maddeler için düşük giderim verimi.
Aktif Karbon Adsorpsiyonu	Azo, reaktif, asit ve özellikle bazik boyar maddeler için yüksek giderim verimi	• pH'a bağlı giderim verimi, • Dispers, sülfür ve vat boyar maddeler için düşük giderim verimi, • Yüksek rejenerasyon maliyeti, • Adsorbant kaybı, • Bertaraf maliyeti.
İyon Değiştirme	• Kayıpsız adsorbant rejenerasyonu, • Boyar madde geri kazanım ihtimali.	• Boya-spesifik iyon değiştirme reçineleri, • Yüksek maliyetli rejenerasyon, • Büyük ölçekte yüksek maliyetli boya geri kazanımı.
Membran filtrasyonu	• Uygun membran seçimi ile tüm boyar maddeler için giderim, • Tuz kazanım/giderimi ile boya banyosu atıksuyunun geri kullanımı.	• Konsantre çamur üretimi, • Yüksek membran maliyeti.
Kimyasal Oksidasyon	Boyar maddede azo bağlarının etkili kırılması.	• Termodinamik ve kinetik kısıtlar, • Oksitleyicilere bağlı olarak ikincil kirletici üretimi, • Dispers boya giderilememesi, • Düşük mineralizasyon,

Çizelge 2.2. (devam) Atık sudan rengi gidermek için uygulanan mevcut arıtma proseslerinin karşılaştırılması [12].

		• Muhtemel aromatik amin oluşumu ve klorürlü ilave kirleticilerin oluşumu (ortamdaki NaOCl konsantrasyonuna bağlı olarak)
İleri Oksidasyon Prosesleri	• Seçici olmadan hemen hemen tüm organik maddeler ile reaksiyona girebilen ve çok reaktif olan serbest radikal oluşumu, • Renk gideriminde konvansiyonel oksitleyicilerden çok daha etkili, • Çamur oluşumunun olmaması (Fenton harici, ancak yüksek sıcaklıkta çalışıldığında Fenton tekniği ile de çamur oluşumu azalmaktadır)	• Toksik ara ürünlerin oluşma ihtimali, • Tam mineralizasyona ulaşamama ihtimali, • Ortamda bulunan radikal avcılarının (karbonat gibi) giderimi için pH'ya bağımlılık, • Maliyet.
Elektrokimyasal	• Çözünen/çözünmeyen boyar maddelerin etkili giderimi, • KOİ giderimi, • Ortamdaki tuz konsantrasyonundan etkilenmemesi.	• Çamur üretimi, • Elektrokoagulasyon sonucu ikincil kirletici (klorlu organikler ve ağır metallerden) oluşumu. Direkt anod oksidasyonunun endüstriyel uygulamasının gelişim gerekliliği, • Yüksek elektrik maliyeti, • Boyar maddeye bağlı verim.
Islak Hava Oksidasyonu	Özellikle yakma işlemi için çok seyreltik ve biyolojik arıtma için çok toksik ve/veya konsantre olan çözeltilere uygunluk.	• Tam minerilizasyona ulaşılamama, • Düşük molekül ağırlıklı bileşikler için uygunsuzluk, • Uygulanan basına ve sıcaklığa bağlı olarak yüksek yatırım ve işletme maliyeti.

Fiziksel yöntemler

Adsorpsiyon

Adsorpsiyon teknikleri konvansiyonel metodlar için fazla kararlı olan kirleticilerin giderimindeki verimlilikten dolayı son yıllarda ilgi görmektedir. Adsorpsiyon ekonomik açıdan makul bir yöntemdir ve yüksek kalitede ürün oluşumu sağlar. Adsorpsiyon prosesi, boya/sorbent etkileşimi, adsorbanın yüzey alanı, tanecik büyüklüğü, sıcaklık, pH ve temas süresi gibi pek çok fiziko-kimyasal faktörün etkisi altındadır [13].

Membran sistemleri

Bu yöntemle boyanın sürekli olarak arıtılması, konsantre edilmesi ve en önemlisi atıksudan ayrılması mümkün olmaktadır. Diğer yöntemlere göre en önemli üstünlüğü sistemin sıcaklığa, beklenmedik bir kimyasal çevreye ve mikrobiyal aktiviteye karşı dirençli olmasıdır. Ters osmoz membranları çoğu iyonik türler için %90'nın üzerinde verim gösterir.

Koagülasyon – Flokülasyon

Boyar madde içeren atık suların arıtımında veya ön arıtımında düşük maliyet sebebiyle koagülasyon uzun yıllardan beri uygulanmaktadır. Bununla birlikte çamur üretimine sebep olmaktadır ve bazı çözünebilir boyaların gideriminde etkili olamamaktadır. Suda çözünebilir boyaların koagülasyonla giderilmesi zordur. Ayrıca sentez teknolojilerinin gelişmesiyle, kompleks yapıda birçok boya sentezlenmekte ve bu durum doğru koagülan seçiminde sorun oluşturmaktadır. Koagülasyon/flokülasyon ile renk giderimi hedeflendiğinde, öncelikle arıtılması istenen renkli atık suyun özelliğine, kullanılan boyaların özelliğine göre bir seçimde bulunulmalıdır. Genellikle, boya konsantrasyonu ve boya çözünürlüğünün artmasıyla renk giderimi azalmaktadır. Koagülasyonun verimliliği, doğru koagülan seçimi ve uygun pH, koagülan dozu, karıştırma süresi gibi proses değişkenlerinin optimizasyonu ile artırılabilmektedir. Boya ile birlikte önemli miktarda AKM, çözünmüş maddeler, tuz ve metal içeren tekstil atık sularından, koagülasyonla etkili bir biçimde renk ve KOİ giderimi sağlanabilmektedir [1].

Kimyasal yöntemler

Ozonlama

Ozonlama ile dikkate değer boyutlarda renk giderimi sağlanabilmektedir. Boya banyosu çıkış sularının ozonlandıktan sonra tekrar kullanılabilmesi tesis için kimyasal madde ve su tasarrufu sağlamakta, atık su arıtma tesisinin yükü azalmaktadır. Ozonla oksidasyon, klorlu hidrokarbonların, fenollerin, pestisitlerin ve aromatik hidrokarbonların parçalanmasında da oldukça etkilidir. Boya içeren atık sulara uygulanan dozaj, toplam renge bağlıdır ve giderilecek KOİ bir kalıntı ya da çamur oluşumuna veya toksik ara ürünlerin oluşumuna neden olmaz. Bu yöntemin avantajlarından biri ozonun gaz durumunda uygulanabilir olması ve dolayısıyla diğer bazı yöntemlerin aksine atık çamur oluşmamasıdır. Yarı ömrünün kısa oluşu (tipik olarak 20 dakika) ozonlamanın en büyük dezavantajıdır. Alkali şartlarda ozonun bozunması hız kazandığı için atık suyun pH'ı dikkatle izlenmelidir. Ozonlama yönteminin diğer bir dezavantajı kısa yarı ömrüne bağlı olarak ozonlamanın sürekli olması gerekliliği ve yüksek maliyettir. Öte yandan bir başka problem ise boyar maddelerin ozon tarafından parçalanmasıyla ortaya çıkan ürünlerin canlılar üzerinde olumsuz etkiler yaratmasıdır [13].

Kimyasal oksidasyon

Oksidasyon kimyasal yöntemler içinde en yaygın olarak kullanılan renk giderme yöntemidir. Bunun en büyük nedeni uygulanmasının basit oluşudur. Kimyasal oksidasyon sonucu boya molekülündeki aromatik halka kırılarak atık sudaki boyar madde giderilir. Bu yöntemde klor, klordioksit ve hidrojen peroksit kimyasalları kullanılmaktadır. Klor ile yapılan renk gideriminde sodyum hipoklorit kullanılmaktadır. Bu yöntemle renk giderimi %100 sağlanamamaktadır. Yanı sıra ortamda oluşan bazı klorlu bileşiklerin alıcı su ortamlarında zararlı bir takım etkileri vardır.

Kimyasal indirgeme

Kimyasal indirgeme, tekstil endüstrisi atık sularının renginin gideriminde genellikle ön arıtımda kullanılır. Yöntemde yaygın olarak kullanılan kimyasallar: sodyum hiposülfit, sodyum borhidrit, sodyum formaldehit sülfooksalat ve kalay klorür.

Elektrokimyasal yöntemler

Boya gideriminde etkili bir şekilde kullanılabilirliği açısından yöntem bazı önemli avantajlara sahiptir. Kimyasal madde tüketimi çok azdır veya yoktur ve çamur oluşumu sözkonusu değildir. Oldukça etkili ve ekonomik bir boya giderimi sağlar, renk gideriminde ve dirençli kirleticilerin parçalanmasında yüksek verim gösterir. Organik bileşiklerin elektrokimyasal yöntemlerle arıtımında söz konusu bileşikler anot üzerinde su ve karbondioksite okside olmaktadır. Yöntemin en büyük dezavantajı tehlikeli bileşiklerin oluşma olasılığıdır. Literatürde tekstil atık sularının elektrokimyasal arıtımı sürecinde oluşan kloroorganik bileşik miktarlarının oldukça yüksek olduğu tespit edilmiştir. Yüksek akım hızlarının renk gideriminde doğrudan bir azalmaya neden olması diğer bir dezavantajdır. Kullanılan elektrik maliyeti diğer yöntemlerdeki kimyasal madde giderleriyle kıyaslanabilir niteliktedir.

Biyolojik yöntemler

Biyodegradasyon

Lakkaz, mangan peroksidaz, lignin peroksidaz gibi enzimleri içeren bazı beyaz çürükçül mantarların (*Phanerochaete chrysosporium, Tramates versicolor* vb.) havalı ortamda tekstil boyar maddelerinin yüksek verimde biyolojik bozunmaya uğramalarına sebep olduğu bilinir. Aerobik parçalanmaya oldukça dirençli olan boyar maddelerin anaerobik koşullarda bazı bakteriler tarafından biyolojik parçalanmasıyla ilgili çalışmalar da mevcuttur. Ancak parçalanma ürünü olan aminlerin toksik etkileri sebebiyle arıtımın tam olarak sağlanamaması söz konusudur [14].

Biyobirikim

Mikroorganizmaların (genellikle mayalar), tekstil endüstrisi atık sularında yer alan ve klasik yöntemlerle arıtılamayan boyar maddeler gibi kirleticileri hücre yapısına alarak biriktirme (bioakümülasyon) yeteneğinden yararlanması temeline dayanan bir yöntemdir. Arıtım, çoğunlukla yapay besin ortamlarında gerçekleştirilir [15, 16].

Biyosorpsiyon

Biyosorpsiyon canlı veya ölü biyolojik materyallerin sulu çözeltilerden çeşitli kirlilik parametrelerinin (genellikle renk ve ağır metal) giderilmesi amacıyla kullanılan bir yöntemdir. Biyosorpsiyon prosesinde kirletici, canlı veya ölü hücre yüzeyi üzerinde tutunur, biriktirilir veya hücre içinde akümüle edilir. Bu biyolojik materyaller; mantarlar, bakteriler, algler vb. canlılardır. Bu canlıların genellikle ölü biyokütleleri boyar madde içeren atık suların renginin giderilmesinde kullanılabilmektedir [1].

2.3. Boyar Maddeler

Boyar maddeler genellikle iki ana bileşenden oluşan küçük moleküllerdir: rengi veren kromofor ve boyayı ipliğe bağlayan fonksiyonel grup. Literatürde kimyasal yapısına göre veya uygulandığı ipliğin tipine göre sınıflandırılmış yüzlerce çeşit boya mevcuttur. Boyanın iplik üzerine adsorbe olması tekstil ipliğine ve boyanın tipine bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Adsorbsiyonun derecesi zaman, sıcaklık, pH ve yardımcı kimyasallar gibi çeşitli faktörlerin de etkisi altındadır [13].

2.3.1. Tekstil boyar maddeleri

Tekstil endüstrileri, çok büyük miktarlarda su ve kimyasal tüketmektedirler. Gerek boyamada gerekse diğer işlemlerde kullanılan organik ve inorganik formdaki bileşiklerin çeşitliliğine bağlı olarak, ortaya çıkan atıksuların özellikleri de farklı olmaktadır. Alıcı sulara verilen renkli atıksular su ortamındaki ışık geçirgenliğini azaltır ve fotosentetik aktiviteyi olumsuz yönde etkiler. Ayrıca boyar maddelerin bazı sucul organizmalarda birikmesi toksik ve kanserojenik ürünlerin meydana gelme riskini de beraberinde getirmektedir. Bu bağlamda boyar madde içeren tekstil endüstrisi atık sularının renk giderim prosesleri ekolojik açıdan önem kazanmaktadır. Ancak kompleks kimyasal yapılarına ve sentetik kökenlerine bağlı olarak, boyar maddelerin giderilmesi oldukça zor bir işlemdir. Tekstil endüstrisinde boyama işlemi kumaşa renk vermek için yapılır. Boyalı atık suların karakterizasyonu, boyaların kimyasal yapısındaki farklılıklardan ve boyama prosesinin değişim göstermesinden dolayı oldukça zordur [13].

2.3.2. Boyar maddelerin sınıflandırılması

Boyar maddelerin sınıflandırılması çeşitlilik göstermektedir. Sınıflandırma kriteri olarak çözünürlük, boyama özellikleri, uygulama yerleri, kimyasal yapı gibi özellikler esas alınmaktadır. Boyama özelliklerine göre sınıflandırma aşağıda verilmiştir:

- Anyonik boyar maddeler: suda kolaylıkla çözünür ve çözündüklerinde suya negatif yüklü iyon verirler. Alt grupları;

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

- Katyonik boyar maddeler: suda kolaylıkla çözünür ve çözündüklerinde suya pozitif yüklü iyon verirler.

- Uygulama öncesi kimyasal işlem gerektiren boyar maddeler: suda çözünmez, uygun işlemlerle ipliğe bağlanacak hale getirilirler. Alt grupları;

  1. Küp Boyar maddeleri
  2. Kükürt Boyar maddeleri

- Özel renklendirici boyar maddeler: kendilerine özgü boyama mekanizmaları vardır.

2.3.3. Reaktif boyar maddeler

Reaktif boyar maddeler, uygun koşullar altında lif ile kimyasal reaksiyona girerek boyar madde-lif arasında kovalent bağ kurma özelliğine sahip tek boyar madde sınıfı olarak tanımlanır. Günümüzde reaktif boyar maddeler pamuklu mamullerin boyanmasında yeterli haslığa sahip olan ve yaygın kullanılan boyar madde çeşididir. Bu boyar maddeler; haslıkları, çok yönlü kullanım olanakları, parlak canlı renkleri ile pamuklu sektöründe önemli bir yere sahiptir.

Reaktif boyar maddelerin kimyasal yapısı

Reaktif boyarmaddeler, tekstil elyafı ile bir kovalent bağ oluşturmak üzere reaksiyon veren boyarmaddelerdir. Yapılarında bulunan reaktif grup, selüloz, yün, ipek, poliamid gibi elyaf türleri ile reaksiyon verebildiğinden bu elyaf sınıfları için boyarmadde olarak kullanılabilir. Bir reaktif boyarmaddenin karakteristik yapısı şematik olarak aşağıdaki gibi gösterilebilir:

Bu gösterimde;

S (suda çözünebilen grup) :Selüloz ve protein elyafı boyayabilen reaktif boyarmaddelerde 1-4 adet sulfonik asit grubu bulunur.

C (moleküle renk veren grup): Reaktif boyarmaddenin molekülünde, renk verici grup olarak kimyasal sınıflamada görülen her sınıfa rastlamak mümkündür.

B (köprü bağları): Moleküldeki renkli grup ile reaktif grubu birbirine bağlayan –NH-, -CO- ve -SO_2- gibi gruplardır.

R (reaktif grup): Elyaftaki fonksiyonel grup ile kovalent bağ oluşturan gruptur. Reaktif grup ile reaksiyon verebilecek olan fonksiyonel gruplar, selülozda hidroksil, yün ve ipekte ise amino, karboksil, hidroksil ve tiyoalkol gruplarıdır.

Reaktif boyaların sınıflandırılması

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

Reaktiflik yüksek olduğu için sıcaklığı yükseltmeden ve alkali ilavesini arttırmadan elyaf ile çok kolay reaksiyona girerler. Bu tip boyar maddelerde 50-60°C gibi düşük ortam sıcaklıklarında boyama işlemi gerçekleştirilir.

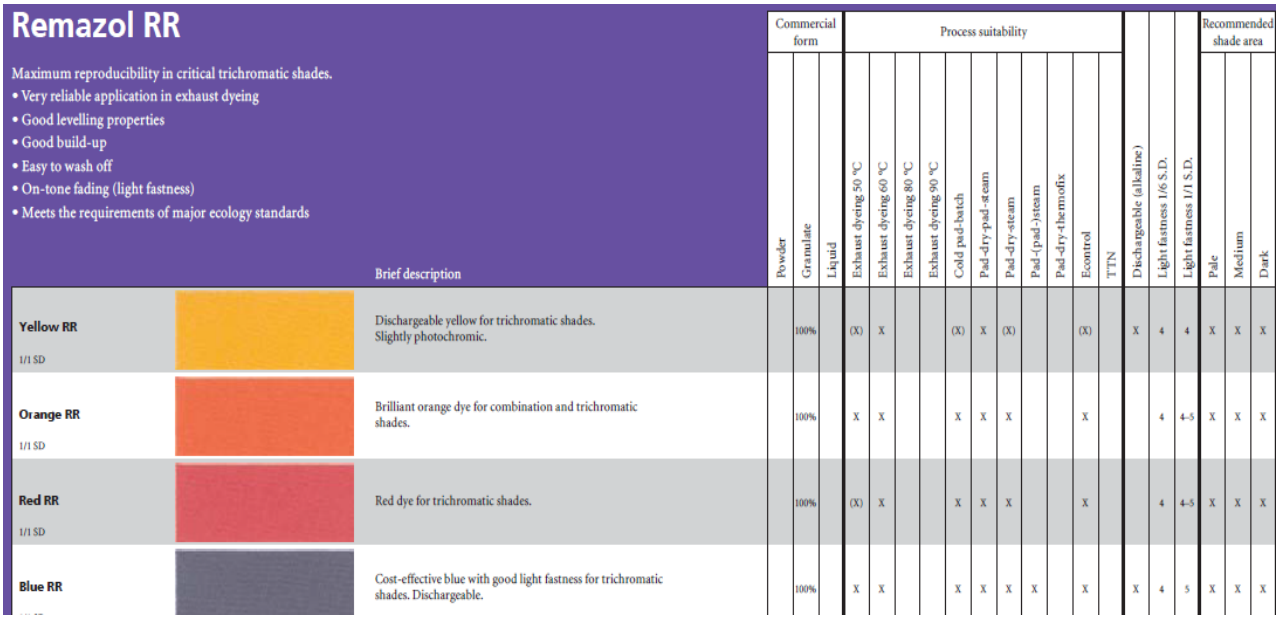
Düşük reaktifliğe sahip reaktif boyar maddeler ise monoklortriazin ve trikloroprimidin grubu içerir. Bu tip boyar maddelerde yüksek ortam sıcaklıklarında (80-85°C) boyama işlemi gerçekleştirilir. En büyük avantajları hidroliz tehlikesinin az olması ve daha iyi nüfuz etmeleridir. Yüksek reaktifliğe sahip reaktif boyar maddeler ile, düşük reaktifliğe sahip boyar maddelere oranla daha hızlı boyama sağlanır ve bu boyaların kimyasal madde ve enerji tüketimi daha azdır [10].

Remazol Blue boyasının özellikleri

Bir reaktif boyarmaddenin yapısı, suda çözünebilen grup, moleküle renk veren grup, reaktif grup ve bu iki grubu birleştiren köprü gruplarından oluşur. Reaktif grup boyama tekniğinden sorumlu olan gruptur. Boyaların reaksiyon yeteneği ve hızını bu gruplar belirler. Reaktif tekstil boyalarında en fazla kullanılanı Remazol tekstil boyaları olarak piyasada bulunan DYSTAR firması tarafında üretilen boyalardır (Şekil 2.2). Bu boyalar; kovalent bağ, parlak renk tonları, yüksek düzeyde renk kalıcılığı, boyama prosesininbasitliği, selülozik veya lifli maddelerin boyanmasında çok yaygın bir şekilde kullanımı gibi özelliklere sahiptir. Remazol Blue RR boyası,

- Tonlama tekrarlanabilirliği yüksek,
- Yayılma özelliği iyi,
- Işık haslığı (rengin, ışığın ultraviyole etkisi karşısında uğrayacağı zararın derecesi) düşük bir reaktif boyadır.

CAS Number: 90341-71-2



Remazol RR

Maximum reproducibility in critical trichromatic shades.
- Very reliable application in exhaust dyeing
- Good levelling properties
- Good build-up
- Easy to wash off
- On-tone fading (light fastness)
- Meets the requirements of major ecology standards

	Brief description	Commercial form			Process suitability												Recommended shade area		
		Powder	Granulate	Liquid	Exhaust dyeing 50 °C	Exhaust dyeing 60 °C	Exhaust dyeing 80 °C	Exhaust dyeing 90 °C	Cold pad-batch	Pad-dry-pad-steam	Pad-dry-steam	Pad-(pad-)steam	Pad-dry-thermofix	Econtrol	TTN	Dischargeable (alkaline)	Light fastness 1/6 S.D.	Light fastness 1/1 S.D.	Pale	Medium	Dark
Yellow RR 1/1 SD	Dischargeable yellow for trichromatic shades. Slightly photochromic.		100%		(X)	X			(X)	X	(X)			(X)		X	4	4	X	X	X
Orange RR 1/1 SD	Brilliant orange dye for combination and trichromatic shades.		100%		X	X			X	X	X			X			4	4–5	X	X	X
Red RR 1/1 SD	Red dye for trichromatic shades.		100%		(X)	X			X	X	X			X			4	4–5	X	X	X
Blue RR	Cost-effective blue with good light fastness for trichromatic shades. Dischargeable.		100%		X	X			X	X	X	X		X		X	4	5	X	X	X

Şekil 2.2. Remazol Blue RR boyasının katalogta yer alan özellikleri

2.4. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, akışkan fazda bulunan moleküllerin bir katı yüzeyine tranferi ile gerçekleşen ayırma prosesidir. Moleküllerin yüzeyine transfer olduğu maddeye adsorbent, yüzeye transfer olup birikim gösteren maddeye adsorbat denir. Adsorpsiyon temel olarak fiziksel, kimyasal ve iyonik olarak üçe ayrılır:

Fiziksel adsorpsiyonda, adsorbat ve adsorbent molekülleri arasında olan Van der Waals kuvvetleri etkin durumdadır. İki molekül arasında elektron transferi gerçekleşmez. Fiziksel adsorpsiyon tersinir olmasından dolayı desorpsiyon mümkündür. Fiziksel adsorpsiyon çok tabakalı olabilmekle beraber adsorbat molekülleri tüm adsorbent yüzeyinde hareketli durumda olabilmektedir. Fiziksel adsorpsiyon işleminin gerçekleşmesi için ortama dışardan herhangi bir enerji verilme gereksinimi yoktur.

Kimyasal adsorpsiyonda adsorbent ve adsorbat arasında elektron alışverişi söz konusudur. Adsorbent ile adsorbat birbirlerine daha kuvvetli kimyasal bağlar ile bağlıdır. Bu durum kimyasal ortamı gerektiği gibi değiştirmedikçe desorpsiyona imkan vermez. Adorbat, adsorbent yüzeyinde tek noktada kimyasal olarak bağlıdır. Kimyasal adsorpsiyonun gerçekleşebilmesi için ortama dışardan ilave enerji vermek gerekir [2].

İyonik adsorpsiyonda iyonlar elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile yüzeydeki yüklü bölgelere tutunur. Burada adsorplayan ile adsorplananın iyonik güçleri önemlidir. İyonlar eş yüklü ise daha küçük olan öncelikli olarak yüzeye tutunur.
Çoğu adsorpsiyon olayında yukarıda sayılan üç adsorpsiyon çeşidi birlikte veya ardı ardına görülür [10].

Adsorplananın moleküler yapısı ve çözünürlüğü adsorpsiyon mekanizmasını etkileyen önemli faktörler arasında yer almaktadır. Örneğin, suda çözünebilen hidrofilik boyaların karbon üzerine zayıf adsorpsiyonunun nedeni boyanın polar yapısına karşılık karbonun apolar olmasıdır. Bunlara ek olarak adsorpsiyonla renk giderimi; boya/sorbent etkileşimi, sorbent yüzey alanı, partikül büyüklüğü, sıcaklık, pH ve temas süresi gibi birçok fizikokimyasal faktörlere bağlıdır. Genellikle düşük moleküler ağırlıklı asit ve reaktif boyaların adsorpsiyonunun düşük, yüksek moleküler ağırlıklı bazik ve direkt boyaların adsorpsiyonunun yüksek, hidrofobik özellikli reaktif boyaların ise adsorpsiyonunun orta-yüksek derecede olduğu belirlenmiştir [1].

2.4.1. Adsorbent

Adsorbent, atık su arıtımında en yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biri olan adsorpsiyon işleminde alıcı olarak kullanılan maddedir. Adsorpsiyon işleminde yaygın olarak kullanılan adsorbentler aktif karbon, silikajel, aktif alümina, çeşitli zeolitler, doğal ve etkileştirilmiş killerdir. Adsorbent seçiminde en önemli özelliklerin başında adsorbentin yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olması gelmektedir. Adsorbentlerin bu özellikleri reaktör tasarımları ve tesis maliyetlerinin belirlenmesinde göz önüne alınır. Yüzey alanını arttırmak adsorbent kapasitesinin artmasına sebep olur [10].

2.5. Biyosorpsiyon

Kimyasal maddelerin mikrobiyal kütle tarafından adsorpsiyonu veya kütlede birikimi biyosorpsiyon olarak ifade edilmektedir. Ölü bakteriler, maya ve mantarlar boyar madde içeren atık suların renginin giderilmesinde kullanılabilmektedir. Tekstil boyalarının kimyası geniş bir yelpazede değişiklik gösterdiği için mikroorganizmalarla olan etkileşimler boyanın kimyasına ve mikrobiyal kütlenin spesifik kimyasına dayanmaktadır. Bu nedenle kullanılan mikroorganizmanın cinsine ve boyaya bağlı olarak farklı bağlanma

hızları ve kapasiteleri söz konusudur. Boyar madde içeren atık su çok toksik olduğunda biyosorpsiyon avantajlı olmaktadır [13].

Biyosorpsiyonda adsorbent olarak kullanılan malzemeye biyosorbent denir. Biyosorpsiyon canlı ya da ölü biyosorbentlerle olabilir [10].

2.5.1. Biyosorpsiyonu etkileyen faktörler

Biyosorpsiyon hız ve kapasitesi adsorpsiyonu etkileyen tüm parametrelerden etkilenir. Biyosorpsiyon hızının ve kapasitesinin bağlı olduğu parametreler şunlardır:

- Biyosorbentin özellikleri; biyosorbentin türü, hazırlanma şekli, miktarı, yüzey alanı, yüzeyinde içerdiği fonksiyonel gruplar
- Kirleticinin fiziksel ve kimyasal özellikleri; çözünürlük, derişim, molekül ya da iyon yapısı, molekül ya da iyon büyüklüğü, içerdiği fonksiyonel gruplar
- Biyosorpsiyon ortamının özellikleri; pH, sıcaklık, ortamda bulunan diğer anyon ve katyon derişimleri, ortamın iyonik gücü [10].

2.5.2. Biyosorpsiyonun avantajları

Biyosorpsiyonun en önemli avantajları atık sulardaki kimyasal boya konsantrasyonlarını çok düşük seviyelere indirgemedeki etkinliği ve işlemde bol miktarda kolayca üretilebilen, ekonomik biyosorbent materyallerinin kullanılmasıdır. Ayrıca bu yöntemle çok seyreltik sulardan dahi kirleticiler etkili bir şekilde giderilebilmektedir.

Biyosorpsiyon yönteminin yerinde uygulanabilen bir yöntem olması, çok özel tasarımlar ve endüstriyel işlemler gerektirmemesi ve birçok sistemle ekonomik bir şekilde birleştirilebilmesi diğer avantajlarıdır.

Biyosorpsiyonun diğer arıtma yöntemlerine göre önemli avantajları:

• Düşük maliyetli olması,
• Yüksek verimle çalışması,
• Kimyasal ve/veya biyolojik çamurun azaltılması,

• İlave besin ihtiyacının olmaması,
• Biyosorbentin yeniden kullanılabilmesi,
• Biyosorbentin geri kazanım ihtimalidir [10].

2.5.3. Biyosorpsiyon mekanizmaları

Mikroorganizmaların kompleks yapısı hücre tarafından tutulan boya için pek çok yol sağlar. Biyosorpsiyon mekanizmaları bu yüzden farklılık gösterir. Bu mekanizmalar kriterlere ayrılabilir:

Hücre mekanizmasına göre biyosorpsiyon mekanizması ikiye ayrılır;

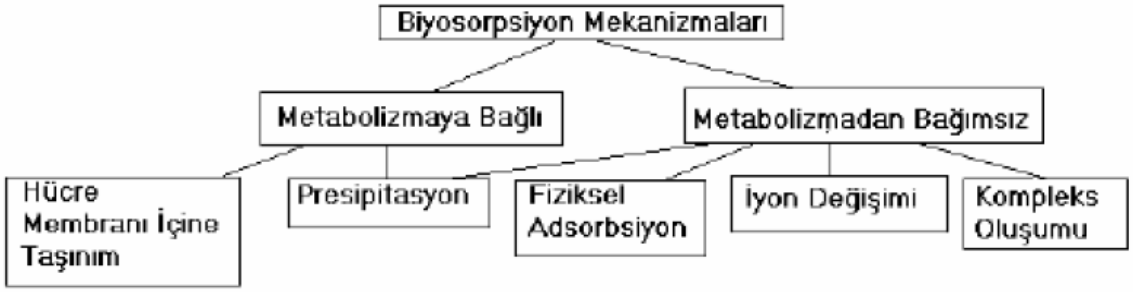
1. Metabolizmaya bağlı
2. Metabolizmadan bağımsız

Çözeltiden uzaklaştırılan boyanın bulunduğu yere göre biyosorpsiyon üçe ayrılır;

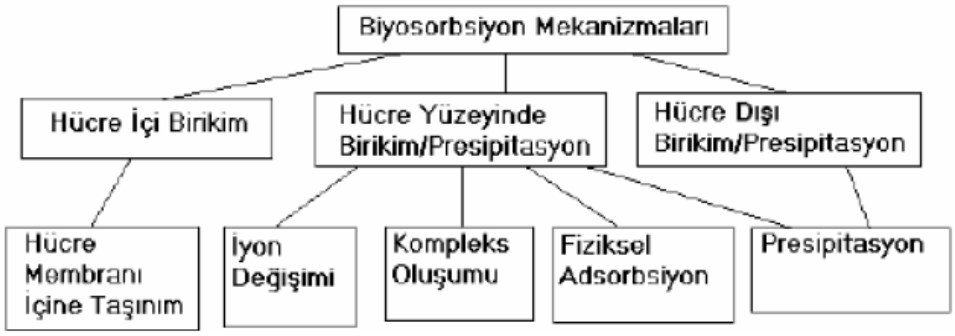
1. Hücre dışı birikim/çökme
2. Hücre yüzeyinde sorpsiyon/çökme
3. Hücre içi birikim

Biyosorpsiyon mekanizmaları, hücre metabolizmasına bağlı olup olmadıklarına ve boyanın giderileceği yere göre Şekil 2.3.'te gösterilmiştir [17].

(a)



(b)



Şekil 2.3. Biyosorpsiyon mekanizmaları (a) Hücre metabolizmasına bağlı olup olmadıklarına göre (b) Boyanın giderileceği yere göre

2.5.4. Biyosorbentler

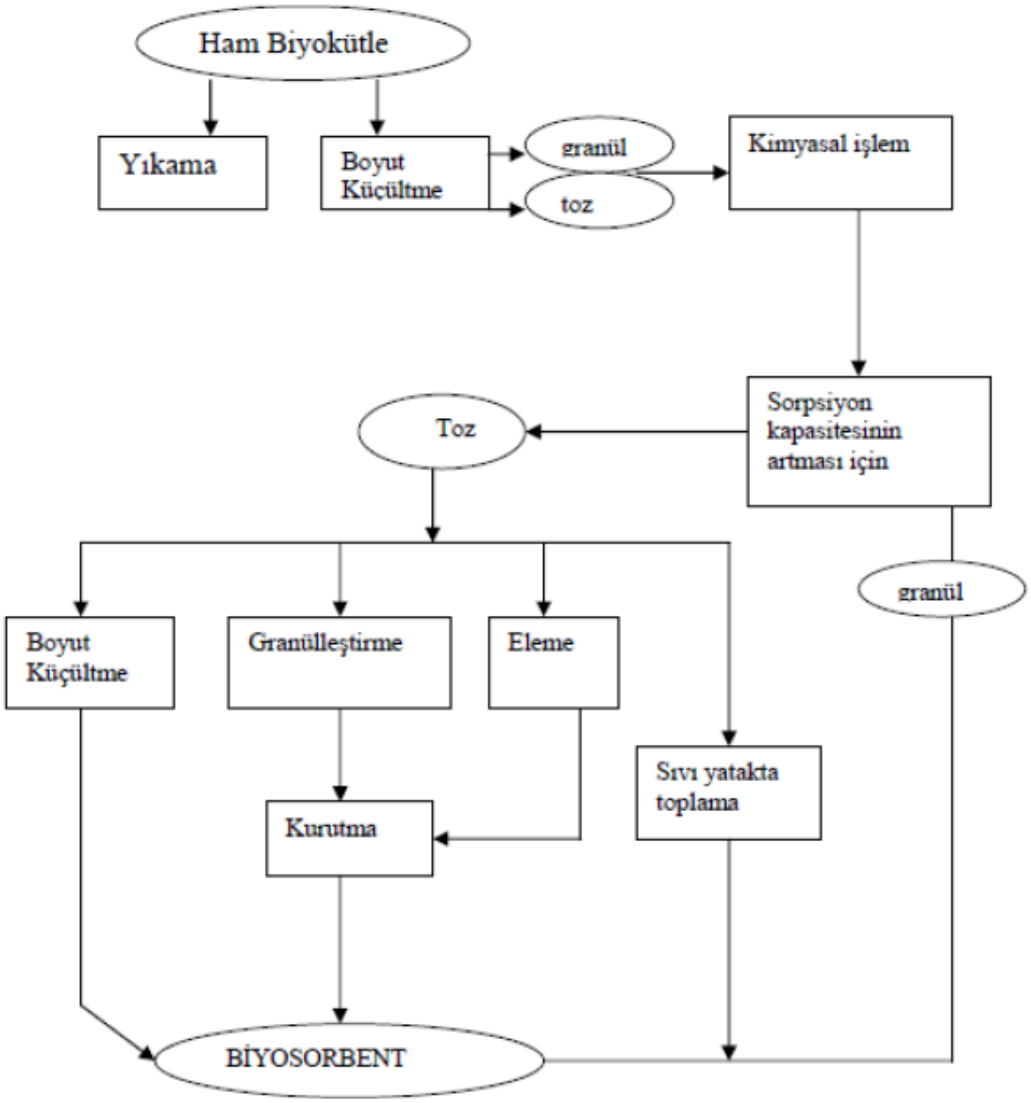
Adsorpsiyon işleminde adsorbent olarak kullanılan biyolojik kökenli malzemelere biyosorbent denir. Bu malzemelerin başında mikroorganizmalar, mikrobiyal kökenli malzemeler (aljinat, kitin-kitosan) ve tarımsal atıklar gelir. Bu malzemelerin biyosorbent olarak kullanılması için bir takım ön işlemler gerekebilmektedir.

Tarımsal atık biyosorbentler

Tarımsal atıklar, bitkisel ve hayvansal ürün elde edilmesi ve işlenmesi sonucunda oluşan artıklardır. Tarımsal atıklar; bitkisel, hayvansal ve tarımsal ürünlerin işlenmesi sonucu oluşan atıklar olmak üzere üç temel gruba ayrılır ve başta adsorpsiyon olmak üzere bir çok alanda kullanılırlar.

Mikrobiyal biyosorbentler

Çeşitli fermantasyon atığı mikroorganizmalar, aktif çamur sistemlerinden çıkan atık aktif çamur, denizlerden toplanan alglerin, çeşitli ağır metal ve boyar maddelerin gideriminde ucuz ve yüksek kapasiteli adsorbentler olarak kullanımı giderek artmaktadır.
Alg, fungi, ya da bakteri gibi doğada fazlaca bulunan biyokütlelerin asit ve/veya baz çözeltisi ile yıkanarak öldürülmesi, daha sonra kurutulup öğütülmesiyle biyosorbentler elde edilir. Bu işlemin basamakları Şekil 2.4'te gösterilmiştir [18].



Şekil 2.4. Biyokütlelerin biyosorbentlere dönüştürülmesinde aşamalar

2.6. Boyar Maddelerin Biyosorpsiyonunda Kullanılan Mikroorganizmalar

Canlılar alemi genel olarak üç temel grupta incelenebilir:

i. Protista: Bu gruptaki canlılar iki sınıfa ayrılabilir.

a.Prokaryotlar: En ilkel tek hücreli canlılardır. Başlıca örnekleri bakteriler, virüsler, bakteriyofajlar ve mavi-yeşil alglerdir.

b.Ökaryotlar: Prokaryotlardan daha gelişmişlerdir. Hücre yapılarında farklılıklar bulunur. Mantarlar (şapkalı mantarlar, küfler ve mayalar), tek hücreli hayvanlar (protozoalar) ve su yosunları (algler) bu gruba girer.

ii. Bitkiler

iii. Hayvanlar [19] .

Mantarlar (Fungus)

Mantarlar çok hücreli ökaryot, klorofilsiz organizmalardır. Bu canlı çeşidi kendi besininin sentezleyemez. Boyutları ve biçimleri değişim gösterir, eşeyli ve eşeysiz üreyebilirler. Eşeysiz üreme daha yaygındır. Mantarlar genellikle tatlı sularda ve toprakta, nadir olarak denizlerde yaşarlar. Karanlık ve nemli yerlerde iyi gelişir, organik maddelerce zengin olan her yerde bulunabilirler. Fungi aleminde en önemli mikroorganizmalar mayalar ve küfler olarak bilinmektedir.

Mayalar

Mayalar, fungilerin en önemli alt gruplarındandır. Bu canlı çeşidi toprakta özellikle de şeker ve karbonhidrat bakımından zengin olan besin maddelerinde bulunur. Mayalar güneş enerjisini kullanmazlar. Sporla ya da tomurcuklanma ile ürerler. Toprak, hava ve hayvanların sindirim sistemleri ortamlarında yaşarlar.
Mayalar alkollü içeceklerin üretilmesinde tek endüstriyel organizmadır. Yanı sıra teknik alkol ve gliserol üretiminde de kullanılırlar. Mayalardan elde edilen bazı endüstriyel ürünler Çizelge 2.3.'te verilmiştir [10].

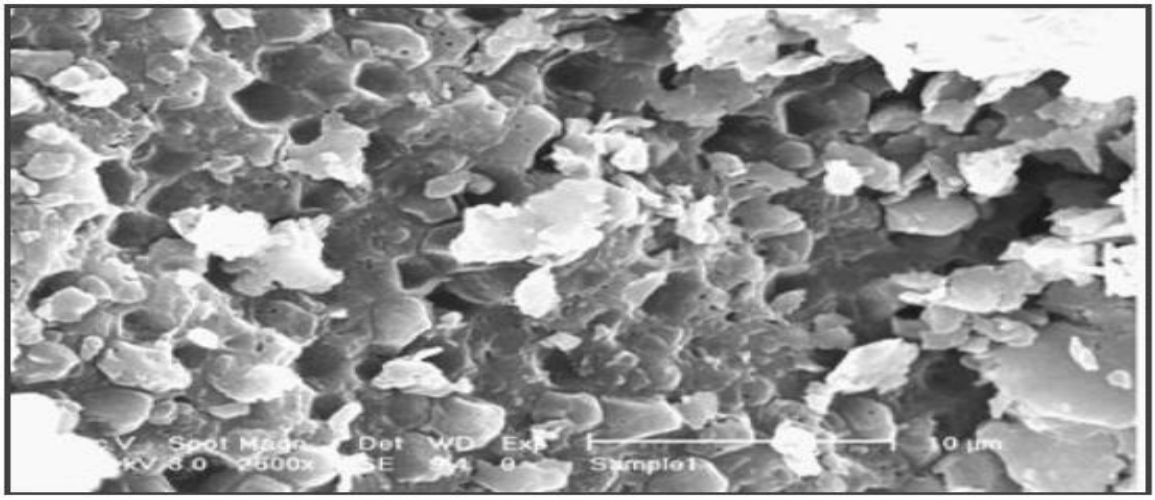
Çizelge 2.3. Mayalar ve mayalardan elde edilen ürünler

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

Saccharomyces cerevisiae

Maya türlerinden biri olan *S.cerevisiae*, tomurcuklanır, yuvarlak biçimli ve hücre çapı 5-10 µm'dir. Eski çağlardan beri bira, şarap ve ekmek yapımında kullanılır. Ayrıca ökaryotik mikroorganizmalar arasında en fazla çalışılan canlılardandır.

Bu maya çeşidi eşeysiz olarak ürer. Eşeysiz üreme basit bir hücre bölünmesi şeklinde veya bir ana hücreden tomurcuk hücrelerin kopması ile gerçekleşir. Mayaların gelişebilmesi ve çoğalabilmesi için su, karbon ve azot maddeleri, madensel maddeler ve vitaminler gereklidir. Mayalar gerekli karbonlu gıda maddelerini ortamda bulunan şeker kaynağından sağlar. *S. cerevisiae* mayası Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüsü Şekil 2.5'te verilmiştir [20].

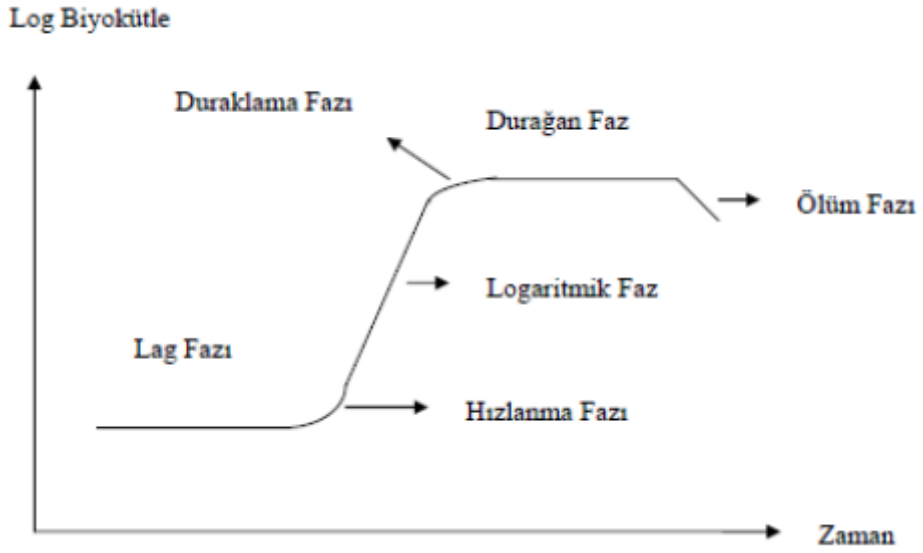


Şekil 2.5. *S. cerevisiae* mayası Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüsü

2.6.1. Mikroorganizmaların yaşam evreleri

Sabit ve uygun pH, sıcaklık ve basınç gibi koşullar altında besi ortamında bulunan mikroorganizmalar çeşitli evrelerle gelişip ürerler. Mikroorganizma üreme hızı; dx / dt = μx olarak tanımlanmaktadır.

Mikroorganizmaların yaşam evreleri altı evredir. Bunlar: gecikme, hızlanma, logaritmik, duraklama, durağan ve ölüm evreleridir. Bu evreler Şekil 2.6'da verilmiştir.



Şekil 2.6. Mikroorganizmaların yaşam evreleri

Gecikme (Lag) fazı

Mikroorganizmaların kültür ortamına uyum sağlayıp çoğalmaya başlamaları belli bir zaman alır. Bu esnada mikroorganizma sayısında neredeyse hiçbir artış görülmez. İşte bu süreye mikroorganizma için gecikme evresi (lag faz) denir. Bu evre yeni ortama uyum, onarım, besinlerin hidrolizi, aktarım ve özütlenmesi, enzim sentezi için gerekli bir fazdır. Evrenin biyoteknolojik tasarımlarda kısa olması istenir. Mikrobiyal teknolojide bu sürenin kısaltılması ekonomik açıdan önemlidir. Bu amaçla aşı mikroorganizmaların biyolojik reaktörlerin koşullarına uygun bir biçimde hazırlanması gerekir. Ayrıca mikroorganizmaların bu evrenin büyük bir kısmını laboratuvar kültürlerinde geçirmeleri ve kültür genişletme işlemleri ile mikroorganizmaların reaktör koşullarına uyumu sağlanmalıdır. Gecikme evresinin reaktör dışında geçirilmesi fermentasyon sırasında en

önemli sorunlardan biri olan sterilizasyon açısından da önemlidir. Sterilizasyon oldukça güç ve pahalı bir işlem olduğundan fermentasyon süresi ne kadar kısa olursa, kirlenme o denli az olacak ve sterilizasyon işlemi için fazla enerji ve emek harcanmayacaktır.

Fermentörde bu evrenin kısaltılabilmesi için aşı kültüründen daha fazla miktarda mikroorganizma alınması gerekir. Lag fazında üreme olmadığı için; $\mu=0$; $dx / dt = 0$' dır .

Hızlanma fazı

Gelişme evresinden sonra mikroorganizma sayısında yavaş yavaş artışın başladığı safhaya "hızlanma evresi" denir.

Logaritmik faz

Hızlanma safhasında artmaya başlayan mikroorganizma sayısı belirli bir düzeye ulaşınca logaritmik evreye ulaşılır. Logaritmik evrede mikroorganizmaların eksponansiyel olarak artması sebebiyle kesikli kültürleme yönteminde ortamdaki besinler zamanla azalır. Ortamda inhibisyon etkisi yaratabilecek ürünler oluşabileceğinden mikroorganizmaların ideal ve en yüksek derişimine erişilemez. Sürekli kültürlemede, ortama devamlı olarak taze besin eklendiği ve oluşan ürünler de ortamdan uzaklaştırıldığı için ideal logaritmik evreye ulaşılabilir. Logaritmik evrede biyokütle artış hızı (dx/dt), mikroorganizma derişimi (x) ile orantılıdır. Buna göre logaritmik üreme hızı: $dx / dt = \mu x$ bağıntısı ile gösterilir. Bu şekilde birinci dereceden bir reaksiyon eşitliği oluşturur. Bu eşitlikte $\mu=1/x\ (dx / dt)$ spesifik üreme hızı olup, üstteki eşitlikte görüldüğü gibi, birim derişimdeki biyokütle fraksiyonel artış hızını verir. Birim ($saat^{-1}$) dir. Bu eşitliğin; $t = 0$ için $x = x_0$ ve $t = t$ için $x = x$ sınır koşullarında integrali alındığında;

$$\int_{x_0}^{x_e} \frac{dx}{dt} = \mu \int_{t_0}^{t_e} dt$$

$$\ln x = \ln x_0 + \mu$$

$$x = x_0 e^{\mu}$$

eşitliği elde edilir.
En son eşitlik ordinatı kesme noktası x_0, eğim ise μ'yü veren bir doğru denklemidir. Logaritmik fazda biyokütlede artış gerçekleşir.

Duraklama fazı

Logaritmik fazda hızlı bir artış gösteren mikroorganizmalarda yavaş yavaş yaşlanma ve ölüm olaylarının belirginleşmeye başlamasından dolayı çoğalma yavaşlar ve üreme hızında azalma görülür. Bu nedenle bu evreye duraklama fazı denir.

Sabit faz

Duraklama fazının ardından kesikli kültürleme işleminde sabit faz gözlenir. Kesikli kültürde besin maddelerindeki azalma, inhibisyon etkisi olan ürünlerin artışı gibi nedenler ile mikroorganizmaların bazıları üremeye devam ederken, bazıları ise ölür bazıları da üremeden yaşamlarını devam ettirir. Bu üç faktör birbirini mikroorganizma miktarında zamana göre net artış veya azalma görülmeyecek şekilde dengelemektedir. Bu evrede mikroorganizmalar, depo maddelerinden ve proteinlerinden yararlanabildiği sürece yaşamlarını sürdürürler. Substrat azalması ve ürün inhibisyonu sınırlayıcı etki yaratır.

$dx / dt = 0$

$\ln(x/x_0) = \text{Sabit}$

Durağan fazda genellikle $x = x_{max}$ ‘tır.

Ölüm fazı

Mikroorganizma yaşam kinetiğinin son aşaması olan bu evrede mikroorganizmaların ölüm hızları arttığından zamanla derişimlerinde azalma gözlenir. Bu evreye ölüm fazı denir. Bu fazda mikroorganizmaların ortama salgıladıkları enzimler nedeniyle hücre zarlarında hidroliz ve parçalanma olayları belirgin hale gelir. Ölüm hızı;

$-dx / dt = \mu_d x_{max}$

2.7. Deney Sisteminin Matematiksel olarak Tanımlanması

Bu çalışma kapsamında; giriş ve çıkışı olmayan, sabit sıcaklık ve karıştırma hızında çalışan kapalı kesikli bir sistemde deneyler yürütülerek, adsorpsiyon/biyosorpsiyon dengesi ve kinetiği incelenmiştir. Elde edilen veriler aşağıda ifade edilen eşitliklerde kullanılarak verim, kapasite vb. değerler belirlenmiştir.

Biyosorbent kapasitesini değerlendirmek için adsorpsiyon izotermi geliştirmek bilinen en uygun yöntemdir. Adsorpsiyon izotermleri, adsorbent ile adsorplanan madde arasındaki ilişkiyi gösteren ampirik ifadelerdir. Genel olarak, adsorbe olan madde miktarı, adsorbent derişiminin kompleks bir fonksiyonudur. Adsorpsiyon izotermi, bilinen miktardaki adsorbent ile farklı derişimlerde adsorplanan maddeyi içeren çözeltileri dengeye ulaştırarak elde edilir. Adsorpsiyon izotermleri; yüzey özelliklerini, adsorbentin benzerliklerini ve değişik iyonlar için biyokütle biyosorptif kapasitesini karşılaştıran belirli sabitlerle karakterize edilirler [10].

2.7.1. Langmuir izotermi

Langmuir izoterm modeli, homojen bir adsorpsiyon üzerinde elde edilen tek tabakalı adsorpsiyonu ifade eder. Langmuir modeli varsayımları:

- Bu model adsorpsiyon enerjisinin sabit olduğunu ve biyokütle üzerinde tutulan maddenin moleküllerinin yer değiştirmediğini kabul eder. Biyokütleyi tek tabaka olarak düşünüp, doygunluğa ermesiyle maksimum biyosorpsiyonun gerçekleşeceğini kabul eder.
- Adsorbentin yüzeyinde alıcı noktaların bulunduğunu ve bu noktaların enerji açısından benzer olduğunu, bu sayede adsorpsiyon enerjisinin sabit olduğunu ve biyokütleyi üzerinde tutan maddenin moleküllerinin yer değiştirmediğini kabul eder.
- Adsorbe edilen moleküller arasında sonradan oluşan herhangi bir etkileşim olmadığını varsayar.

Langmuir modeli Eş. 2.1 ile ifade edilir:

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

Langmuir modelinin doğrusallaştırılması ile Eş. 2.2 elde edilir:

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

Langmuir sabiti b, eğrinin y eksenini kesim noktasından, q_s eğimden hesaplanabilir [10].

2.7.2. Freundlich izotermi

Freundlich adsorpsiyon eşitliği bir çok adsorpsiyon verisini tanımlayan ampirik bir eşitliktir. Adsorplanan madde miktarı ile denge derişimi ilişkisini gösteren Freundlich izotermi genellikle sıvı çözeltilerden adsorpsiyon için kullanılsa da gazların adsorpsiyonu için de kullanılmaktadır.

Freundlich izotermi adsorpsiyon ısısının yüzey örtüsü ile logaritmik olarak azaldığını kabul eder. Bu izotermi veren eşitlikler Eş. 2.3 ile ifade edilir:

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

Freundlich izoterm denkleminde eşitliğin her iki tarafının logaritması alınarak doğrusal hale getirilirse:

$$lnq_e = lnK_f + \frac{1}{n}\ln C_e \quad (2.4)$$

olur.

2.7.3. Temkin izotermi

Temkin izotermi adsorbe olan maddeler (adsorbatlar) arasındaki etkileşimleri göz önüne alır. Bu izoterm modeli tabaka içindeki tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısı dikkate alınarak geliştirilmiştir. Temkin izotermini ifade eden eşitlik:

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

Burada B;

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

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

Bu eşitlik kullanılarak q_e değerlerine karşılık $\ln C_e$ değerleri ile oluşturulan grafikte doğrunun eğimi B değerini, doğrunun y eksenini kesim noktası da $B*\ln A_T$ değerlerini vermektedir [10].

2.7.4. Adsorpsiyon kinetiği

Kinetik, kimyasal reaksiyonların oluşumunun ne kadar hızlı gerçekleştiğini ve reaksiyon hızını etkileyen faktörlerin durumunu açıklamaktadır [10]. Potansiyel hız kontrol basamaklarını ve biyosorpsiyon mekanizmasını araştırmak üzere farklı kinetik modeller kullanılmaktadır. Kinetik modeller üç başlık altında açıklanabilir:

- Yalancı birinci dereceden (pseudo – first order) kinetik model
- Yalancı ikinci dereceden (pseudo – second order) kinetik model
- Partikül içi (intraparticle) difüzyon modeli

Biyosorpsiyon mekanizmasının incelenebilmesi amacıyla kimyasal sorpsiyonun ve partikül içi difüzyonun hız sabitlerinin belirlenmesi gerekir. Bu amaçla, üç model için de eşitlikler geliştirilmiştir.

Yalancı birinci dereceden kinetik model:

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

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

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

İfadesi elde edilir.

Yalancı ikinci dereceden kinetik model:

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

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

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

ifadesi elde edilir. Eş. 2.11 düzenlenerek doğrusal hale getirilirse;

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

Partikül içi difüzyon modeli:

$$q_t = k_i t^{0,5} \quad (2.13)$$

Başlangıç sorpsiyon hızı;

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

eşitliği ile hesaplanabilir [10].

3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Aksu ve Dönmez yaptıkları çalışmada, sulu çözeltilerde Remazol Blue aktif boyası için farklı kuru mayaların (*Saccharomyces cerevisiae, Schizosaccharomyces pombe, Kluyveromyces marxianus, Candida sp., C. tropicalis, C. lipolytica, C. utilis, C. quilliermendii and C. membranaefaciens*) biyosorpsiyon kapasiteleri ve hızlarını, başlangıç ortam pH'sını ve başlangıç boya konsantrasyonlarını parametre olarak kullanarak laboratuvar şartlarında karşılaştırmışlardır. Tüm maya çeşitleri için optimum başlangıç pH'sı 2 olarak belirlenmiştir. Tüm maya çeşitleri 100mg/L başlangıç boya konsantrasyonunda yüksek boya biyosorpsiyonu göstermiştir. Boyanın adsorpsiyon verimi tüm mayalar artan bir eğilim gösterirken, biyokütlelerin denge biyosorpsiyon kapasiteleri başlangıç boya konsantrasyonu ile yükselmiştir (*Candida sp. C. Lipolytica* ve *C. Tropicalis* için 400 mg/L'ye kadar; *C. quilliermendii* ve *C. Utilis* için 300 mg/L'ye kadar; *S. cerevisiae, S. pombe, K. marxianus* ve *C. Membranaefaciens* için 200 mg/L'ye kadar). Dokuz maya türü arasında *C. Lipolytica* (q_0 = 250 mg/g) en yüksek kapasiteyi göstermiştir. *C. Membranaefaciens* hariç tüm Candida maya türleri için Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon modellerinin ikiside boya biyosorpsiyonuna uygun bulunmuştur. Sonuçlar her maya-boya sisteminin yalancı ikinci dereceden kinetik modele uygun olduğunu göstermiştir [21].

Aksu yaptığı çalışmada şeker tortusu ortamında üretilen *S.cerevisiae* mikroorganizmasının üreme ve reaktif boya ve biyolojik birikim özelliklerini kesikli sistem içinde boya, başlangıç pH'sı ve başlangıç boya konsantrasyonu parametreleri için araştırmıştır. Çalışmada üç diazo reaktif boya (Remazol Blue, Remazol Black B ve Remazol Red RB) kullanılmıştır. Biyobirikim için optimum pH 3 olarak belirlenmiştir. *S.cerevisiae* için en yüksek biyobirikim kapasitesi Remazol Black B için 88,5 mg/g, Remazol Blue için 84,6 mg/g ve Remazol Red RB için 48,8 mg/g olarak belirlenmiştir. Nispeten düşük boya konsantrasyonlarında daha yüksek biyobirikim yüzdeleri gözlenmiştir. Genelde boya konsantrasyonundaki artış maya oluşumunu engellemiş, gecikme periyoduna neden olmuştur. Çalışılan tüm konsantrasyonlarda ve tüm boyalar arasında mikroorganizmanın Remazol Black biyobirikimi daha yüksektir [22].

Farah, El-Gendy ve Farahat bu çalışmada Astrazone Blue basic boyası çözeltisi için adsorbent olarak *Saccharomyces cerevisiae* (Baker'in mayası) kullanmışlardır. Adsorpsiyon prosesinde etkisi araştırılan faktörler: boya konsantrasyonu, temas süresi, sıcaklık ve pH'tır. Denge konsantrasyonu ve adsorpsiyon kapasitesi üç farklı adsorpsiyon modeli ile belirlenmiştir: Langmuir, Freundlich and Temkin izotermleri. Artan sıcaklık ve pH, adsorbentin birim ağırlığına daha yüksek boya yüklemesi sonucunu vermiştir. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar Langmuir izoterm modeli ile Freundlich ve Temkin izoterm modellerinden daha iyi tanımlamaktadır. Boya-maya sisteminin hesaplanan adsorpsiyon ısısı, biyosorpsiyon prosesinin kimyasal sorpsiyon tarafından oluşturulduğunu ve endotermik bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. En yüksek adsorpsiyon kapasitesi (30^0C ve pH 7'de) kuru biyokütle için 70 mg/g, ticari taneli aktif karbon için de 18,5 mg/g olarak hesaplanmıştır. Kuru biyokütle mayası Astrazone Blue çözeltisi için iyi bir sorbent olarak belirlenmiştir [23].

Pratibha, Malar, Rajapriya, Balapoornima ve Ponnusami yaptıkları çalışmada Methylene Blue (MB) boyasının biyosorpsiyonunu iki farklı (otoklav muamele görmemiş maya (UTY) ve asitle muamele otoklava tabi tutulan maya (ATY) *Saccharomyces cerevisiae* örneği için araştırmışlardır. Proses değişkenlerinin etkisinin araştırılması için ve asitle muamele şartlarının optimizasyonu için "Central Composite" adı verilen bir dizayn 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). FTIR analizi, asit muamelesi öncesi ve sonrası için, mayanın hidrolizinden dolayı MB sorpsiyonunda artış göstermektedir [24].

Kumari ve Abraham çalışmalarında *Aspergillus niger, Aspergillus japonica, Rhizopus nigricans, Rhizopus arrhizus* ve *Saccharomyces cerevisiae* cansız biyokütlelerini tekstil boyalarının biyosorpsiyonu kullamışlardır. Bu çalışma için seçilen aniyonik reaktif boyalar C.I. Reactive Black 8, C.I. Reactive Brown 9, C.I. Reactive Green 19, C.I. Reactive Blue 38 ve C.I. Reactive Blue 3'tür. Deneyler 50, 100, 150 ve 200 mg/L başlangıç boya konsantrasyonlarında sürdürülmüştür. Yapılan deneylerde parametre olarak başlangıç boya

konsantrasyonu, biyosorbent yükleme dozu ve adsorpsiyon kinetiğinin pH üzerine etkileri çalışılmıştır. *S. cerevisiae* ve *R. Nigricans* biyosorbenterinin, 50 mg/L boya başlangıç konsantrasyonunda, 1 g % (w/v) biyokütle yüklemesinde ve 29±1^{0}C'de iyi biyosorbentler olduğu belirlenmiştir. *R. Nigricans*, boyayı 20^{0}C'de pH 6 ortam koşullarında 15 dakikada 90–96% oranında adsorblamıştır. Veriler deney sisteminin Langmuir ve Freundlich izotermlerine uyumlu olduğunu göstermektedir. Seçilen boyalar için maximum giderim kapasitesi (q_0) 112-204 mg/g biyokütle aralığındadır [25].

Safarikova ve arkadaşları yaptıkları çalışmada *Saccharomyces 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 adsorption 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 [26].

Bireller ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, bir alkol fermentasyonu atığı olarak *S.cerevisiae* mikroorganizmasının kimyasal ve fiziksel modifikasyondan sonra asidik boyaların giderilmesi (red 3:1 ve orange 13) için kullanımını araştırmışlardır. Biyosorpsiyon performansı 96.29% (muamelesiz biyokütle), 97.31% (hidrojen peroksit çözeltisi ile muameleli biyokütle) (red 3:1 için) ve 93.49% (muamelesiz biyokütle), 94.71% (dimetil sülfoksit ve fosforik asit çözeltisi ile muamele edilen biyokütle) (orange 13 için) olarak belirlenmiştir. Modifiye biyokütle uygulamalarında iyi sonuçlar elde edilmiştir. FTIR analizi, muamele öncesi ve sonrası mayanın hidrolizinden dolayı boya adsorpsiyonunun arttığını desteklemektedir. İki boya için de Langmiur ve Freundlich izotermlerinin uygun olduğu görülmüştür. Belirlenen optimumortam koşulları pH 2, 25 mg/l başlangıç konsantrasyonu, 25^{0}C'dir [27].

Korhan ve arkadaşları yaptıkları çalışmada *S.cerevisiae* biyokütlesi ile Remazol Navy Blue (RNB)'nun adsorpsiyon tekniği ile giderilmesi araştırmışlardır. Çalışmada incelenen parametreler; boyar madde konsantrasyonu, pH ve sıcaklıktır. Çalışma sonucunda Remazol Navy Blue (30.dk'da 96,16) boyar maddesinin 30 ºC'de en yüksek oranda giderildiği

görülmüştür. Çalışmada en uygun ortam pH'sı ve maksimum Remazol Navy Blue biyosorpsiyonunun pH 3'te % 96,56 (30.dk) olarak belirlendiği belirtilmektedir. Ayrıca çalışmada bir gram mayanın, 150 mg/L boyar madde içeren ortamda maksimum 73,42 mg/g RNB'yi adsorblayabildiği tespit edilmiştir [28].

Zuriaga-Agusti ve arkadaşları yaptıkları çalışmada atık suları yüksek organik konsantrasyonları ve renk kirlilikleri ile tanımlamaktadırlar. Aerobik bakteriler azo-bond reaktif boyaları indirgeyemediği için geleneksel yöntemler renkleri tamamen gideremezler. Fakat atık suların yeniden kullanımı için giderilmeleri gereklidir. Bu çalışmada nanofiltre (NF) membranlar ile ardışık kesikli reaktör (SBR) prosesi sistemlerinin hibrit modeli ile tekstil boyalarının yeniden kullanılır hale getirilmesi amaçlanmıştır. Amaç SBR'de renk giderim veriminin değerlendirilmesi ve SBR beslemesinde NF eklenmesinin sisteme etkisini araştırmaktır. Çalışmada SBR 20 saat devir içinde çalıştırılmış, sisteme Remazol Yellow RR, Remazol Blue RR ve Remazol Red RR reaktif boyalarını içeren karışım çözelti beslenmiştir. Her gün renk ve COD giderim etkileri belirlenmiştir. SBR beslemesi sadece tekstil sentetik atık su olduğunda renk giderim verimi 85-90% (Remazol Red ve Blue için), 70-75% (Remazol Yellow için) olarak belirlenmiştir. Ancak SBR beslemesi 50% sentetik atık su ve 50% NF enjeksiyon iken renk giderim verimi 10-15% olmuştur [29].

Waghmode ve arkadaşları yaptıkları çalışmada bir maya çeşidi olan Galactomyces geotrichum MTCC 1360 (%88 ADMI (American dye manufacturing institute) ile yapısal farklılıkları olan boya karışımlarını (Remazol Red, Golden Yellow HER, Rubine GFL, Scarlet RR, Methyl red, Brown 3 REL, Brilliant Blue) (70 mg/1) 24 saat boyunca, 30^0C'de ve pH 7'de, 120 rpm çalkalama şartlarında biyosorpsiyon yöntemi ile temizlemeye çalışmışlardır. Çalışmada karbon kaynağı olarak glikoz (0.5%) diğer kullanılan kaynaklardan daha etkili bulunmuştur. Metal tuzlu ortamda ($CaCl_2$, $ZnSO_4$, $FeCl_3$, $MgCl_2$, $CuSO_4$) (0,5 mM) kontrol ortamına göre daha az ADMI giderilmiştir. Ancak bu ortamda renk giderimi tamamen sağlanamamıştır. Tyrosinase, NADH-DCIP reductase ve renk giderimi sırasında lakkaz aktivitesinde indüksiyon varlığı bozulmadaki rolünü belirtmiştir. HPTLC (High performance thin layer chromatography) analizi boya karışımından farklı zaman aralıklarında tekli boyaların giderimini boyaların bozunmasında seçiciliğini göstererek ortaya çıkarmıştır. FTIR ve HPLC örnek analizleri decolorisasyondan önce ve sonra boyanın biyotransferini onaylamaktadır. COD (Chemical oxygen demand) (69%)

indirgemesi, TOC (Total organic carbon) (43%), ve phytotoxicity çalışmaları karışık boya molekül yapılarının basit oksitlenebilir ürünlere en az toksik etki ile dönüşümünü göstermiştir [30].

Witek-Krowiak ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada sulu çözeltilerden Cu (II) ve Cr (III) iyonlarının yer fıstığı kabuğu ile biyosorpsiyonu başlangıç pH'sı, başlangıç biyokütle konsantrasyonu ve sıcaklık parametreleri için araştırılmıştır. Optimum biyosorpsiyon şartları her metal için ayrı çalışılmıştır. Deneysel veriler iki denge izoterm modeli (Langmuir ve Freundlich) ve iki üç-parametre modeli (Redlich–Peterson ve Sips) ile analiz edilmiştir. Denge biyosorpsiyon izotermleri yer fıstığı kabuğunun Cu (II) ve Cr (III) iyonları için yüksek benzerlik ve biyosorpsiyon kapasitesi olduğunu, sırasıyla tek-tabaka biyosorpsiyon kapasitelerinin 1 g biyokütle için 25.39 mg Cu^{2+} ve 27.86 mg Cr^{3+} olduğunu göstermiştir. Deneyler sonucunda optimum şartların pH=5.0, biyokütle konsantrasyonunun 10 g/L, sıcaklığın 20°C ve temas süresinin 1 saat olduğu belirlenmiştir [31].

R.Gong ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada fıstık kabuğu tozunun sulu çözeltilerden üç aniyonik boya (Amaranth (Am), Sunset Yellow (SY) ve Fast Green FCF (FG) boyalarının giderimi kapasitesi araştırılmaktadır. Deneysel parametreler başlangıç pH'sı, boya konsantrasyonu, adsorbent miktarı, partikül boyutu, iyon kuvveti, temas süresi olarak çalışılmış ve optimum değerler belirlenmiştir. Üç boya için de optimum başlangıç pH 2 olarak belirlenmiştir. Biyosorpsiyon için veriler Langmuir ve Freundlich denge modelleri ile uyum sağlamıştır. Biyosorpsiyon prosesi yalancı birinci dereceden hız kinetiğine uymaktadır. Am, SY ve FG boyaları için sırasıyla biyosorpsiyon kapasitesi gram biyosorbent başına 14,9 mg, 13.99 mg ve 15.60 mg olarak belirlenmiştir. Çalışma sonuçları fıstık kabuğunun aniyonik boyaların atık sulardan gideriminde gelecek vaad eden, ekonomik bir biyosorbent adayı olduğunu göstermiştir [32].

Han ve arkadaşları tarafından yapılan bu çalışmada sulu çözeltilerinden Neutral Red (NR)'in yer fıstığı kabuğu ile 295 K'de adsorpsiyonu araştırılmıştır. Deneyler pH, biyosorbent dozu, temas süresi, başlangıç konsantrasyonu parametrelerinde yürütülmüştür. Denge adsorpsiyon verileri Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich ve Toth izoterm modelleri ile analiz edilmiştir. Sonuçlar Toth ve Langmuir modellerinin deneysel veriler için en iyi korelasyonu sağladığını göstermiştir. Deneyler sonunda belirlenen en iyi ortam pH'sı 5-7 arasında değişmektedir. NR'nin gideriminde yer fıstığı kabuğunun

adsorpsiyon kapasitesi Langmuir ile 295 K'de 37,5 mg/g olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon kinetiği yalancı birinci dereceden ve ikinci dereceden kinetik eşitlikleri ile açıklanmıştır. Sonuçlar sulu çözeltilerinden NR adsorpsiyonu için yer fıstığı kabuğunun uygun bir malzeme olduğunu göstermektedir [33].

Tanyıldızı yaptığı çalışmasında sulu çözelti içerisindeki Reactive Black 5 (RB5) boyasının yer fıstığı kabuğu ile adsorpsiyonu için Placket–Burman (PB) ve Central Composite Design (CCD) kullanmıştır. Çalışılan yedi faktörden (başlangıç boya konsantrasyonu, başlangıç ortam pH'sı, adsorbent miktarı, sıcaklık, partikül boyutu, sallama hızı ve temas süresi) dördü dışında PB modelinde boya adsorpsiyonunu etkilemiştir. Yer fıstığı kabuğu dozu ve başlangıç boya konsantrasyonu arasındaki etkileşim adsorpsiyon prosesinde dikkat çekici etkili olmuştur. RB5'in yer fıstığı kabuğu üzerinde denge adsorpsiyon verileri Langmuir ve Freundlich modelleri ile analiz edilmiştir. Tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi (q_m) 50'den 55,55 mg/g'a 20'den 60^0C'ye sıcaklık artışı ile artmıştır. Kinetik veriler yalancı birinci dereceden ve ikinci dereceden adsorpsiyon kinetik modelleri kullanılarak analiz edilmiştir. Bu modellere göre hız sabitleri farklı başlangıç boya konsantrasyonları için hesaplanmıştır. Deneysel veriler yalancı ikinci dereceden kinetik model ile tanımlanmıştır [34].

Sadaf ve arkadaşının yaptığı çalışmada yer fıstığı kabuğu biyokütlesinin biyosorpsiyon potansiyeli kesikli ve sürekli sistemlerde araştırılmıştır. Kesikli sistem deneylerinde doğal, asetik asit ile muamele edilmiş ve immobilize edilmiş biyokütle biyosorpsiyon kapasiteleri karşılaştırılmıştır. Farklı önemli proses parametreleri olan pH, temas süresi, biyosorbent dozu, başlangıç boya konsantrasyonu ve sıcaklık kesikli deneyler boyunca optimize edilmiştir. Maksimum Indosol Yellow BG boyası giderimi pH 2 ile 0.05 g/50 ml biyosorbent dozunda belirlenmiştir. Biyosorpsiyon prosesinin doğal olarak ekzotermik olarak gerçekleştiği belirlenmiştir. Maximum boya giderimi doğal, asetik asit ile muamele ve immobilize biyokütle için sırasıyla 73,05, 79,7 ve 50,9 mg/g olarak sağlanmıştır. Deneysel verilere farklı kinetik ve denge modeller uygulanmış, sistemin yalancı ikinci dereceden kinetik modele ve Langmuir adsorpsiyon izoterm modeline daha uyumlu olduğu tespit edilmiştir. Termodinamik çalışmalar biyosorpsiyon prosesinin uygulanabilirliğinin kontrolü için de yürütülmüştür. Sabit yatak çalışmaları optimize yatak yüksekliği, akış hızı ve boya konsantrasyonunda yürütülmüştür. Sürekli sistem deneylerinde maksimum boya giderimi 25,9 mg/g olarak belirlenmiştir. Thomas model ve Bed Depth Service Time

(BDST) modelleri sürekli sistem deneysel verilerine uygulanmıştır. Biyosorbent karakterizasyonu SEM ve FT-IR ile yapılmıştır. FT-IR analizi biyosorpsiyon prosesinde hidroksil, karbonil ve karboksil grupların varlığını göstermektedir. Bulgular yer fıstığı kabuğunun yüksek biyosorpsiyon kapasitesini ve atık sulardan boya gideriminde kullanımını desteklemektedir [35].

4. DENEYSEL ÇALIŞMA

Bu tez kapsamında yapılan deneysel çalışmalar Remazol Blue RR boyasının sulu çözeltilerden biyosorpsiyonu için kullanılacak biyosorbentlerden biri olan *S. cerevisiae* mayasının laboratuvar koşullarında üretimini, *S. cerevisiae* ve yer fıstığı kabuğu biyosorbentleri ile biyosorpsiyon için en yüksek yüzde giderim ve kapasite değerlerine ulaşılmasına uygun koşulların belirlenmesinde; pH, sıcaklık, başlangıç boya konsantrasyonu derişimi, biyokütle miktarı, biyosorbent partikül boyutu parametrelerinin incelenmesini; elde edilen veriler kullanılarak sistemin kinetik ve termodinamiğinin incelenmesini içermektedir.

4.1. Mikroorganizmanın Hazırlanması

4.1.1. Kullanılan mikroorganizma: *Saccharomyces cerevisiae*

Yapılan çalışmada, Refik Saydam Hıfzıhsıhha Merkezi'nden liyofiliz stok kültürü halinde alınan 251 TP (3-2) kod nolu *S.cerevisiae* mikroorganizması ölü halde biyosorbent olarak kullanılmıştır. Mayanın ölü halde kullanılmasının sebebi yüksek kirletici derişimlerinde aşırı kirletici birikiminin canlı hücre üzerinde toksik etki yaparak büyümeyi durdurabilmesi ve canlı hücrenin devamlı besin ilavesine ihtiyaç duymasıdır.

4.1.2. Eğik agar ortamının hazırlanması

Aşağıda eğik agar ortamının hazırlanışı sırası ve deneysel şartları ile verilmiştir:

- Hazırlanan 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. Eğik agar ortamını gösteren fotoğraf Ek-1'de verilmiştir.
- Katılaşan eğik agar ortamına sterilize edilmiş öze ile 2 - 6°C'de saklanmakta olan mikroorganizma ekilir. Bu ortamdaki mikroorganizma 30°C'de 48 saat süreyle üremesi

için bırakılır. Öze yardımıyla yapılan işlemi ve eğik agar üzerinde üremiş mikroorganizmayı gösteren fotoğraflar Ek-1'de yer almaktadır.

4.1.3. Ön aktifleştirme ve üreme ortamlarının hazırlanması

Önaktifleştirme işlemi mikroorganizma üreme ortamına aktarılmadan önce, ortam koşullarına uyum sağlayabilmesi amacıyla yapılmaktadır. Aşağıda ön aktifleştirme ortamlarının hazırlanışı sırası ve deney şartları ile verilmiştir:

- Ön aktifleştirme ortamı, litrede 5 g yeast ekstrakt, 20 g pepton, 20 g glikoz ve 5 g malt ekstrakt içerir.
- Bu içerikte hazırlanan ön aktifleştirme 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 aktifleştirme işlemi gerçekleştirilmiş olur.

Aşağıda ön aktifleştirme ortamlarının hazırlanışı sırası ve deney şartları ile verilmiştir:

- Üreme ortamı litrede 50 g glikoz, 12 g KH_2PO_4, 5g $(NH4)_2SO_4$, 1 g $MgSO_4.7H_2O$ ve 5 g yeast ekstrakt içerir.
- Bu içerikte hazırlanan üreme ortamının pH'ı 0,1 M H_2SO_4 çzeltisi 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 [36]. Bu nedenle, mikroorganizmaların üreme ortamında yaklaşık 24 saat süreyle üremeleri sağlanmıştır. *S. cerevisiae* mikroorganizması üreme eğrisi Ek-2'de verilmiştir.
- Bekleme süresi sonunda, üreme ortamı 6000 rpm'de 15 dakika boyunca santrifüj edilerek katı mikroorganizma sıvı fazdan ayrılır.

- Santrifüj tüpleri deionize su ile çalkalanarak mikroorganizma ayrılır ve sterilizatörde 121°C'de 30 dakika bekletilir.
- Bu karışımın sıvı kısmı filtre kağıdından süzdürülerek katı fazda mikroorganizma elde edilir ve mikroorganizma birkaç gün boyunca oda sıcaklığında kurutulur.
- Kuruyan mikroorganizma öğütücüde belirlenen boyutta öğütülür.

4.2. Yer Fıstığı Kabuğunun Hazırlanması

Yapılan çalışmada, bitki kaynaklı bir biyosorbent olarak tarımsal bir atık olan yer fıstığı kabuğu kullanılmıştır.

4.2.1. Öğütme

Belli bir miktar yer fıstığı kabuğu 425-180, 850, 1000 mikrometre partikülboyutlarında öğütücü ile öğütülür.

4.2.2. Yıkama, süzme ve kurutma

Öğütülmüş haldeki yer fıstığı kabuğu deiyonize su ile yıkanır ve filtre kağıdı yardımı ile süzülür. Daha sonra sabit tartıma gelene kadar 50°C'ye ayarlanmış fırında kurutulur.

4.3. Biyosorpsiyon Deneyleri

4.3.1. Boyanın analizi

Dalga boyu taraması

Remazol Blue RR 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. Remazol Blue RR boyasının maksimum absorbans değeri 620 nm dalga boyunda elde edilmiştir. Bu tespit sonrası UV cihazında yapılan tüm analizler 620 nm dalga boyunda gerçekleştirilmiştir.

Kalibrasyon eğrisinin çizilmesi

Yapılacak deneyler süresince UV cihazı ile çözeltilerin absorbans ölçümü alınacaktır. Absorbans değeri ile derişim arasındaki ilişkinin kurulabilmesi için de kalibrasyon eğrisi oluşturulması gerekmektedir. Bunun için belirli derişimlerde (5-50 ppm) çözeltiler hazırlanmış, bu derişimlerdeki absorbans değerleri okunmuştur. Bu değerler kullanılarak kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur. Böylece analizlerde okunan absorbans değerlerinden oluşturulan kalibrasyon eğrisi kullanılarak derişim değerlerine geçilebilmiştir.

4.3.2. Denge süresinin belirlenmesi

S. cerevisiae mikroorganizması ve yer fıstığı kabuğu ile biyosorpsiyonda çözeltideki Remazol Blue RR konsantrasyonunun sabit kaldığı süre belirlenerek dengeye gelme süresi tespit edilmiştir. Bu amaçla literatürdeki çalışmalardan yararlanılarak *S. cerevisiae* için dengeye gelme süresi belirleme deneyinin koşulları: pH 2, başlangıç boya konsantrasyonu 100 ppm, sıcaklık 25^0C, biyokütle miktarı 2 g/L, karıştırma hızı 140 rpm olarak; yer fıstığı kabuğu için ise pH 3, başlangıç boya konsantrasyonu 200 ppm, sıcaklık 25^0C, biyokütle miktarı 8 g/L, karıştırma hızı 140 rpm olarak belirlenip, deneyler sallamalı su banyosunda gerçekleştirilmiştir. Belirli zaman aralıklarında alınan numuneler UV cihazı ile analiz edilerek Remazol Blue RR konsantrasyonunun zamana karşı değişimi incelenmiştir.

4.3.3. *S.cerevisiae* ve yer fıstığı kabuğu biyokütleleri ile Remazol Blue RR'nin biyosorpsiyonu

Bu çalışmada, *S. cerevisiae* mikroorganizması ve yer fıstığı kabuğu ile Remazol Blue RR boyasının biyosorpsiyonuna etki eden bazı parametreler incelenmiştir. Biyosorpsiyon deneylerinde kullanılan boya çözeltileri Remazol Blue RR ve deiyonize su ile hazırlanmıştır. Çözeltilerin pH ayarlamaları, 0,1 M H_2SO_4 ile yapılmıştır. Deneyler sırasında pH ayarlaması için eklenen asidin hacmi ihmal edilmiştir. Bütün biyosorpsiyon deneyleri sallamalı su banyosunda 140 rpm hızda gerçekleştirilmiştir. Biyosorpsiyon deneyleri sırasında çözeltilerden belli zaman aralıkları ve farklı sürelerde (t_{maya}=0-150 dk, $t_{yer\ fıstığı}$=0-90 dk) örnekler alınarak analizler yapılmıştır.

4.3.4. *S.cerevisiae* ve yer fıstığı kabuğu biyokütleleri ile Remazol Blue RR'nin biyosorpsiyonuna bazı parametrelerin etkisi

Başlangıç Remazol Blue RR çözeltisi derişiminin biyosorpsiyona etkisi

Başlangıç boya çözeltisi derişiminin Remazol Blue RR biyosorpsiyonuna etkisi, iki biyosorbent çeşidi için de başlangıç boya çözeltisi derişimi 50–300 ppm aralığında değiştirilerek incelenmiştir. Bu deneylerde kullanılan ortam şartları, yapılan literatür araştırmasından yola çıkılarak 25 °C ortam sıcaklığı, pH 2,0 ve *S.cerevisiae* derişimi 2 g/L ve yer fıstığı kabuğu derişimi 8 g/L olarak seçilmiştir.

Biyokütle derişiminin Remazol Blue RR biyosorpsiyonuna etkisi

S.cerevisiae derişiminin Remazol Blue RR biyosorpsiyonuna etkisini incelemek üzere 50, 100, 150 ve 200 ppm çözeltiler hazırlanarak her bir çözelti konsantrasyonunda 0,5, 1,0, 1,5 g/L biyokütle derişimleri denenerek bu biyosorbent çeşidi için iki parametrenin etkisi bir arada incelenmiştir. Bu deneylerde de literatür araştırması sonucunda belirlenen değerler olan pH 2,0 ve sıcaklık 25 °C ile devam edilmiştir.

Yer fıstığı kabuğu derişiminin Remazol Blue RR biyosorpsiyonuna etkisini incelemek için, 100 ppm çözelti konsantrasyonunda 1, 2, 8, 16, 32 g/L biyokütle derişimleri denenmiştir. Bu deneylerde de pH 2,0, 850 mikrometre biyosorbent boyutu ve 25°C sıcaklık koşulları ile devam edilmiştir.

pH'ın Remazol Blue RR biyosorpsiyonuna etkisi

pH'ın *S.cerevisiae* ve yer fıstığı kabuğu ile Remazol Blue RR biyosorpsiyonu üzerine etkisini incelemek için pH 2,0; 3,0; 4,0 değerleri denenmiştir. Bu değerler yapılan literatür araştırmalarında düşük pH'larda yüksek boya tutunumları elde edildiği gözlemlendiğinden tercih edilmiştir. pH ayarlamaları 1,0 M ve 0,1 M H_2SO_4 ile yapılmıştır.
S.cerevisiae mikroorganizmasının biyosorbent olarak kullanıldığı deneylerde biyokütle derişimi olarak 1,5 g/L, başlangıç boya çözeltisi derişimi 200 ppm ve sıcaklık 25 °C'dir. Yer fıstığı kabuğunun biyosorbent olarak kullanıldığı deneylerde ise biyokütle olarak derişimi 8 g/L, başlangıç boya çözeltisi derişimi 100 ppm ve sıcaklık 25 °C'dir.

Sıcaklığın Remazol Blue RR biyosorpsiyonuna etkisi

Sıcaklığın biyosorpsiyona etkisini incelemek için, *S.cerevisiae* mikroorganizmasının biyosorbent olarak kullanıldığı biyosorpsiyon deneyleri 25, 35, 45 ve 55°C'de gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerde ortam koşulları pH 2,0, başlangıç boya çözeltisi derişimi 200 ppm ve biyokütle derişimi 0,5 g/L olarak alınmıştır.
Sıcaklığın biyosorpsiyona etkisini incelemek için, yer fıstığı kabuğunun biyosorbent olarak kullanıldığı biyosorpsiyon deneyleri 18, 25, 35 ve 45°C'de gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerde ise ortam koşulları pH 3,0, başlangıç boya çözeltisi derişimi 200 ppm ve biyokütle derişimi 8 g/L olarak alınmıştır.

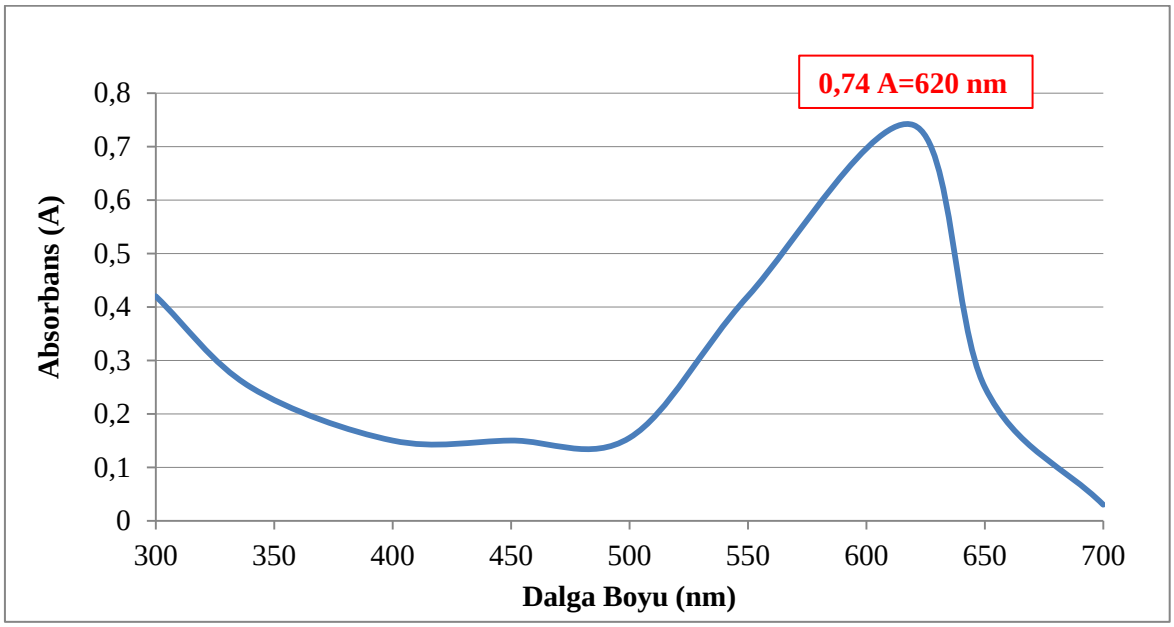
Yer fıstığı kabuğu partikül boyutunun Remazol Blue RR biyosorpsiyonuna etkisi

Yer fıstığı kabuğu partikül boyutunun biyosorpsiyona etkisini incelemek için 100 ppm'lik üç adet başlangıç çözeltisi hazırlanarak, her bir çözeltide 8 g/L biyokütle konsantrasyonunda 425-180, 850, 1000 mikrometre partikül boyutunda yer fıstığı kabuğu denenmiştir. Bu deneylerde pH 2,0 ve sıcaklık 25°C'dir.

5. DENEYSEL BULGULAR VE DEĞERLENDİRME

5.1. Dalga Boyunun Belirlenmesi

Çalışma süresince tüm UV analizlerinin yapılacağı sabit değer olan maksimum absorbans değerini veren dalga boyunun belirlenmesi amaçlanmaktadır. Remazol Blue RR reaktif boyasının maksimum absorbans değerini veren dalga boyu PG Instruments Ltd. T 80+ UV/VIS Spektrometresi ile belirlenmiştir. UV cihazı ile spektrum taramasında farklı dalga boylarına tekabül eden absorbans değerleri okunmuştur. Şekil 5.2'den de görüldüğü gibi Remazol Blue RR boyasının maksimum absorbans değerini veren dalga boyu 620 nm olarak belirlenmiştir. Bu grafiğin oluşturulmasında kullanılan veriler Ek-3'te verilmiştir. Bu tespit sonrası UV cihazında yapılan tüm analizler 620 nm dalga boyunda gerçekleştirilmiştir.

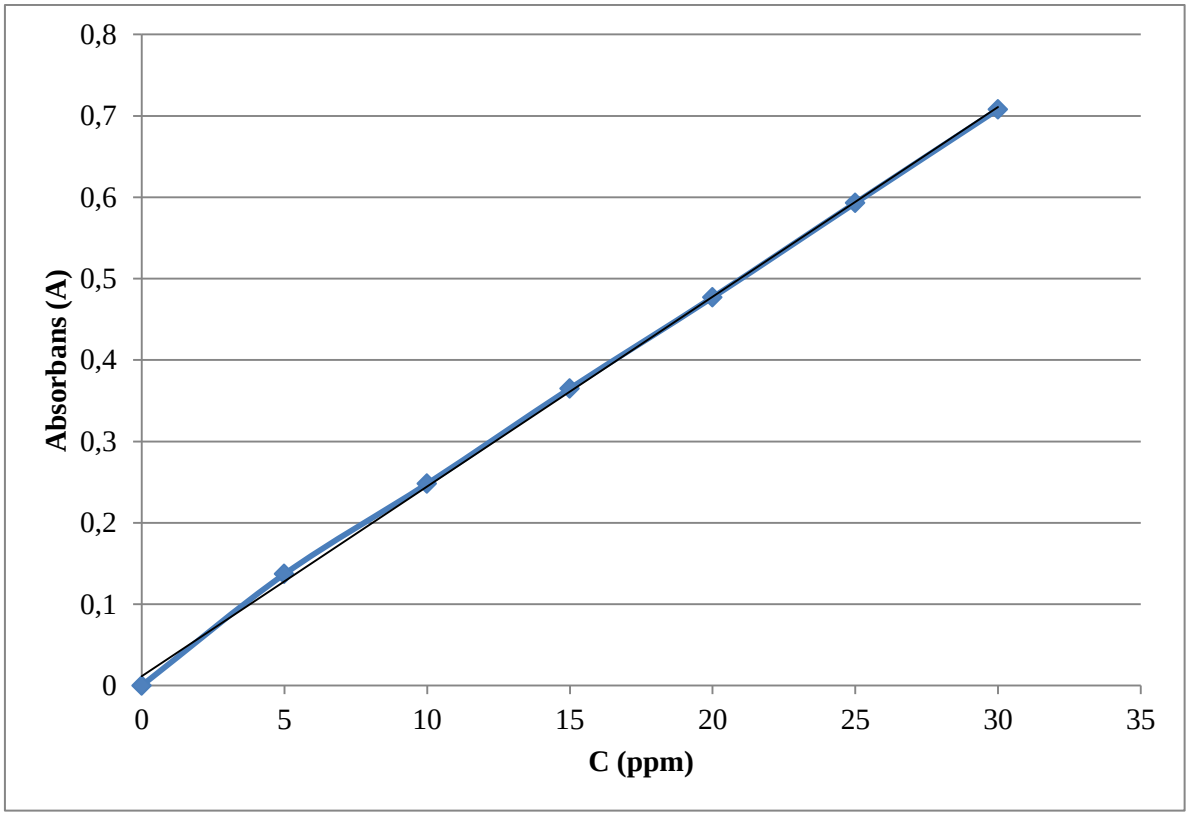


Şekil 5.1. Remazol Blue RR için spektrum taraması

5.2. Remazol Blue RR için Kalibrasyon Grafiği

Çalışma süresince biyosorpsiyon deneylerinde Remazol Blue RR iyonu derişimleri PG Instruments Ltd. T 80+ UV/VIS Spektrometresinde yapılan absorbans ölçümleri aracılığıyla belirlenmiştir. Derişimlerin belirlenebilmesi için elde edilen absorbans değerleri ile ilişkilendirilebilmesi gerekmektedir. Bu amaçla 5, 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). Bu grafiği ifade eden denklem aracılığı ile absorbans değerinden derişime geçilebilmektedir. Bu grafiği oluşturmak için kullanılan veriler Ek-4'te yer almaktadır.



Şekil 5.2. Remazol Blue RR kalibrasyon grafiği

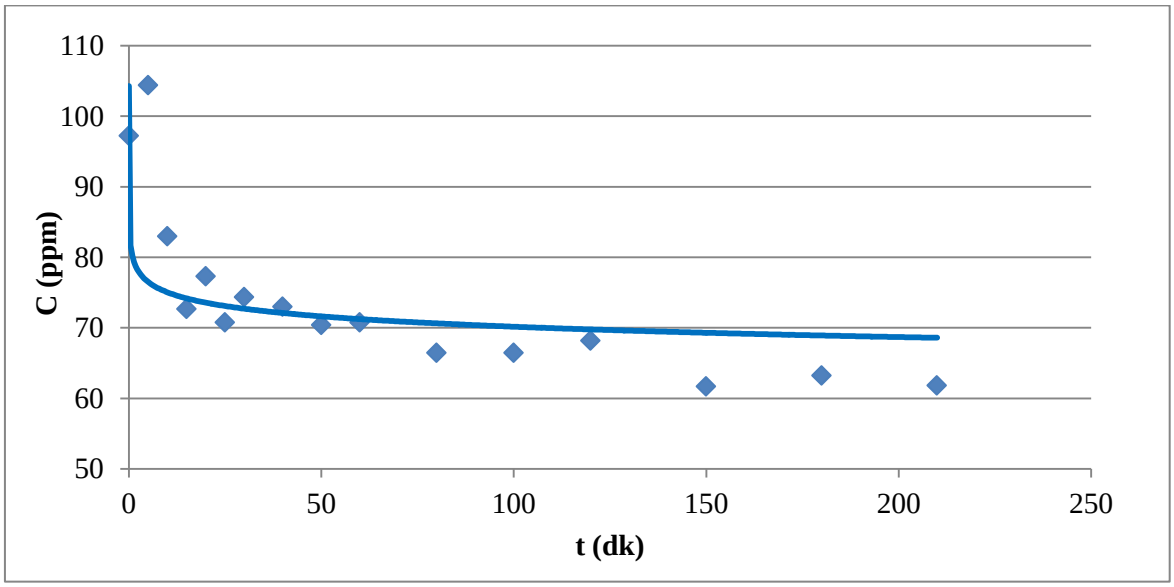
5.3. Biyosorbent Olarak *S. cerevisiae*'nın Kullanıldığı Biyosorpsiyon Deneyleri

5.3.1. Remazol Blue RR biyosorpsiyonunun dengeye gelme süresinin belirlenmesi

Bu çalışmada öncelikle, yapılacak deneylerin süresinin belirlenmesi amacıyla Remazol Blue RR'nin *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyonunun dengeye gelme süresi belirlenmiştir.

Dengeye gelme süresi deneyinin yapılabilmesi için kullanılan uygun ortam koşulları literatür araştırmalarından yola çıkılarak belirlenmiştir. Bu deneyde kullanılan ortam koşulları, pH 2,0, 25 °C sıcaklık, 100 ppm başlangıç Remazol Blue RR çözeltisi derişimi, 2 g/L biyokütle derişimi ve 140 rpm karıştırma hızı şeklindedir.

Dengeye gelme süresini belirlemek üzere belirtilen şartalarda hazırlanan deneyde ortama biyosorbent eklendikten sonra belirli zaman aralıklarında çözeltiden alınan örnekler UV spektrofotometrede analiz edilmiştir. Çözelti derişimindeki değişimin zamana bağlı grafiği Şekil 5.3' te görülmektedir. Grafiği oluşturan veriler Ek-5'te verilmektedir. Bu grafikten de görüldüğü gibi, çözelti derişimi 150 dakika sonrafazla değişim göstermemiştir. Remazol Blue RR biyosorpsiyonunun dengeye gelme süresi 150 dk. olarak belirlenmiştir.



Şekil 5.3. 100 ppm Remazol Blue RR çözeltisi biyosorpsiyonu için zamana bağlı olarak derişim değişimi (pH = 2; T = 25 °C; C_b = 2 g/L; Karıştırma hızı =140 rpm)

Biyosorpsiyon deneyleri 100 mL'lik çözeltiler hazırlanarak yapılmıştır. Bu koşullarda elde edilen % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi (q_e) değerlerinin hesaplanması için aşağıda bir örnek verilmiştir:

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

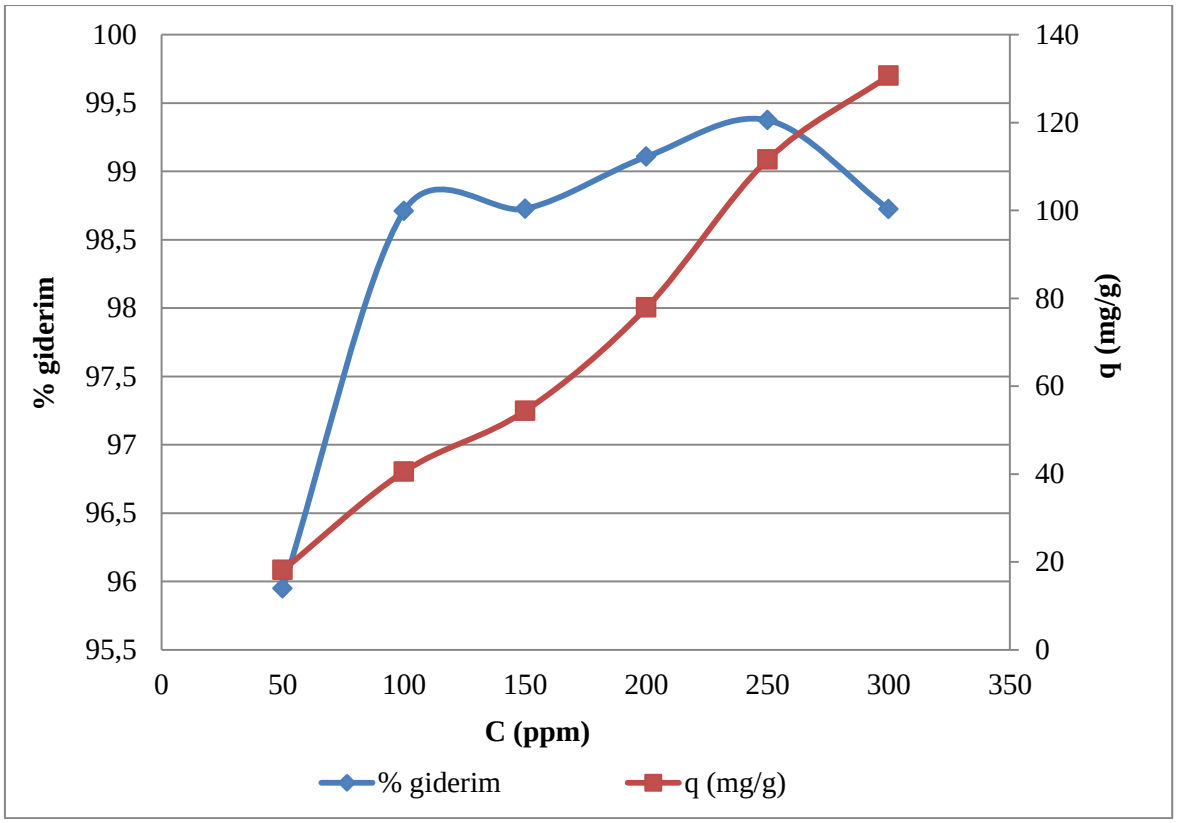
$$q_t = \frac{C_0 - C_e}{m} x\ V \qquad (5.2)$$

Hesaplanan % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi verileri ve zamana karşı değişim grafikleri Ek-5'te verilmiştir. Ayrıca Remazol Blue RR çözeltisinin biyosorpsiyon işlemi öncesi ve sonrasını gösteren fotoğraf görünütüsü Ek-6'da verilmiştir.

5.3.2. Başlangıç boya derişiminin Remazol Blue RR'nin biyosorpsiyonuna etkisi

Başlangıç Remazol Blue RR boyası derişiminin *S. cerevisiae* mikroorganizmasının biyosorpsiyonuna etkisini incelemek amacıyla başlangıç derişimi olarak 50, 100, 150, 200, 250, 300 mg/L değerleri denenmiştir. Bu deneyler esnasında ortam koşulları; 25 °C sıcaklık, pH 2, 2 g/L biyokütle derişimi ve 140 rpm karıştırma hızı şeklindedir.

25 °C'de farklı başlangıç boya iyonu derişimi değerleri için % giderim ve kapasite grafikleri, Şekil 5.4' te verilmiştir. Grafiği oluşturan veriler Ek-7'de verilmiştir.



Şekil 5.4. Farklı başlangıç boya derişimi değerlerinde Remazol Blue RR biyosorpsiyonu için maya üzerine % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi değerleri (pH = 2; T = 25 °C; C_b = 2 g/L; Karıştırma hızı =140 rpm)

Şekil 5.4' te görüldüğü gibi başlangıç derişimi 50' den 250 mg/L' ye arttıkça Remazol Blue RR iyonu için % giderim 95,9' den 99,4' e artarken birim biyokütle başına düşen boya iyonu derişiminin (kapasite) sürekli artığı gözlenmiştir.

Başlangıç boya konsantrasyonu sıvı ve katı fazlar arasındaki kütle transfer direncini aşmak için önemli bir itici güçtür. Bu nedenle daha yüksek başlangıç boya konsantrasyonu

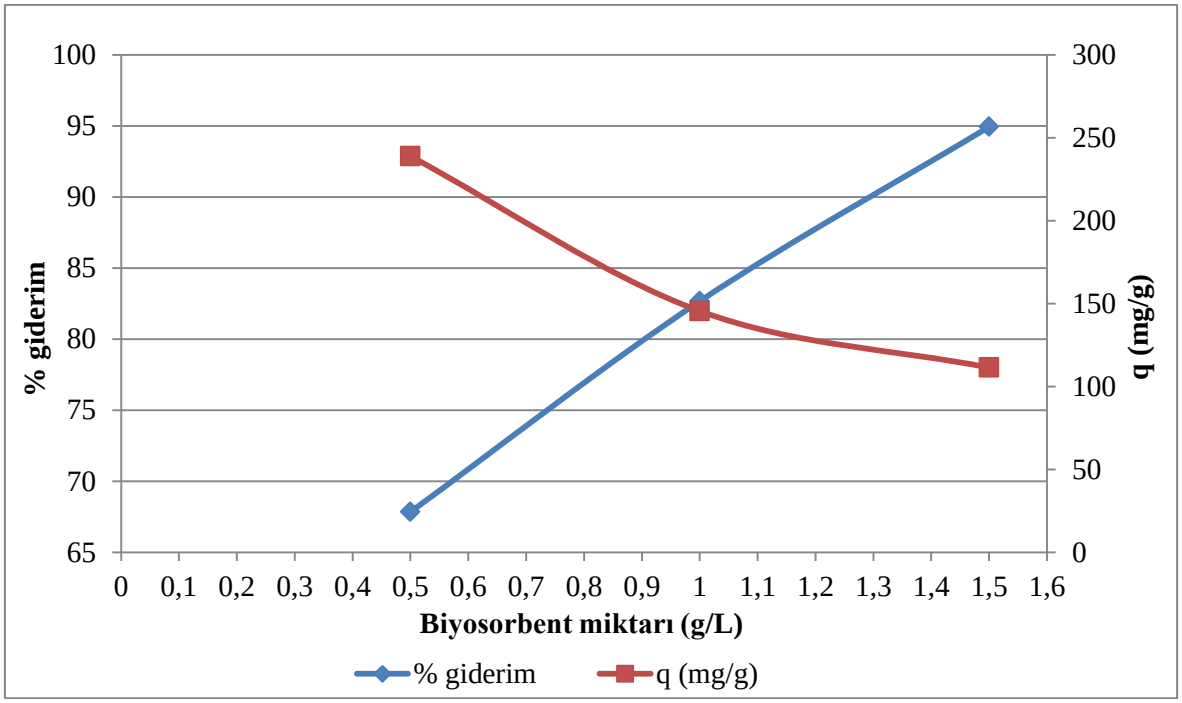
adsorpsiyonu artırabilir [21]. Şekil 5.4'ten de görüldüğü gibi artan derişimlerle Remazol Blue RR iyonunun % gideriminin genelde artması bu şekilde açıklanabilir. 250 ppm sonrası % giderimin azalmasının biyokütlenin sınırlı sayıda fonksiyonel gruba sahip olmasının ve bu fonksiyonel grupların boya iyonu derişimi ile doygun hale gelmiş olmasının etkisi olabileceği düşünülmektedir. Yukarıdaki grafikte de görüldüğü gibi biyosorpsiyon kapasitesinin artan derişim ile artması yüksek derişimlerde, biyosorbentte bulunan tüm fonksiyonel grupların kullanılmaya uygun olabileceği ile açıklanmıştır [38]. Elde edilen sonuçlara göre başlangıç boya derişimi 250 ppm üzerine çıktığında % giderim azalmıştır. Bu durum biyokütle üzerinde adsorpsiyonun doygunluğa ulaşması ile açıklanabilir.

Bu parametre çalışması sonucunda pH 2, 25 °C ortam sıcaklığı, 2 g/L biyokütle miktarı şartlarında en yüksek % giderim değeri olan %99,37'ye (kapasite:111,54 mg/g) 250 ppm başlangıç boya derişimi değerinde ulaşılmıştır. Bu şartlarda en yüksek kapasite değeri olan 130,66 mg/g değerine (%giderim: %98,72) ise 300 ppm başlangıç boya derişiminde ulaşılmıştır.

5.3.3. Biyokütle derişiminin Remazol Blue RR'nin biyosorpsiyonuna etkisi

Sabit boya konsantrasyonunda *S.cerevisiae* ile biyosorpsiyon

Biyosorpsiyon çalışmalarında biyokütle derişiminin Remazol Blue RR'nin biyosorpsiyonuna etkisini incelemek amacıyla 0,5, 1,0, 1,5 g/L derişimlerinde biyokütle ile pH 2, 25°C sıcaklık ortam koşullarında, başlangıç boya iyonu derişiminin 200 mg/L olduğu şartlarda çalışılmıştır. Şekil 5.5' de farklı biyokütle miktarlarına karşı 200 ppm'lik boya çözeltisinin % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi (q_e) grafikleri verilmiştir.



Şekil 5.5. 25 °C' de sabit boya konsantrasyonundafarklı biyokütle derişimi değerlerinde Remazol Blue RR biyosorpsiyonu için *S.cerevisiae* üzerine % giderim ve kapasite (pH = 2; C_0= 200 ppm, T = 25 °C; Karıştırma hızı =140 rpm)

Şekil 5.5'e göre sabit başlangıç boya çözeltisinde biyokütle miktarları 0,5 g/L'den 1,5 g/L'ye arttıkça % giderim genelde artmış, biyosorpsiyon kapasitesi azalmıştır. Bu durum adsorbent miktarı arttıkça boyanın karşılaştığı aktif adsorbent alanının ve kullanılabilir adsorpsiyon sitelerinin artması ile açıklanabilir. Artan adsorbent miktarıyla biyosorpsiyon kapasitesi değerleri ise azalmıştır. Bu duruma artan adsorbent miktarıyla beraber adsorpsiyon için kullanılabilen adsorpsiyon sitelerinin sayısının artması, bu sitelerin adsorpsiyon sırasında doymamış kalması neden olmaktadır [39].

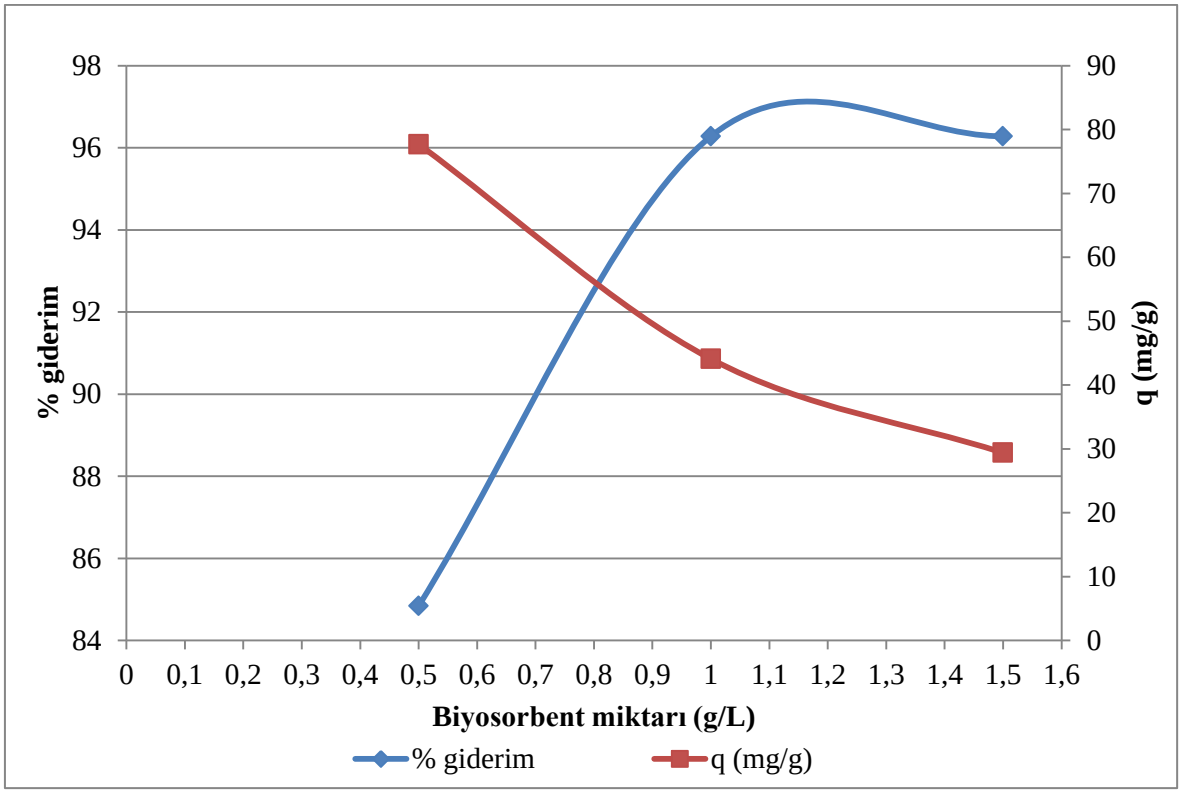
Remazol Blue RR boyasının *S. cerevisiae* üzerine biyosorpsiyonuna sabit boya konsantrasyonunda biyokütle miktarının etkisinin incelendiği bu deneyde; pH 2, 200 ppm başlangıç boya çözeltisi, 25 °C ortam sıcaklığı şartlarında en yüksek % giderim değeri olan %94,93'e (kapasite:111,4 mg/g) 1,5 g/L biyokütle miktarı değerinde ulaşılmıştır. Bu şartlarda en yüksek kapasite değeri olan 238,8 mg/g değerine (% giderim: %67,84) ise 0,5 g/L biyoküyle miktarında ulaşılmıştır.

Değişen boya konsantrasyonu ve biyokütle miktarında *S.cerevisiae* ile biyosorpsiyon

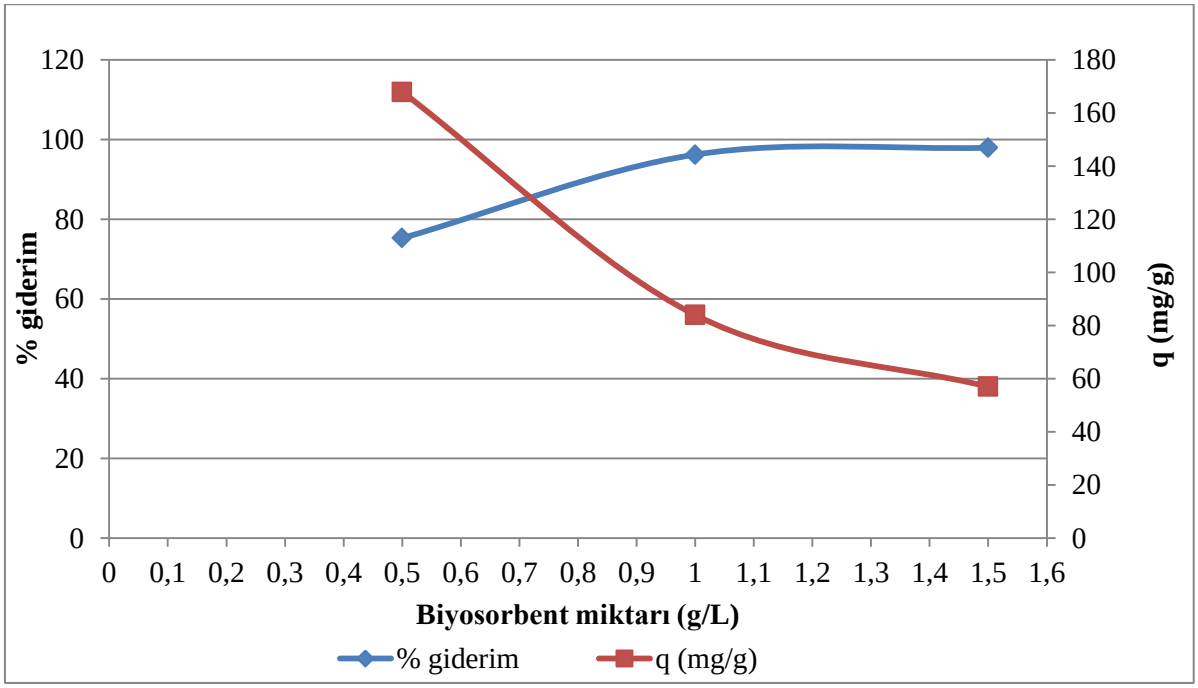
Biyosorpsiyon çalışmalarında biyokütle derişiminin Remazol Blue RR'nin biyosorpsiyonuna etkisini incelemek amacıyla 0,5, 1,0, 1,5 g/L derişimlerinde biyokütle ile pH 2, 25^0C ortam koşullarında, başlangıç iyonu derişiminin 50, 100, 150, 200 mg/L olduğu şartlarda çalışılmıştır. Bu deney, biyosorpsiyon proseslerinde kapasitenin önemli olabileceği durumlarda olası koşulların denenmesi ve yüksek kapasiteye ulaşılan koşulların tespit edilebilmesi amacıyla yapılmıştır. Farklı biyokütle miktarlarına karşı 50, 100, 150, 200 ppm'lik boya çözeltisinin % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi (q_e) grafikleri Şekil 5.6, Şekil 5.7 ve Şekil 5.8'de ve Çizelge 5.1'de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Farklı biyokütle miktarlarına karşı boya iyonunun % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi (q_e) verileri

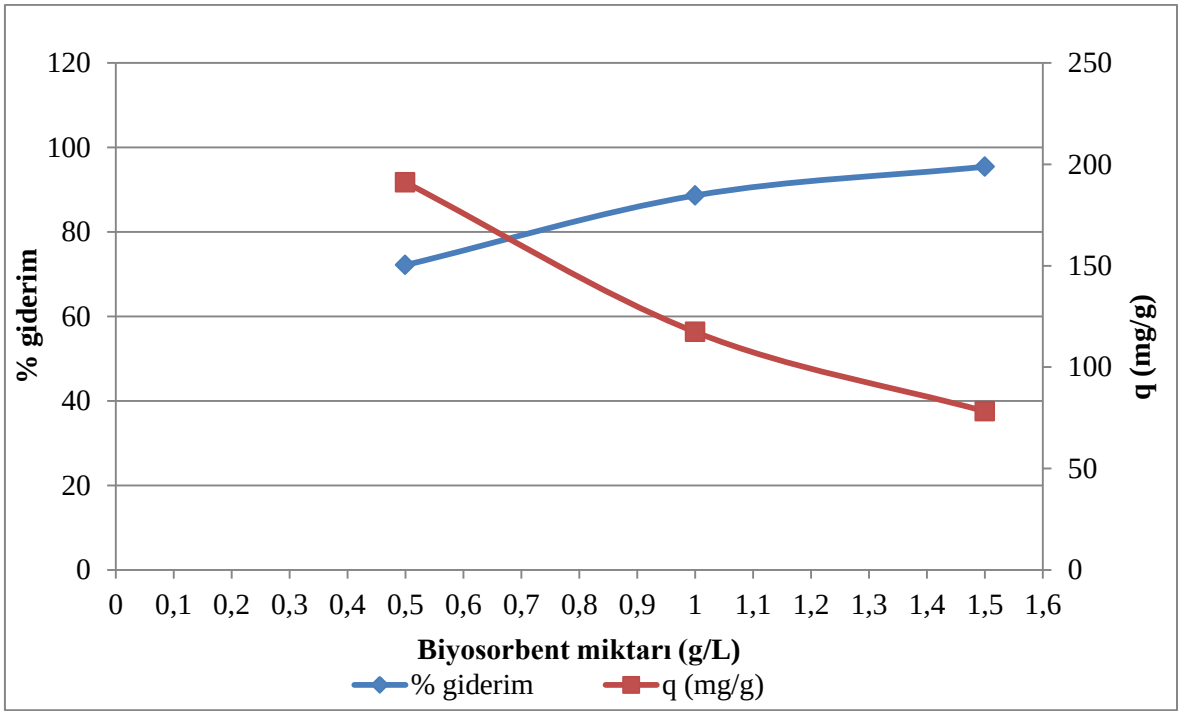
Başlangıç Konsantrasyonu (ppm)	Biyokütle miktarı (g/L)	% Giderim	Kapasite (mg/g)
50	0,5	84,84	77,69
	1	96,27	44,08
	1,5	96,27	29,38
100	0,5	75,27	167,96
	1	96,22	83,98
	1,5	97,95	56,98
150	0,5	72,16	191,08
	1	88,62	117,34
	1,5	95,43	78,22
200	0,5	67,84	238,84
	1	82,66	145,51
	1,5	94,93	111,40



Şekil 5.6. 25 °C'de sabit boya konsantrasyonunda farklı biyokütle derişimi değerlerinde Remazol Blue RR biyosorpsiyonu için *S.cerevisiae* üzerine % giderim ve kapasite (pH = 2; C_0= 50 ppm T = 25 °C; Karıştırma hızı =140 rpm)



Şekil 5.7. 25 °C'de sabit boya konsantrasyonunda farklı biyokütle derişimi değerlerinde Remazol Blue RR biyosorpsiyonu için *S.cerevisiae* üzerine % giderim ve kapasite (pH = 2; C_0= 100 ppm T = 25 °C; Karıştırma hızı =140 rpm)



Şekil 5.8. 25 °C' de sabit boya konsantrasyonunda farklı biyokütle derişimi değerlerinde Remazol Blue RR biyosorpsiyonu için *S.cerevisiae* üzerine % giderim ve kapasite (pH = 2; C_0= 150 ppm T = 25 °C; Karıştırma hızı =140 rpm)

Çizelge ve grafiklerden de görüldüğü gibi sabit başlangıç boya konsantrasyonunda biyokütle miktarı artışı ile % giderim değerleri artarken, kapasite değerleri azalmıştır. Sabit biyokütle miktarında ise başlangıç boya konsantrasyonu artarken de % giderim azalırken, kapasite değerleri artmıştır. Etkisi incelenen ilk parametre olan başlangıç boya konsantrasyonunda ulaşılan sonuç, sabit biyokütle miktarında başlangıç boya konsantrasyonu artarken % giderimin artması şeklinde olmuştur. Ancak ilk parametrede biyokütle miktarı 2 g/L'dir. Bu durum, bu deneylerdeki gibi 2 g/L'den daha az olarak denenmiş olan biyokütle miktarlarında, boyanın biyokütle üzerini tamamiyle doldurmuş olabileceğini gösterir. 2 g/L biyokütle miktarında ise biyokütle doygunluğua ulaşmıştır.

Bu deneyde; pH 2, 25 °C ortam sıcaklığı şartlarında en yüksek % giderim değeri olan %97,95 (kapasite:56,98 mg/g) 1,5 g/L biyokütle miktarı, 100 ppm başlangıç boya çözeltisi değerlerinde ulaşılmıştır. Bu şartlarda en yüksek kapasite değeri olan 238,88 mg/g değerine (% giderim: %67,84) ise 0,5 g/L biyokütle miktarı ve 200 ppm başlangıç boya çözeltisi değerlerinde ulaşılmıştır.

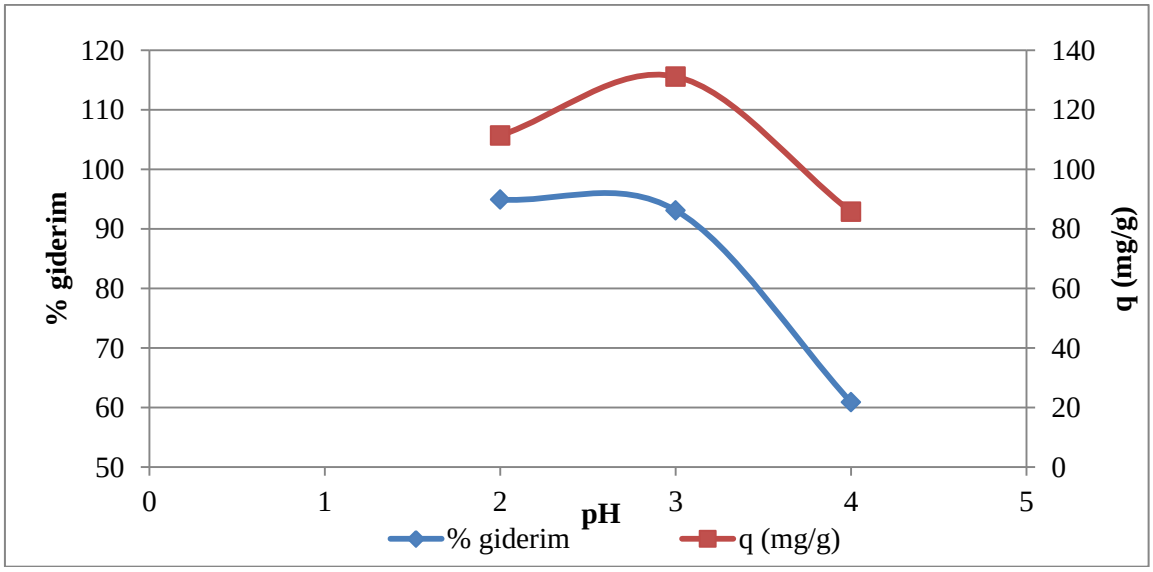
5.3.4. Ortam pH'ının Remazol Blue RR'nin biyosorpsiyonuna etkisi

S.cerevisiae ile Remazol Blue RR biyosorpsiyonu için pH'ın etkisini belirleme çalışmaları için yapılan literatür taraması sonucu reaktif boyaların biyosorpsiyonunda daha düşük pH'larda yüksek tutunumlar olduğu görülmüştür. Bu nedenle asidik bölgede (pH = 2,0, 3,0, 4,0) çalışılmıştır.

Çalışmada pH 2, 3 ve 4 değerlerinde, 200 mg/L boya iyonu içeren çözeltiler 25 °C' de sallamalı su banyosuna konulmuştur. Bu çalışmada kullanılan ortam koşulları; biyokütle derişimi 1,5 g/L ve 140 rpm karıştırma hızı şeklindedir. Farklı pH değerleri için % giderim ve biyosorpsiyon kapasite değerleri grafiği Şekil 5.9'da verilmiştir.

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

pH	% Giderim	Kapasite (mg/g)
2	94,94	111,40
3	93,12	131,20
4	60,87	85,76



Şekil 5.9. Farklı pH değerlerinde Remazol Blue RR çözeltisi biyosorpsiyonu için % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi değerleri (C_0= 200 ppm, T = 25 °C;C_b = 1,5 g/L, Karıştırma hızı =140 rpm)

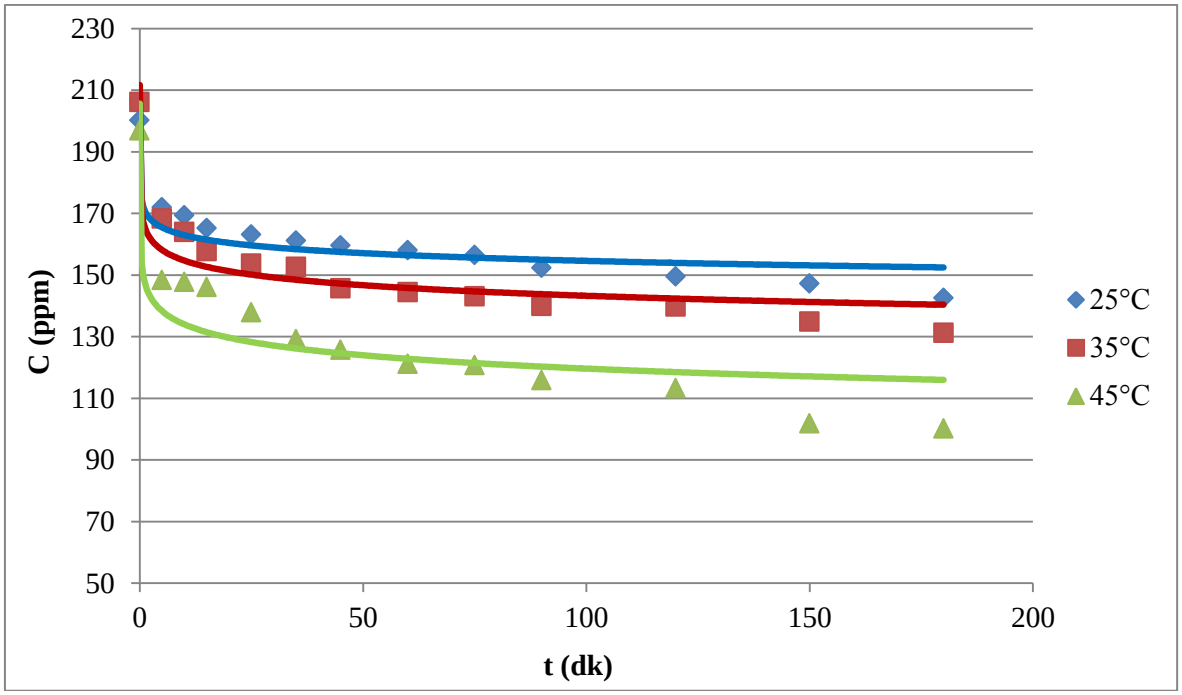
Deneyler sonunda, maya üzerine % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi (q) değerleri incelendiğinde, pH 2'den 3'e artınca % giderim değerinin fazla değişmediği, biyosorpsiyon kapasitesinin ise düştüğü görülmektedir. pH 4'te ise her iki değerin de azaldığı görülmektedir. Çözelti pH'sı hem hücre yüzeyindeki boya bağlayan siteleri hem de sudaki boya kimyasını etkiler. Reaktif boyalar çözelti içinde renkli boya anyonları bırakır. Düşük pH'lardaki yüksek tutunumlar, bu negatif yüklü anyonlar ile pozitif yüklü hücre yüzeylerinin arasındaki elektrostatik etkileşimden dolayı olabilir [21].

Remazol Blue RR boyasının *S. cerevisiae* üzerine biyosorpsiyonuna değişen ortam pH'sının etkisinin incelendiği bu deneyde; 25 °C ortam sıcaklığı, 200 ppm başlangıç boya konsantrasyonu, 1,5 g/L biyokütle miktrarı şartlarında en yüksek % giderim değeri olan %94,94 (kapasite: 111,4 mg/g) değerine pH 2'de ulaşılmıştır. En yüksek kapasite değeri olan 131,2 mg/g değerine ise diğer koşullar aynı olmak üzere pH 3'te ulaşılmıştır. Bundan önceki parametrik çalışmalarda ve sonrakilerde pH'ın 2,0 olarak kullanılmıştır. Yapılan deneysel çalışmalar ile literatür araştırmaları pH'ın 2 olduğu durumda boya gideriminin en yüksek düzeyde olduğunu göstermiştir.

5.3.5. Ortam sıcaklığının Remazol Blue RR'nin biyosorpsiyonuna etkisi

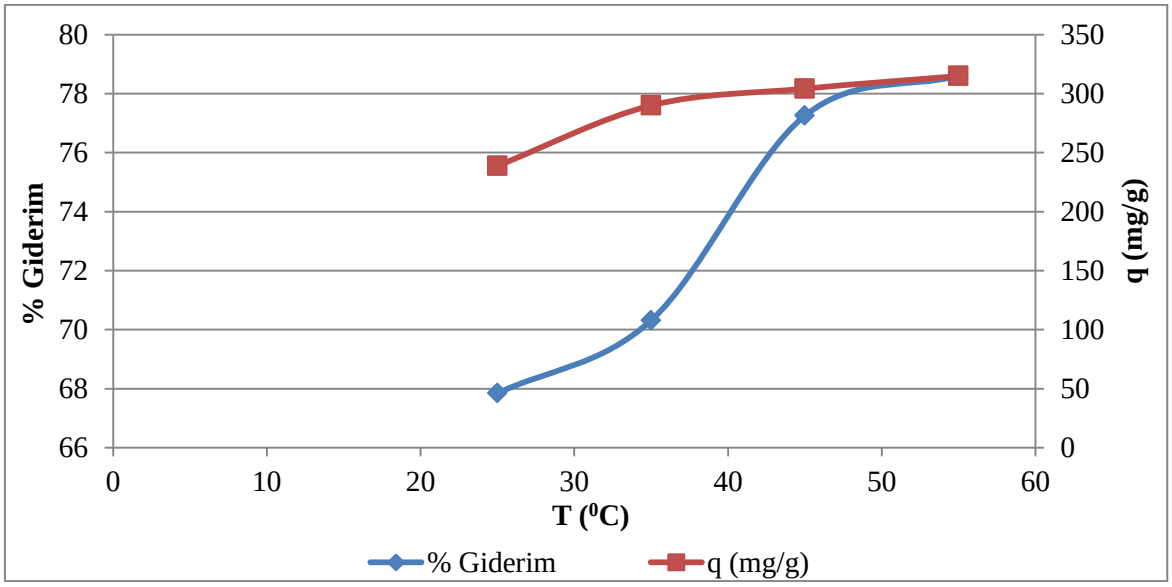
Biyosorpsiyonu etkileyen parametrelerden bir diğeri de ortam sıcaklığıdır. Boya biyosorpsiyonunda sıcaklığın etkisi literatürde yaygın olarak çalışılmaktadır. Bunların büyük çoğunluğu olan mantarların biyosorbent olarak kullanıldığı biyosorpsiyon çalışmalarında, biyosorpsiyon kapasiteleri sıcaklık ile artmaktadır [41].

S.cerevisiae ile Remazol Blue RR biyosorpsiyonunda sıcaklığın etkisini incelemek amacıyla 25, 35, 45 ve 55°C değerleri denenmiştir. 25, 35 ve 45°C değerlerinde zamana karşı konsantrasyon değerleri alınmıştır. Deneyde kullanılan diğer parametreler, literatür ve yapılan önceki deney verilerine bakılarak ortalama değerler alınmıştır. Bu çalışmadaki ortam koşulları; pH 2, 200 ppm başlangıç Remazol Blue RR derişimi, 0,5 g/L biyokütle derişimi ve 140 rpm karıştırma hızı şeklindedir. Remazol Blue RR'nin *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda zamana bağlı olarak derişim ve sıcaklıklara karşı % giderim ve kapasite grafikleri Şekil 5.10 ve Şekil 5.11'de verilmiştir. Bu grafiklere ait veriler ve % giderim ve kapasite değerleri Ek-8'de verilmiştir.



Şekil 5.10. Farklı sıcaklık değerlerinde Remazol Blue RR biyosorpsiyonu için zamana bağlı olarak derişim değişimleri (pH=2; C_0=200 ppm; C_b=0,5 g/L; Karıştırma hızı=140 rpm)

Deneyler sonunda mayalar üzerinde % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi değerleri incelendiğinde, ortam sıcaklığının artmasıyla biyokütle tarafından adsorplanan boya miktarının arttığı görülmüştür. Bu sonuçlar prosesin endotermik bir proses olduğunu göstermektedir. Boya atık sularının temizlenmesinde bir biyokütlenin yüksek sıcaklıklarda boya giderim kapasitesine sahip olması uygulanabilirliği için bir ön koşuldur [41]. Daha yüksek sıcaklıklarda mikroorganizma yapısı içerisinde şişme etkisinin oluştuğu ve boya iyonlarının yapı içine daha fazla nüfuz edebilmesi bu durum için literatürde öne sürülen nedenler arasındadır [42]. Bunun yanı sıra artan yüzey etkinliği ve her bir molekülün artan kinetik enerjisi de etkin rol oynamaktadır [43].



Şekil 5.11. Farklı sıcaklık değerlerinde Remazol Blue RR biyosorpsiyonu için *S. cerevisiae* üzerine % giderim ve kapasite (pH = 2; C_0=200 ppm; C_b=0,5 g/L, Karıştırma hızı =140 rpm)

Remazol Blue RR boyasının *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyonunda 200 ppm'lik boya çözeltisindeki boyanın 45 ve 55^{0}C sıcaklıklarda 0,5 g/L biyokütle kullanılarak %77,25 ve %78,6'sını uzaklaştırılabildiği görülmüştür. Elde edilen verilere göre 45 ve 55^{0}C sıcaklıklarda % giderim ve kapasite değerlerinin fazla değişmediği görülmektedir.

Parametrik inceleme sonucunda sıcaklık arttıkça biyosorpsiyonun arttığı görülmüş, pH 2, 200 ppm başlangıç boya konsantrasyonu, 0,5 g/L biyokütle miktarı şartlarında en yüksek % giderim değeri ve en yüksek kapasite değeri olan %78,6 ve 314,8 mg/g'a 55^{0}C ortam sıcaklığında ulaşılmıştır.

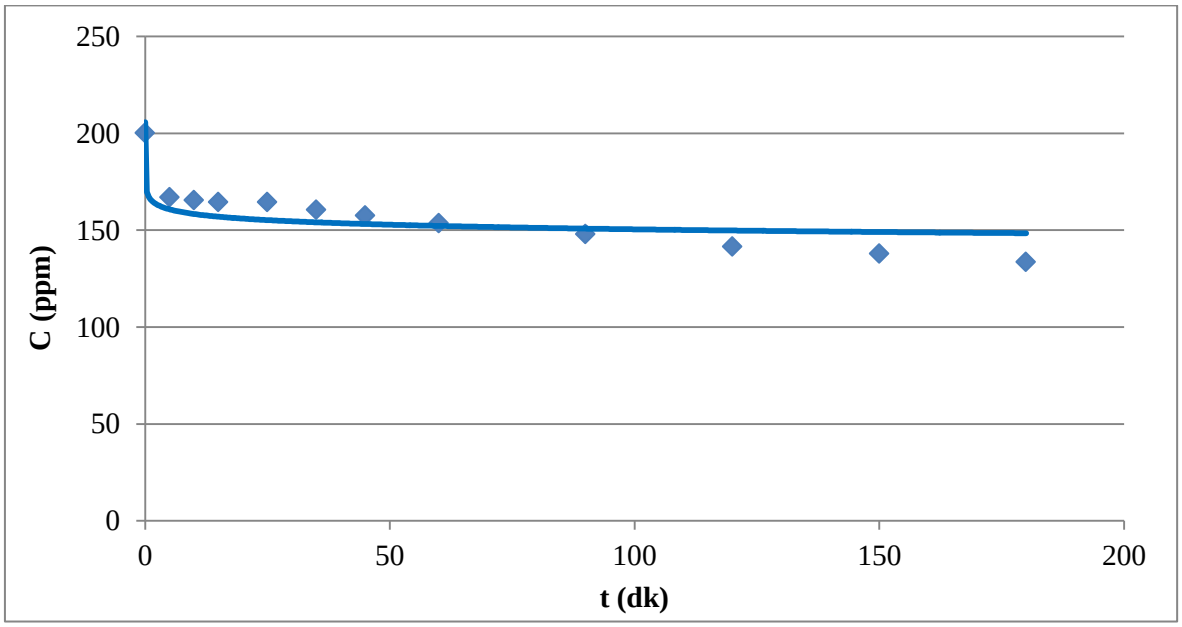
5.4. Biyosorbent Olarak Yer Fıstığı Kabuğunun Kullanıldığı Biyosorpsiyon Deneyleri

5.4.1. Remazol Blue RR biyosorpsiyonunun dengeye gelme süresinin belirlenmesi

Yapılacak deneylerin süresinin belirlenmesi amacıyla öncelikle Remazol Blue RR'nin yer fıstığı kabuğu ile biyosorpsiyonunun dengeye gelme süresi araştırılmıştır.

Bu çalışmada literatür çalışmalarından yola çıkılarak ortam koşulları; pH 3,0, 25 °C sıcaklık, 200 ppm başlangıç Remazol Blue RR derişimi, 8 g/L biyokütle derişimi, 850 mikrometre biyokütle partikül boyutu ve 140 rpm karıştırma hızı şeklinde seçilmiştir.

Yapılan bütün biyosorpsiyon deneylerinde, su banyosunun sallama hızı, diğer biyosorbent deneylerinde de olduğu gibi 140 rpm olarak kullanılmıştır. Ortama yer fıstığı kabuğu eklendikten sonra belli zaman aralıkları ile çözeltiden alınan örnekler UV cihazında analiz edilmiştir. Bu veriler ile çizilen zamana bağlı çözelti derişimindeki değişim grafiği Şekil 5.12'de görülmektedir. Grafikten de görüldüğü gibi 90 dakikadan sonra çözelti derişiminde fazla değişim görülmemiştir. Bu sebeple gelme süresi 90 dk olarak belirlenmiştir.



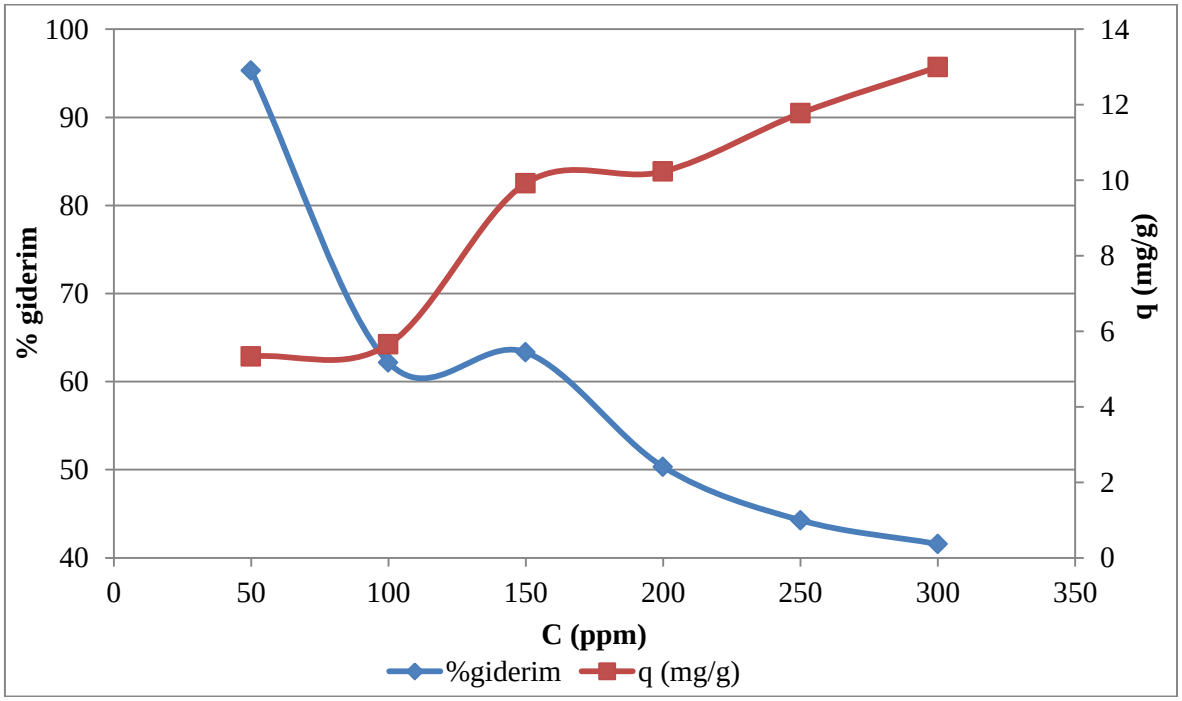
Şekil 5.12. 200 ppm Remazol Blue RR çözeltisi biyosorpsiyonu için zamana bağlı olarak derişim değişimi (pH = 3; T = 25 °C; Cb = 8 g/L; Karıştırma hızı =140 rpm)

Biyosorpsiyon deneyleri hazırlanan 100 mL'lik çözeltiler ile yapılmıştır. Bu koşullarda elde edilen % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi (q_e) değerleri tezin daha önceki kısımlarında verilen (5.1) ve (5.2) numaralı denklemler ile hesaplanmıştır.
Hesaplanan % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi verileri ve % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesinin zamana karşı değişim grafikleri Ek-9'da verilmiştir.

5.4.2. Başlangıç boya derişiminin Remazol Blue RR'nin biyosorpsiyonuna etkisi

Başlangıç Remazol Blue RR derişiminin yer fıstığı kabuğunun biyosorpsiyonuna etkisini incelemek amacıyla başlangıç derişimi olarak 50, 100, 150, 200, 250, 300 mg/L değerleri denenmiştir. Bu deneyler esnasında ortam koşulları; 25 °C sıcaklık, pH 2, 8 g/L biyokütle derişimi, 850 mikrometre biyosorbent boyutu ve 140 rpm karıştırma hızı şeklindedir. 25

°C'de farklı başlangıç boya derişimi değerleri için % giderim ve kapasite grafikleri, Şekil 5.13' te verilmiştir. Grafiği oluşturan veriler Ek-10'da verilmiştir.



Şekil 5.13. 25 °C' de farklı başlangıç boya iyonu derişimi değerlerinde Remazol Blue RR biyosorpsiyonu için yer fıstığı kabuğu üzerine % giderim ve kapasite (pH = 2; T =25 °C; C_b = 8 g/L; Karıştırma hızı =140 rpm)

Şekil 5.13' te görüldüğü gibi başlangıç derişimi 50' den 300 mg/L' ye arttıkça Remazol Blue RR iyonu için % giderim 95,3' ten 41,5' e azalırken birim biyokütle başına düşen boya iyonu derişiminin (kapasite) sürekli artığı gözlenmiştir.

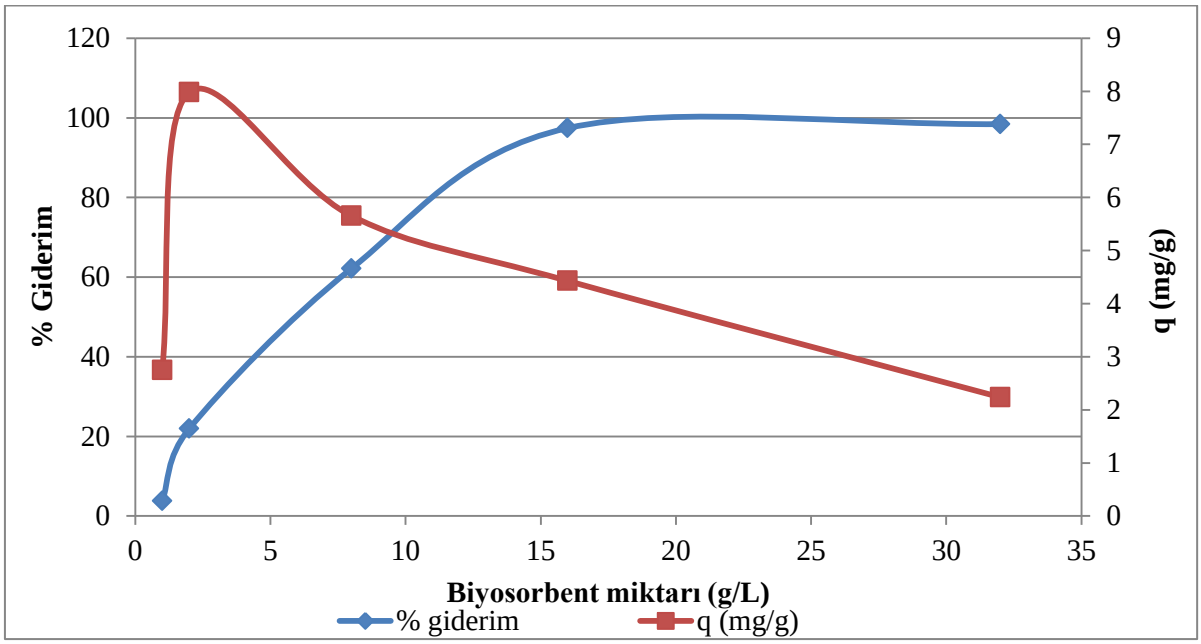
Yukarıda da açıklandığı üzere artan derişimler ile Remazol Blue RR iyonunun % gideriminin azalmasında biyokütlenin sınırlı sayıdaki fonksiyonel gruplarının boya iyonu derişimi ile doygun hale gelmiş olmasının etkisi görülmektedir. Aynı şekilde artan derişim ile biyosorpsiyon kapasitesinin artışı ise yüksek derişimlerde biyosorbentin var olan bütün fonksiyonel gruplarının kullanılmaya uygun olabileceğini ifade eder [21]. Ayrıca literatürde bu duruma sebep olarak başlangıç boya konsantrasyonundaki artışın boya ile biyokütle arasındaki etkileşimi artırması da gösterilmiştir [33].

Bu deneyde; en yüksek % giderim değeri olan % 95,32'ye (kapasite: 5,33 mg/g) pH 2, 25 °C ortam sıcaklığı, 8 g/L biyokütle miktarı şartlarında 50 ppm başlangıç boya derişimi

değerinde ulaşılmıştır. Bu şartlarda en yüksek kapasite değeri olan 13 mg/g değerine (% giderim: % 41,56) ise 300 ppm başlangıç boya derişiminde ulaşılmıştır.

5.4.3. Sabit boya çözeltisi konsantrasyonunda yer fıstığı kabuğu ile biyosorpsiyon

Biyosorpsiyon çalışmalarında biyokütle derişiminin Remazol Blue RR'nin biyosorpsiyonuna etkisini incelemek amacıyla 1, 2, 8, 16, 32 g/L derişimlerinde biyokütle ile pH 2, 25°C sıcaklık ortam koşullarında, başlangıç boya iyonu derişiminin 100 mg/L olduğu şartlarda çalışılmıştır. Şekil 5.14' te farklı biyokütle miktarlarına karşı boya iyonunun % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi (q_e) grafikleri verilmiştir. Bu grafiklere ait veriler Ek-11'de verilmiştir.



Şekil 5.14. 25 °C' de farklı biyosorbent miktarı değerlerinde Remazol Blue RR biyosorpsiyonu için fıstık kabuğu üzerine % giderim ve kapasite (pH = 2; C_0= 100 ppm; T = 25 °C; Karıştırma hızı =140 rpm)

Şekil 5.14'e göre biyokütle miktarları 1 g/L'den 8 g/L'ye arttıkça % giderim artmış, 8 ve 16 g/L değerlerinde fazla değişim görülmemiştir. Ayrıca biyokütle derişimi 1 g/L'den 16 g/L'ye arttırıldığında biyosorpsiyon kapasitesi azalmıştır.

Grafikten de görüldüğü gibi biyosorbent miktarı arttıkça % giderim artmıştır. Bu durum temas yüzey alanının artması ve karşılaşılan daha fazla kullanılabilir adsorbent sitesinin bulunması ile açıklanabilir [40]. Biyosorbent derişimi 2 g/L sonrası biyosorbent miktarı

arttıkça kapasite değeri azalmıştır. Bu kapasite azalışını açıklayan birincil faktör; biyosorbent derişimi artışı ile kullanılabilir durumdaki site sayısı artarken, adsorpsiyon işlemi boyunca adsorpsiyon sitelerinin doymamış kalması olabilir [33].

Remazol Blue RR boyasının yer fıstığı kabuğu üzerine biyosorpsiyonuna biyokütle miktarının etkisinin incelendiği bu deneyde; pH 2, 25 °C ortam sıcaklığı, 100 ppm başlangıç boya çözeltisi şartlarında en yüksek % giderim değeri olan %98,42 (kapasite:2,23 mg/g) 32 g/L biyokütle miktarında ulaşılmıştır. Bu şartlarda en yüksek kapasite değeri olan 7,98 mg/g değerine (% giderim: %21,94) ise 1 g/L biyokütle miktarında ulaşılmıştır.

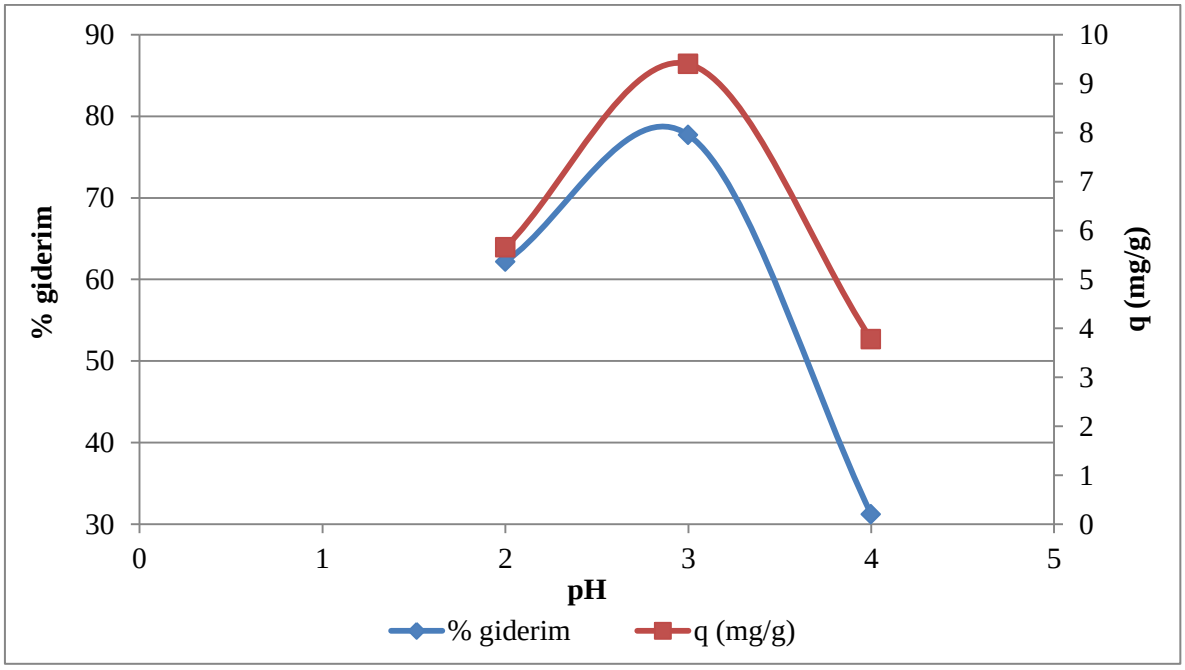
5.4.4. Ortam pH'ının Remazol Blue RR'nin biyosorpsiyonuna etkisi

Yer fıstığı kabuğu ile Remazol Blue RR biyosorpsiyonu için pH'ın etkisinin incelenmesi için yapılan literatür taraması sonucu reaktif boyaların biyosorpsiyonunda daha düşük pH'larda yüksek tutunumlar olduğu görülmüştür. Bu nedenle asidik bölgede (pH = 2,0, 3,0, 4,0) çalışılmıştır.

Çalışmada pH 2, 3 ve 4 değerlerinde, 100 mg/L boya iyonu içeren çözelti 25°C' de sallamalı su banyosuna konulmuştur. Bu çalışmada kullanılan ortam koşulları; biyokütle derişimi 8 g/L ve 140 rpm karıştırma hızı şeklindedir. Farklı pH değerleri için % giderim ve biyosorpsiyon kapasite değerleri grafiği Şekil 5.15 ' te verilmiştir.

Çizelge 5.3. Farklı pH değerlerinde Remazol Blue RR biyosorpsiyonu için yer fıstığı kabuğu üzerine % giderim ve boya kazanım (q_e) değerleri

pH	% Giderim	Kapasite (mg/g)
2	62,17	5,65
3	77,70	9,39
4	31,22	3,77



Şekil 5.15. Farklı pH değerlerinde Remazol Blue RR çözeltisi biyosorpsiyonu için % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi değerleri(C_0= 100 ppm, T = 25 °C;Cb = 8 g/L, Karıştırma hızı =140 rpm)

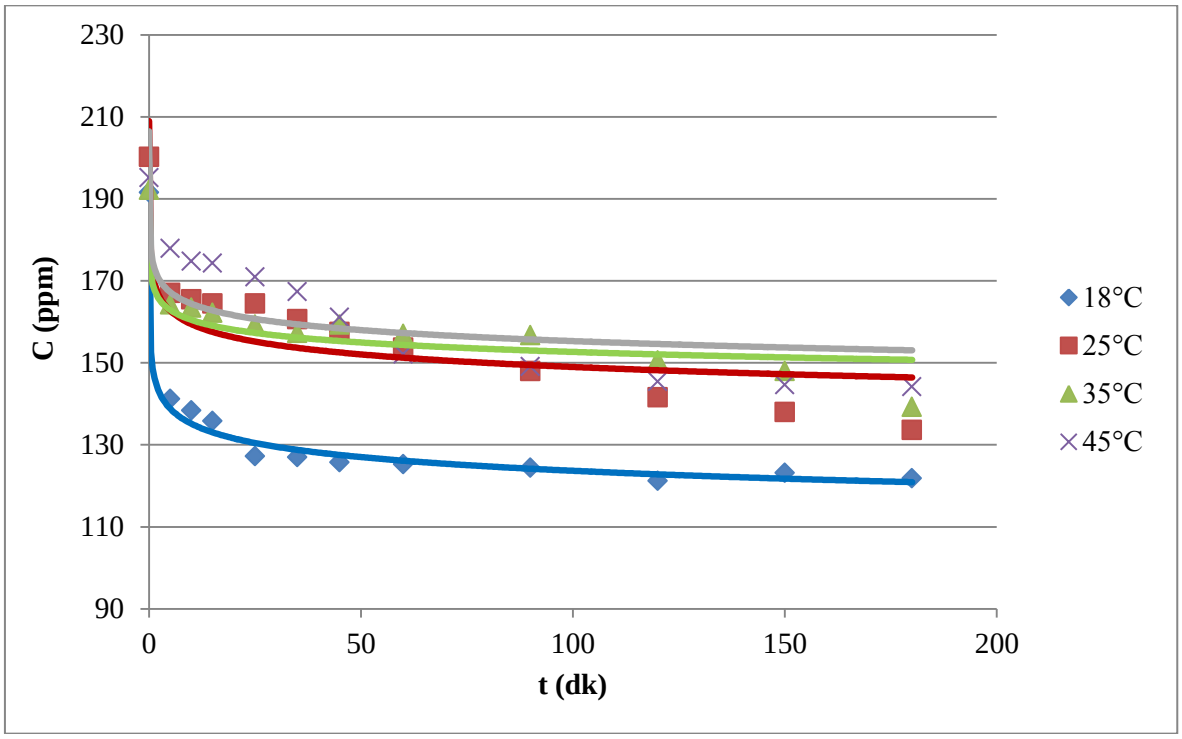
Deneyler sonunda, yer fıstığı kabuğu üzerinde % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi (q_e) değerleri incelendiğinde, en yüksek değerlerin (% giderim= %77,2, kapasite= 9,4 mg/g) pH 3,0'te elde edildiği görülmüştür. Bu nedenle, yer fıstığı kabuğu ile Remazol Blue RR biyosorpsiyonu için en yüksek % giderim ve kapasitenin elde edildiği pH değeri 3,0 olarak belirlenmiştir. Düşük pH değerlerinde biyosorbent yüzeyi pozitif yüklenir. Pozitif yüklü biyosorbent yüzeyi ile boya anyonları güçlü bir elektrostatik etkileşim gösterirler. Düşük pH değerinde iyi boya giderimi elde edilmesi bu şekilde açıklanabilmektedir. Yüksek pH değerlerinde ise biyosorpsiyon kapasitesi ve boya gideriminin düşmesi ise bazik ortamda fazlaca bulunan OH iyonlarının boya iyonları ile stabil olmayan bir halde bulunması ve onlarla adsorpsiyon siteleri için rekabet etmeleridir [35].

25 °C ortam sıcaklığı, 100 ppm başlangıç boya konsantrasyonu, 8 g/L biyokütle miktrarı şartlarında en yüksek giderimin (%77,7) gerçekleştiği ve biyosorpsiyon kapasitesinin de en yüksek değer olarak 9,39 mg/g olduğu pH 3,0'tür.

5.4.5. Ortam sıcaklığının Remazol Blue RR'nin biyosorpsiyonuna etkisi

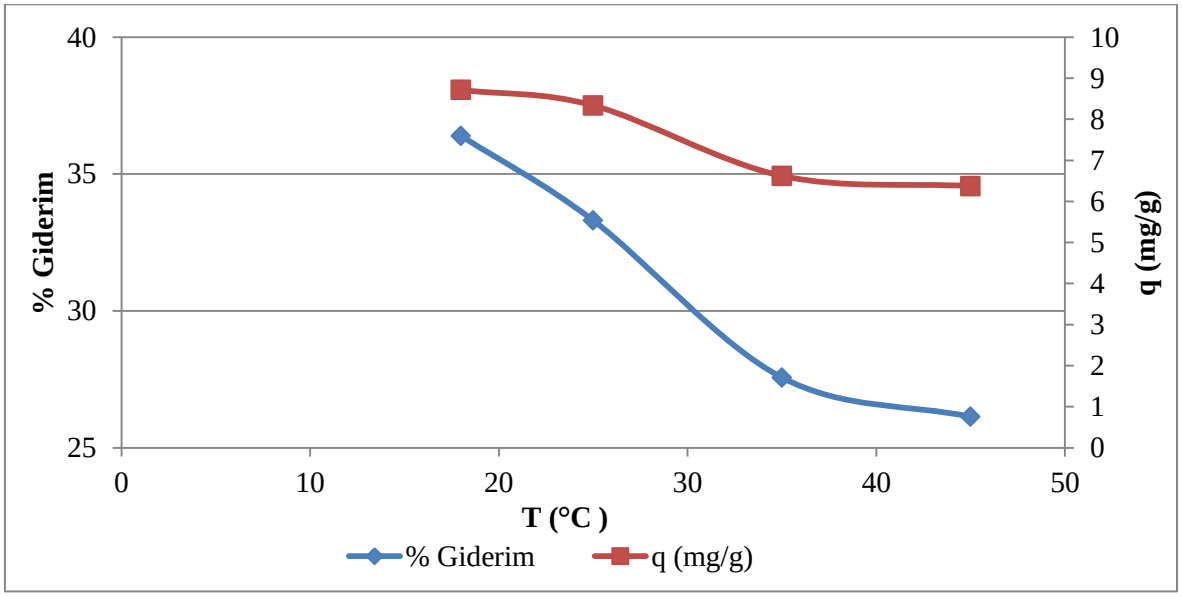
Literatürde, pek çok farklı boya ve biyokütle ile yapılan çalışmalar bulunmaktadır. Bunların içerisinde yer fıstığı kabuğunun biyosorbent olarak kullanıldığı çalışmaların bir kısmında sıcaklık artışıyla birlikte boya giderimi artarken, bir kısmında ise sıcaklık artışıyla birlikte boya gideriminin azaldığı görülmüştür [34, 35, 47].

Yer fıstığı kabuğu ile Remazol Blue RR biyosorpsiyonunda sıcaklığın etkisini incelemek amacıyla 18, 25, 35 ve 45°C değerleri denenmiştir. Diğer parametreler, literatür araştırmaları ve yapılan önceki deneyler dikkate alınarak ortalama değerler alınmıştır. Bu çalışmadaki ortam koşulları; pH 3, 200 ppm başlangıç Remazol Blue RR derişimi, 8 g/L biyokütle derişimi ve 140 rpm karıştırma hızı şeklindedir. Remazol Blue RR'nin yer fıstığı kabuğu ile biyosorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda zamana bağlı olarak derişim ve sıcaklıklara karşı % giderim ve kapasite grafikleri Şekil 5.16 ve Şekil 5.17'da verilmiştir. Bu grafiklere ait veriler ve % giderim ve kapasite değerleri Ek-12'de verilmiştir.



Şekil 5.16. Farklı sıcaklık değerlerinde Remazol Blue RR biyosorpsiyonu için zamana bağlı olarak derişim değişimleri (pH=3; C_0=200 ppm; C_b=8 g/L; Karıştırma hızı=140 rpm)

Deneyler sonunda yer fıstığı kabuğu üzerinde % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi değerleri incelendiğinde, ortam sıcaklığının artmasıyla biyokütle tarafından adsorplanan boya miktarının da azaldığı ve en yüksek değerlerin 18°C'de elde edildiği görülmüştür. Bu sonuçlar prosesin ekzotermik bir proses olduğunu göstermektedir. Bu durumu literatürde şu şekilde açıklanmaktadır: Biyosorpsiyon prosesi zayıf etkileşim kuvvetleri (Van der Waals kuvvetleri ve hidrojen bağları) içermektedir. Sıcaklık artışı, yüksek sıcaklıklarda boya gideriminin düşmesine yol açan adsorpsiyon kuvvetlerinin dağılımına neden olmaktadır [44]. Asgher ve Bhatti de "Biyokütle olarak atık narenciye kullanılarak Reactive Blue 19 ve Reactive Blue 49 boyalarının giderilmesi" konulu (2011) çalışmalarında benzer sonuçlara ulaşmışlardır [35].



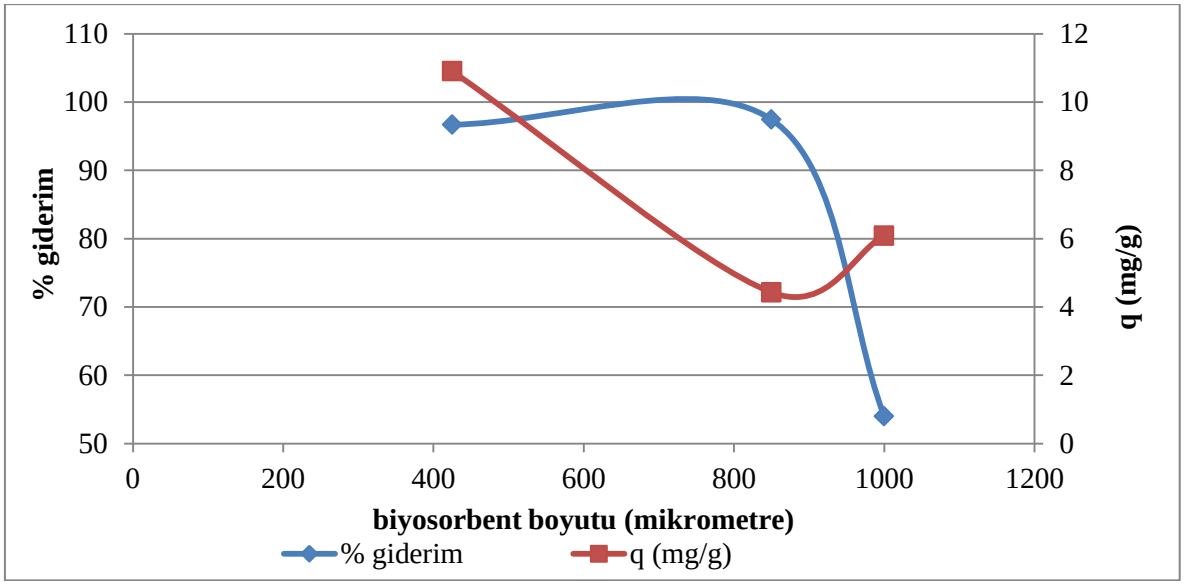
Şekil 5.17. Farklı sıcaklık değerlerinde Remazol Blue RR biyosorpsiyonu için fıstık kabuğu üzerine % giderim ve kapasite (pH = 3; C_0=200 ppm; C_b=8 g/L, Karıştırma hızı =140 rpm)

Remazol Blue RR boyasının yer fıstığı kabuğu ile biyosorpsiyonunda 200 ppm'lik boya çözeltisindeki boyanın 18 ve 25^{0}C sıcaklıklarda 8 g/L biyokütle kullanılarak %36,4 ve %33,3'ünün uzaklaştırılabildiği kapasitelerin ise bu iki sıcaklıkta birbirine çok yakın olduğu (8,71 ve 8,33 mg/g) görülmüştür.

Deney sonuçları yer fıstığı kabuğu ile biyosorpsiyon sistemde sıcaklık arttıkça biyosorpsiyonun azaldığı belirlenmiştir. pH 3, 200 ppm başlangıç boya konsantrasyonu, 8 g/L biyokütle miktarı şartlarında en yüksek % giderim değeri ve en yüksek kapasite değeri olan %36,4 ve 8,71 mg/g'a 18^{0}C ortam sıcaklığında ulaşılmıştır.

5.4.6. Remazol Blue RR'nin yer fıstığı kabuğu ile biyosorpsiyonunda biyosorbent boyutunun etkisi

Yapılan deneylerde *S.cerevisiae* ile yer fıstığı kabuğu biyosorbentlerinin % giderim ve kapasite değerleri kıyaslandığında *S. cerevisiae* mikroorganizmasının biyosorpsiyonda daha etkili olduğu görülmüştür. Yer fıstığı kabuğunun % giderim ve kapasite durumu kendi parametreleri içerisinde değerlendirildiğinde kapasite etkinliğinin yüksek olmadığı görülmüştür. Bu nedenle yer fıstığı kabuğunun biyosorpsiyon kapasitesinin artırılması için biyosorbent boyutunun bir parametre olarak denenebileceği düşünülmüştür. Biyosorpsiyon çalışmalarında biyokütle boyutunun etkisini incelemek için 425-180, 850, 1000 mikrometre boyutlarında biyokütle ile pH'ın 2, başlangıç boya iyonu derişiminin 100 mg/L, biyosorbent derişiminin 8 g/L, sıcaklığın 25°C olduğu şartlarda çalışılmıştır. Şekil 5.18' de farklı biyokütle boyutlarında karşı boya iyonunun % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi (q_e) grafiği verilmiştir. Grafiğe ait veriler Ek-13'te verilmiştir.



Şekil 5.18. 25 °C' de farklı biyosorbent boyutu değerlerinde Remazol Blue RR biyosorpsiyonu için fıstık kabuğu üzerine % giderim ve kapasite (pH = 2; C_0= 100 ppm; C_b=8 g/L; T = 25 °C; Karıştırma hızı =140 rpm)

Çalışma sonucunda 450 ile 850 mikrometre biyosorbent boyutu arasında % giderim açısından çok fark olmadığı görülmüştür. Kapasite değerleri ise genel olarak yer fıstığı kabuğu biyosorbenti için düşüktür. 850 mikrometre partikül boyutu ile elde edilen boya giderim değeri (%97,42), diğer koşulların farklı olduğu tüm çeşitli denemeler içerisinde ikinci en yüksek değerdir. Bu sebeple % giderimin en yüksek değerinin belirlendiği 850

mikrometre değeri yüksek % giderim ve kapasite değerlerine ulaşılan biyosorbent boyutu olarak belirlenmiştir.

Yer fıstığı kabuğu biyosorbenti için denenen partikül boyutunun biyosorpsiyona etkisi deneyinde pH 2, 100 ppm başlangıç boya konsantrasyonu, 8 g/L biyokütle miktarı şartlarında en yüksek % giderim değeri %97,42 (kapasite: 4,42 mg/g) değerine 850 mikrometre partikül boyutunda, en yüksek kapasite değeri olan 10,9 mg/g'a (% giderim: %96,68) 425 mikrometre partikül boyutunda ulaşılmıştır.

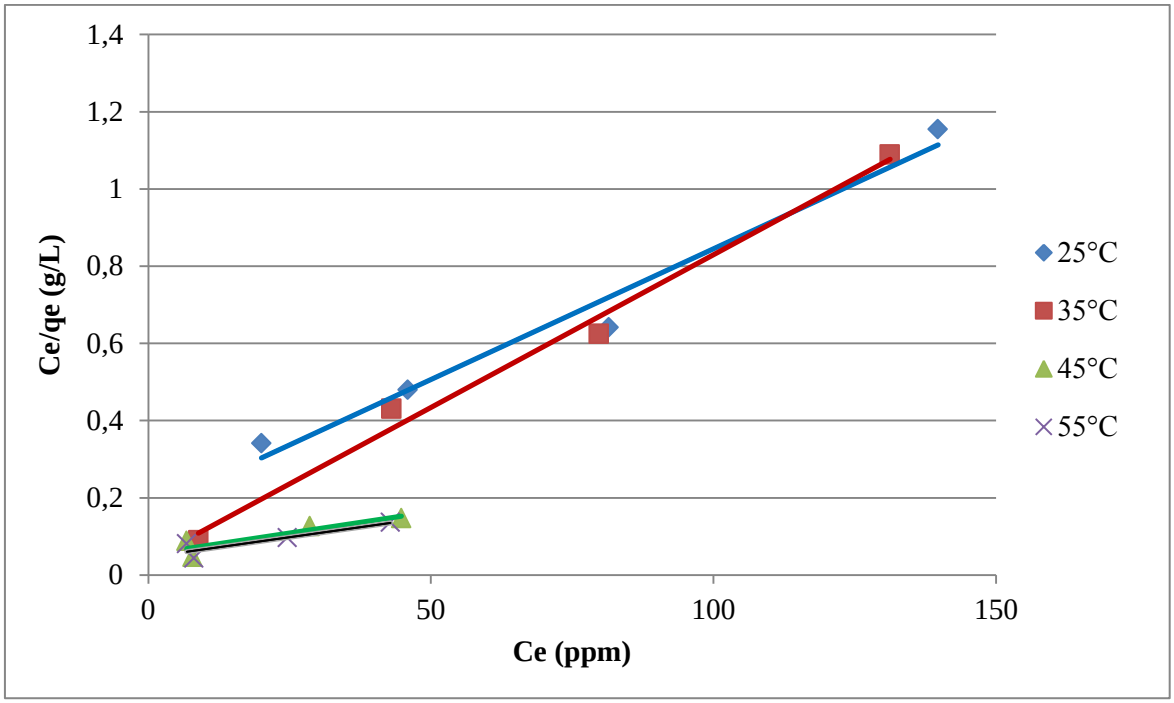
5.5. Elde Edilen Verilerin Denge İzotermlerine Uygulanması

Farklı başlangıç Remazol Blue RR başlangıç çözeltisi derişimlerinde *S. cerevisiae* biyosorbenti için 25, 35, 45 ve 55°C'de; yer fıstığı biyosorbenti için ise 18, 25, 35, 45°C'de gerçekleştirilen biyosorpsiyon deneyler verileri Langmuir, Freundlich ve Temkin denge izoterm modellerine uygulanmıştır. Verilerden elde edilen sonuçlar ile sistemin denge modellerinden hangisine en iyi uyum sağladığı araştırılmıştır.

<u>*S. cerevisiae* ile Remazol Blue RR biyosorpsiyonu</u>

Langmuir izotermi

Langmuir izotermi için elde edilen verilerleçözelti denge derişimine karşı C_e/q_e grafiği Şekil 5.19'da verilmiştir. Grafiği oluşturmak üzere kullanılan veriler Ek-14'te verilmiştir.



Şekil 5.19. Remazol Blue RR boyası için farklı sıcaklıklardaki (25, 35, 45 ve 55°C) Langmuir izotermleri

Langmuir izotermi için çizilen bu denge eğrilerinden elde edilen Langmuir model parametreleri Çizelge 5.4'de, Langmuir modeli ile hesaplanan $q_{e,calc}$ değerleri Çizelge 5.5'te verilmiştir.

Çizelge 5.4. Remazol Blue RR boyası için farklı sıcaklıklarda hesaplanan Langmuir model parametreleri

T (°C)	b	q_s (mg/g)	R^2
25	0,040	147,05	0,97
35	0,208	126,58	0,99
45	0,041	454,54	0,81
55	0,044	476,19	0,81

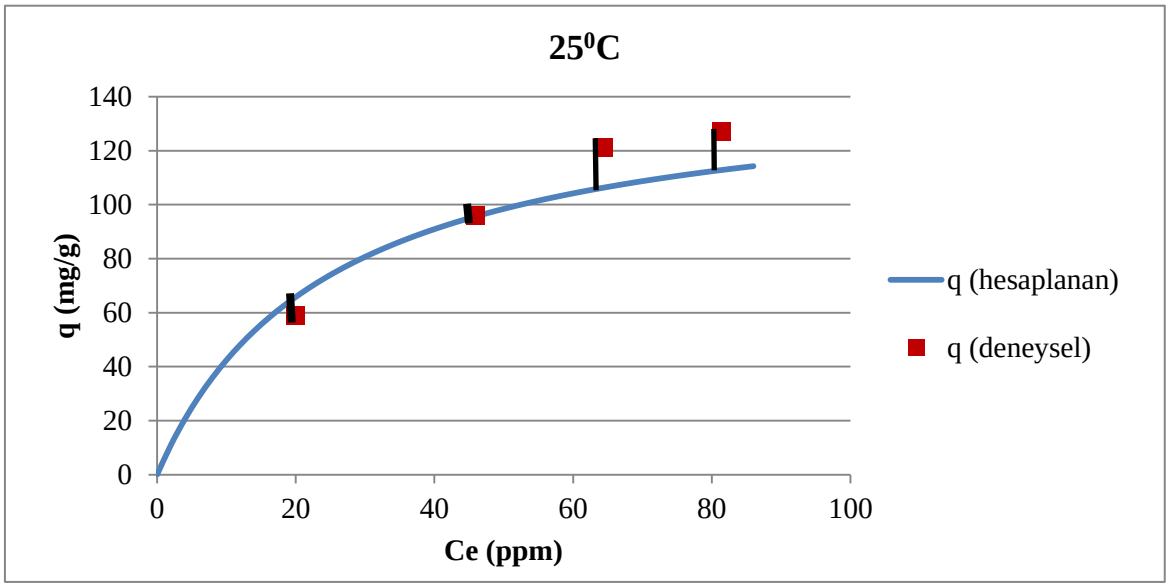
Çalışma sıcaklıklarından 25 ve 35°C sıcaklıklarda elde edilen deneysel sonuçlar Langmuir modeli ile çok iyi uyum sağlamıştır (R^2> 0,96). Langmuir modeli adsorplayıcı yüzeyinde alıcı noktaların enerji açısından benzer olduğuna, böylelikle adsorpsiyon enerjisinin sabit olduğuna ve moleküller arasında hiçbir etkileşimin olmadığına işaret eder. Ayrıca, adsorpsiyonun tek tabakalı olarak oluştuğu ve bunun doygunluğa ermesi ile maksimum biyosorpsiyonun oluşabileceği söylenebilir [10].

Çizelge 5.5. Farklı sıcaklıklarda Remazol Blue RR boyası için Langmuir modeli ile hesaplanan $q_{e,calc}$ değerleri

25°C			
C_0 (ppm)	C_e (ppm)	q_e (mg/g)	$q_{e,calc}$
50	20,03	58,71	65,90
100	45,96	95,79	95,68
150	81,49	127,04	112,88
200	64,41	121,03	124,99
35°C			
50	8,88	98,88	82,24
100	43,04	100,01	113,92
150	79,78	127,74	119,42
200	61,21	120,56	122,13
45°C			
50	6,81	77,59	99,64
100	7,84	168,53	111,03
150	28,61	226,84	245,94
200	44,78	304,16	294,78
55°C			
50	6,80	84,12	111,36
100	8,09	187,55	126,82
150	24,61	255,36	249,91
200	42,85	314,88	313,27

Çalışılan dört farklı sıcaklık değeri için Langmuir izotermlerinden elde edilen q_s değerleri, deneysel olarak belirlenen q_e değerlerinden tüm sıcaklıklarda büyük çıkmıştır. Bu durum mikroorganizma yüzeyinin boya iyonları tarafından tamamen kaplanmadığını göstermektedir.

Langmuir modeli kullanılarak denenen dört 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:

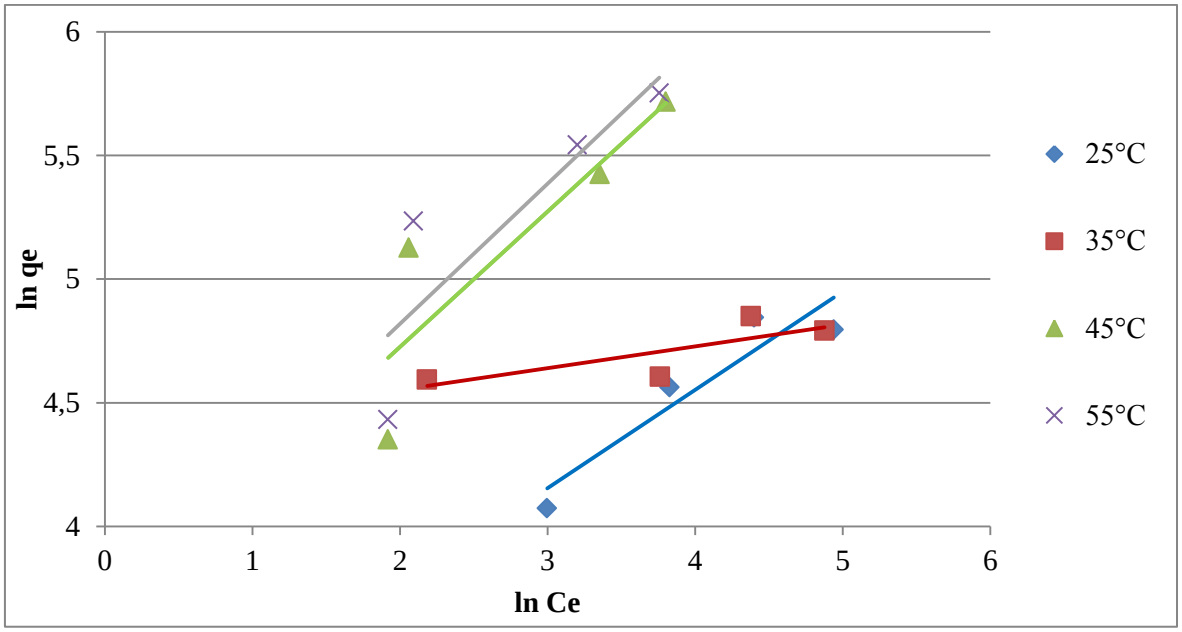


Şekil 5.20. Langmuir modeli ile hesaplanan kapasite değerleri ile deneysel kapasite değerlerinin farkı

Denenen diğer sıcaklıklar (35, 45, 55°C) için oluşturulan grafikler Ek-14'te verilmiştir. Şekil 5.20'den de görüldüğü gibi deneysel olarak belirlenen kapasite değerleri ile Langmuir modeli ile hesaplanan kapasite değerleri arasındaki fark çok fazla değildir. Aradaki hata oranının daha iyi görülebilmesi için Ortalama Hataların Karesi (Mean Square Error-MSE) Yöntemi kullanılarak uygulanan üç denge modelinin, denenen dört sıcaklık ile uyumluluğu araştırılmıştır. Üç modelin hesaplamaları verildikten sonra söz konusu sonuçlar toplu olarak verilmiştir.

Freundlich izotermi

Çalışılan sıcaklıklarda Freundlich izotermlerini oluşturabilmek için, ln C_e'ye karşı ln q_e değerleri ile grafik oluşturulmuştur (Şekil 5.23). Bu grafiği oluşturmak için kullanılan veriler Ek-15'te verilmiştir. Çizilen denge eğrilerinden elde edilen Freundlich model parametreleri Çizelge 5.6'da, Freundlich modeli ile hesaplanan $q_{e,calc}$ değerleri Çizelge 5.7'de verilmiştir.



Şekil 5.21. Remazol Blue RR boyası için farklı sıcaklıklardaki (25, 35, 45 ve 55°C) Freundlich izotermleri

Çizelge 5.6. Remazol Blue RR boyası için farklı sıcaklıklarda hesaplanan Freundlich model parametreleri

T (°C)	R^2	K_f	n
25	0,87	19,38	2,52
35	0,62	79,56	11,38
45	0,76	37,77	1,83
55	0,75	39,95	1,77

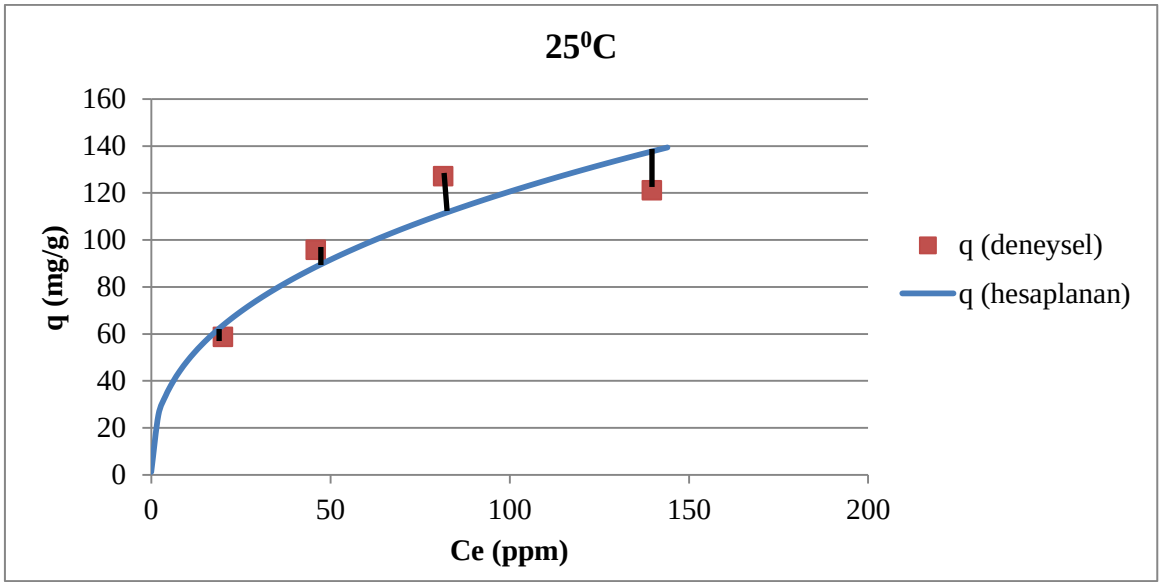
Veriler Freundlich modeli ile çok fazla uyum sağlamasa da K_f değerinin yüksek ve $n > 1$ olması, istenen düzeyde adsorpsiyon olduğuna işaret eder. n değeri heterojenite faktörüdür, buradaki gibi $n > 1$ durumunda biyosorpsiyonun elverişli olduğu anlaşılmaktadır [45].

Çizelge 5.7. Farklı sıcaklıklarda Remazol Blue RR boyası için Freundlich modeli ile hesaplanan $q_{e,calc}$ değerleri

25°C			
C_0 (ppm)	C_e (ppm)	q_e (mg/g)	$q_{e,calc}$
50	20,03	58,71	63,71
100	45,96	95,79	88,58
150	81,49	127,04	111,20
200	64,41	121,03	137,75
35°C			
50	8,88	98,88	96,39
100	43,04	100,01	110,74
150	79,78	127,74	116,91
200	61,21	120,56	122,14
45°C			
50	6,82	77,60	107,97
100	7,85	168,53	116,62
150	28,62	226,85	236,79
200	44,79	304,16	302,56
55°C			
50	6,80	84,12	118,31
100	8,09	187,55	130,51
150	24,61	255,36	245,04
200	42,85	314,88	335,41

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

Freundlich modeli kullanılarak denenen dört sıcaklık için ln Ce değerlerine karşılık ln qe 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:

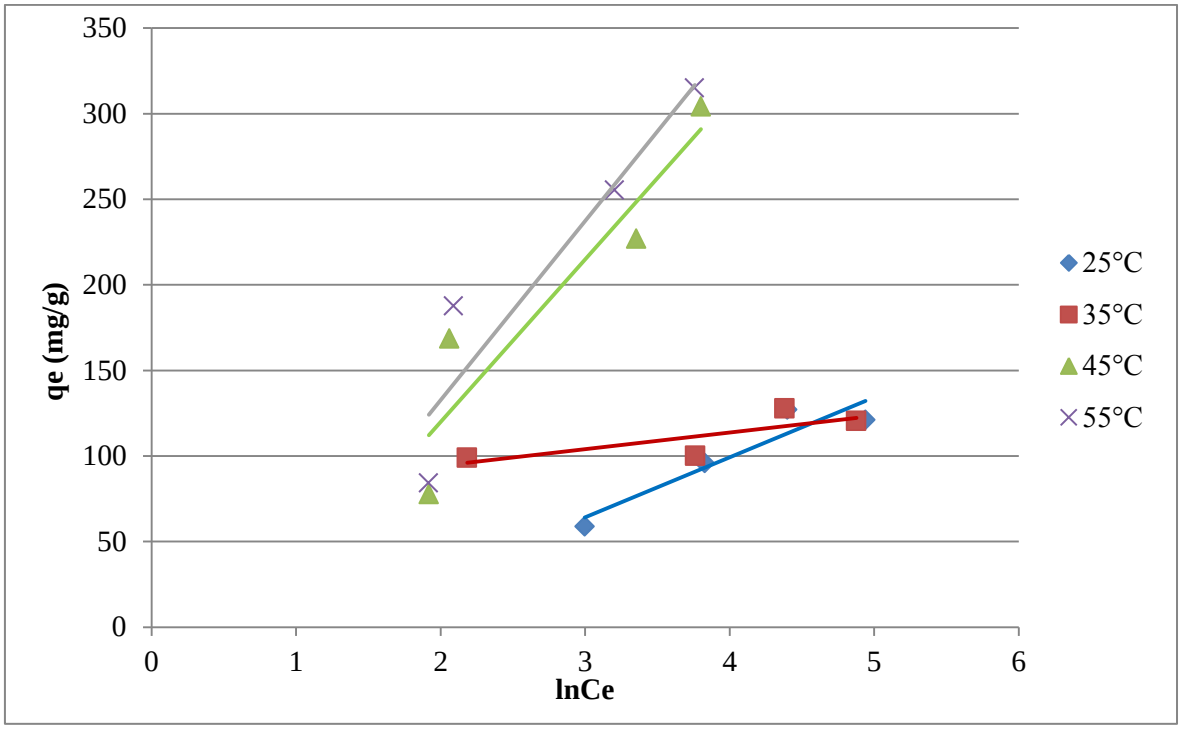


Şekil 5.22. Freundlich modeli ile hesaplanan kapasite değerleri ile deneysel kapasite değerlerinin farkı

35, 45, 55°C sıcaklıkları için oluşturulan grafikler Ek-15'te verilmiştir. Şekil 5.22'den de görülen deneysel olarak belirlenen kapasite değerleri ile Freundlich modeli ile hesaplanan kapasite değerleri arasındaki hata oranının daha iyi görülebilmesi için Ortalama Hataların Karesi (Mean Square Error-MSE) Yöntemi kullanılarak uygulanan üç denge modelinin, denenen dört sıcaklık ile uyumluluğu araştırılmıştır.

Temkin izotermi

Çalışılan sıcaklıklarda Temkin izotermlerini oluşturabilmek için, ln Ce'ye karşı qe değerleri ile grafik oluşturulmuştur (Şekil 5.23). Bu grafiği oluşturmak için kullanılan veriler Ek-16'da verilmiştir. Çizilen denge eğrilerinden elde edilen Temkin model parametreleri Çizelge 5.8'de,Temkin modeli ile hesaplanan $q_{e,calc}$ değerleri Çizelge 5.9'da verilmiştir.



Şekil 5.23. Remazol Blue RR boyası için farklı sıcaklıklardaki (25, 35, 45 ve 55°C) Temkin izotermleri

Çizelge 5.8. Remazol Blue RR boyası için farklı sıcaklıklarda hesaplanan Temkin model parametreleri

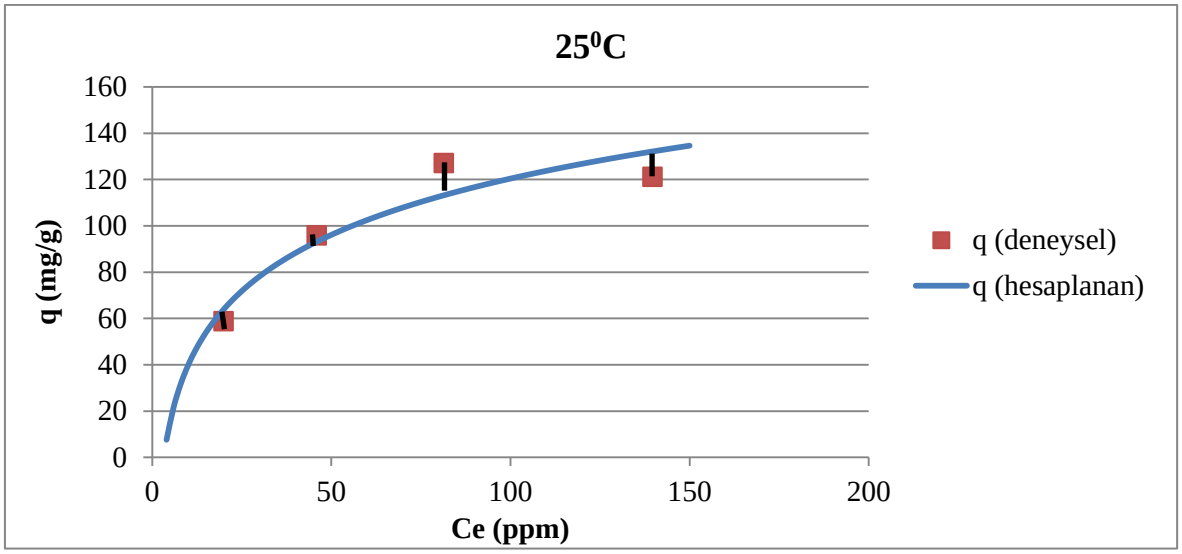
T (°C)	R^2	A_T	b_T
25	0,87	0,31	5,93
35	0,61	2187,43	29,91
45	0,86	0,48	3,94
55	0,87	0,48	4,37

Çizelge 5.9. Farklı sıcaklıklarda Remazol Blue RR boyası için Temkin modeli ile hesaplanan $q_{e,calc}$ değerleri

25°C			
C_0 (ppm)	C_e (ppm)	q_e (mg/g)	$q_{e,calc}$
50	20,03	58,71	64,06
100	45,96	95,79	93,15
150	81,49	127,04	113,23
200	64,41	121,03	132,13
35°C			
50	8,88	98,88	96,06
100	43,04	100,01	111,43
150	79,78	127,74	117,43
200	61,21	120,56	122,27
45°C			
50	6,82	77,60	112,21
100	7,85	168,53	125,57
150	28,62	226,85	248,42
200	44,79	304,16	290,93
55°C			
50	6,80	84,12	124,12
100	8,09	187,55	142,27
150	24,61	255,36	258,74
200	42,85	314,88	316,78

Hesaplanan korelasyon katsayısı tüm sıcaklıklarda fazla yüksek çıkmamıştır (R^2> 0,6). Fakat tüm sıcaklıklarda, Temkin izoterm eşitliklerinden elde edilen q_e değerleri deneysel verilerden elde edilen $q_{e,cal}$ değerlerine uzak olmasa da Remazol Blue RR biyosorpsiyonunun Temkin modeli ile açıklanması zordur.

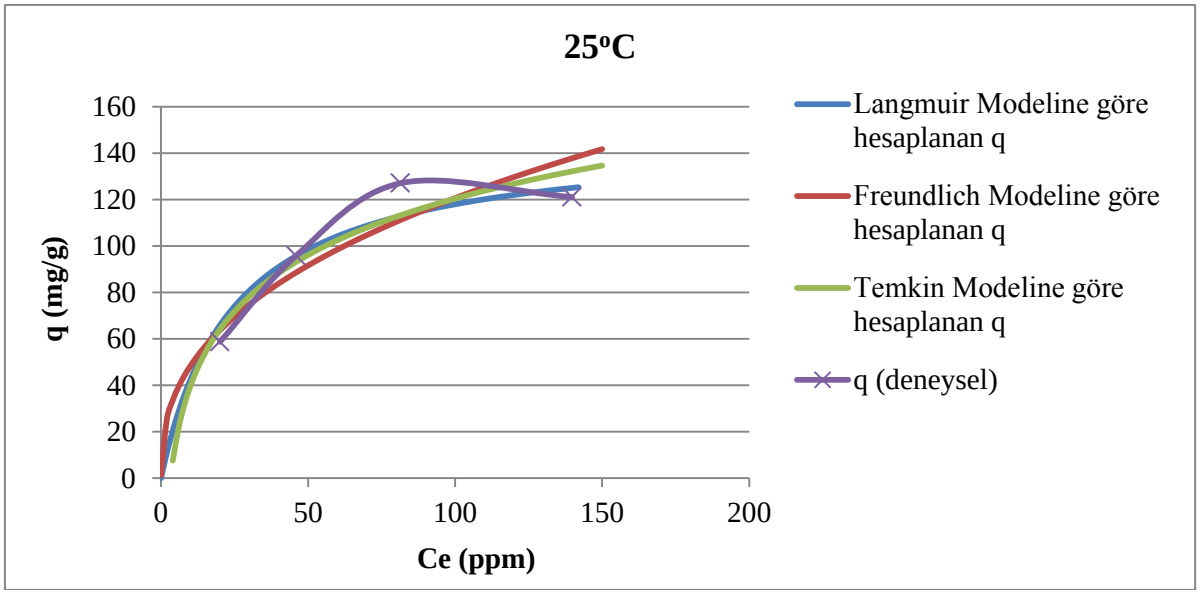
Temkin modeli kullanılarak denenen dört sıcaklık için ln Ce değerlerine karşılık qe değerleri grafiğe geçirilerek denge derişimi ile dengedeki kapasite arasında bir ilişki kurulmuştur. Bu ilişkiyi ifade eden denklemler kullanılarak her sıcaklık için deneysel olarak belirlenen kapasite değerlerinin Temkin modeline göre hesaplanan kapasite değerlerine ne kadar yaklaşabildiğini araştırmak üzere aşağıdaki grafik oluşturulmuştur:



Şekil 5.24. Temkin modeli ile hesaplanan kapasite değerleri ile deneysel kapasite değerlerinin farkı

Denenen diğer sıcaklıklar (35, 45, 55°C) için oluşturulan grafikler Ek-16'da verilmiştir. Ortalama Hataların Karesi (Mean Square Error-MSE) Yöntemi kullanılarak hesaplanan kapasite değerleri ile deneysel kapasite değerleri arasındaki hata oranı belirlenmiş, uygulanan üç denge modelinin, denenen dört sıcaklık ile uyumluluğu araştırılmıştır.

Daha önceki bölümlerde belirtildiği üzere Langmuir, Freundlich ve Temkin denge modelleri biyosorpsiyon sisteminde biyosorbent ile biyosorplanan arasındaki ilişki hakkında bilgi edinmek için kullanılmıştır. Bu denge modellerinden hangisinin biyosorpsiyon sistemini daha iyi açıkladığını belirlemek üzere bazı hesaplama ve grafiklerden yararlanılmıştır. Şekil 5.25 'de deneysel çalışmalar sonucu 25^{o}C'de elde edilen deneysel kapasite değerleri ile kullanılan denge modelleri kullanılarak hesaplanan kapasite değerleri arasındaki farklar görülmektedir. Çalışılan diğer sıcaklıklar için bu grafikler Ek-17'de verilmiştir. Ayrıca, kullanılan denge modellerinin biyosorpsiyon sistemi ile uyumunu araştırmak üzere denge izotermlerinden hesaplanan ve deneysel olarak belirlenen kapasite değerlerine Ortalama Hataların Karesi (Mean Square Error-MSE) yöntemi uygulanmıştır.



Şekil 5.25. Denge modelleri ile hesaplanan q değerleri ve deneysel q değerleri ilişkisi- *S.cerevisiae*

$$MSE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} (Y_i^{\wedge} - Y_i)^2 \qquad (5.3)$$

Ortalama Hataların Karesi (MSE) yöntemi üç denge modeli için de denenen dört sıcaklığı kapsayacak şekilde uygulanmıştır.

Çizelge 5.10. Denge modelleri için MSE yöntemi ile hata hesabı değerleri

	25°C	35°C	45°C	55°C
Langmuir Modeli	117,09	135,52	1061,32	1115,56
Freundlich Modeli	151,85	60,29	929,77	1237,80
Temkin Modeli	87,36	61,89	921,00	916,49

Çizelge 5.11. Denge modelleri için belirlenen korelasyon katsayıları (R^2)

	25°C	35°C	45°C	55°C
Langmuir Modeli	0,97	0,99	0,81	0,81
Freundlich Modeli	0,87	0,62	0,76	0,75
Temkin Modeli	0,87	0,61	0,86	0,87

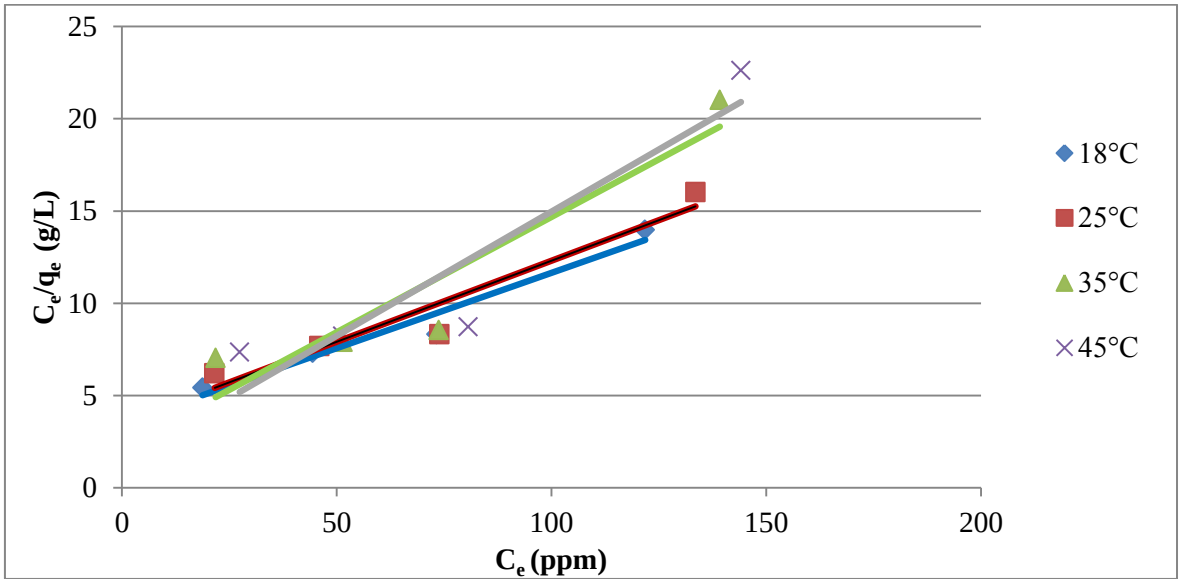
MSE yönteminden elde edilen sonuçlar her bir sıcaklık için hangi denge modelinin daha uygun olduğu ile ilgili bilgi vermektedir. Bu yönteme göre hesaplanan hata değeri ne kadar küçük ise sistem modele o kadar uyumludur. Hangi denge modelinin sisteme daha uygun olduğuna karar verilebilmesi için MSE yöntemi sonuçlarının, denge modelleri ile çizilen grafiklerden elde edilen korelasyon katsayısı (R^2) değerleri ile birlikte değerlendirilmesi

gerekmektedir. MSE yöntemi sadece deneysel verileri dikkate alan bir yöntem olarak bilinmektedir. Ayrıca, MSE yöntemi ile hesaplanan hata değerlerinin her bir sıcaklıkta Langmuir modeli için diğer modellere kıyasla çok faklı olmadığı da görülmektedir. Buna göre Çizelge 5.10 ve Çizelge 5.11'de verilen sonuçlara bakıldığında biyosorpsiyon prosesinin genel olarak Langmuir modeli ile iyi açıklandığı söylenebilir.

Yer fıstığı kabuğu ile Remazol Blue RR biyosorpsiyonu

Langmuir izotermi

Langmuir izotermi için elde edilen verilerle çözelti denge derişimine karşı C_e/q_e grafiği Şekil 5.28'de verilmiştir. Grafiği oluşturmak üzere kullanılan veriler Ek-18'de verilmiştir.



Şekil 5.26. Remazol Blue RR boyası için farklı sıcaklıklardaki (18, 25, 35 ve 45 °C) Langmuir izotermleri

Langmuir izotermi için çizilen bu denge eğrilerinden elde edilen Langmuir model parametreleri Çizelge 5.12'de, Langmuir modeli ile hesaplanan $q_{e,calc}$ değerleri Çizelge 5.13'te verilmiştir.

Çizelge 5.12. Remazol Blue RR boyası için farklı sıcaklıklarda hesaplanan Langmuir model parametreleri

T (°C)	b	q_s (mg/g)	R^2
18	0,02	12,25	0,95
25	0,03	11,36	0,92
35	0,06	8,01	0,88
45	0,09	7,42	0,87

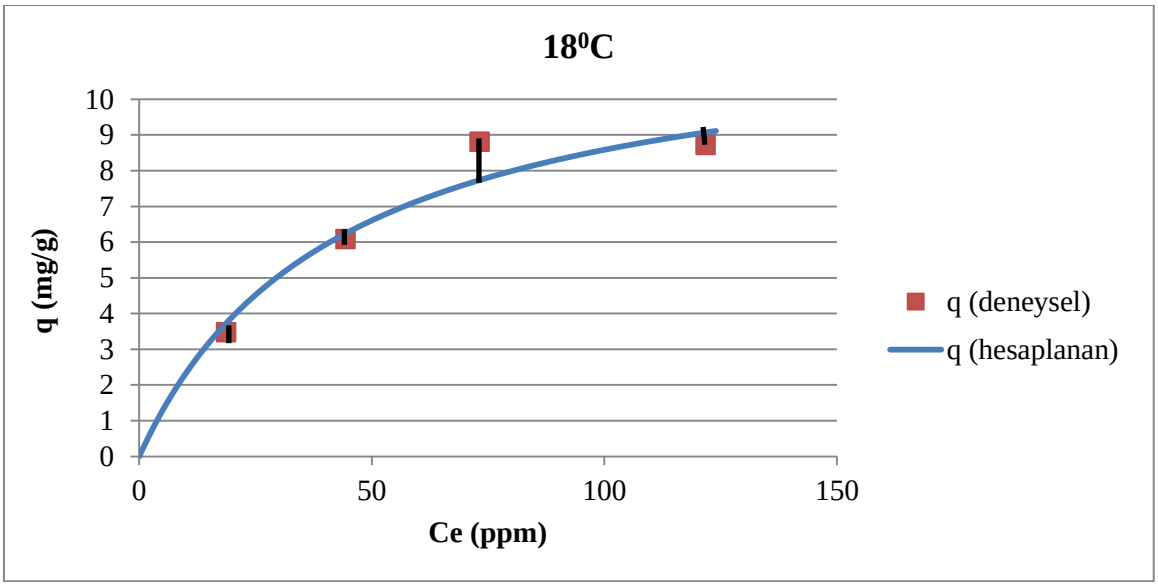
Çalışma sıcaklıklarından 18 ve 25°C sıcaklıklarda elde edilen deneysel sonuçlar Langmuir modeli ile çok iyi uyum sağlamıştır (R^2> 0,91). Daha önce de belirtildiği gibi Langmuir modeli adsorbent yüzeyinde alıcı noktaların enerji açısından benzerliğini, böylelikle adsorpsiyon enerjisinin değişmediğini ve moleküller arasında hiçbir etkileşimin olmadığını savunur. Ayrıca, oluşan tek tabakalı adsorpsiyonun doygunluğa ermesi ile maksimum biyosorpsiyonun oluşabileceğini ifade eder [10].

Çizelge 5.13.Farklı sıcaklıklarda Remazol Blue RR boyası için Langmuir modeli ile hesaplanan $q_{e,calc}$ değerleri

18°C			
C_0 (ppm)	C_e (ppm)	q_e (mg/g)	$q_{e,calc}$
50	18,76	3,47	3,74
100	44,41	6,08	6,24
150	73,25	8,80	7,74
200	121,82	8,71	9,07
25°C			
50	21,58	3,48	3,99
100	45,96	5,99	6,09
150	73,94	8,88	7,38
200	133,57	8,34	8,75
35°C			
50	21,82	3,10	4,44
100	51,44	6,50	5,97
150	73,77	8,63	6,47
200	139,21	6,62	7,11
45°C			
50	27,42	3,73	5,28
100	51,45	6,27	6,10
150	80,64	9,25	6,52
200	144,13	6,37	6,89

Çalışılan dört farklı sıcaklık değeri için Langmuir izotermlerinden elde edilen q_s değerleri, deneysel olarak belirlenen q_e değerlerinden tüm sıcaklıklarda büyük çıkmıştır. Bu durum boya iyonlarının biyosorbent yüzeyini tamamen kaplamadığını ifade eder.

Langmuir modeli kullanılarak denenen dört 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:

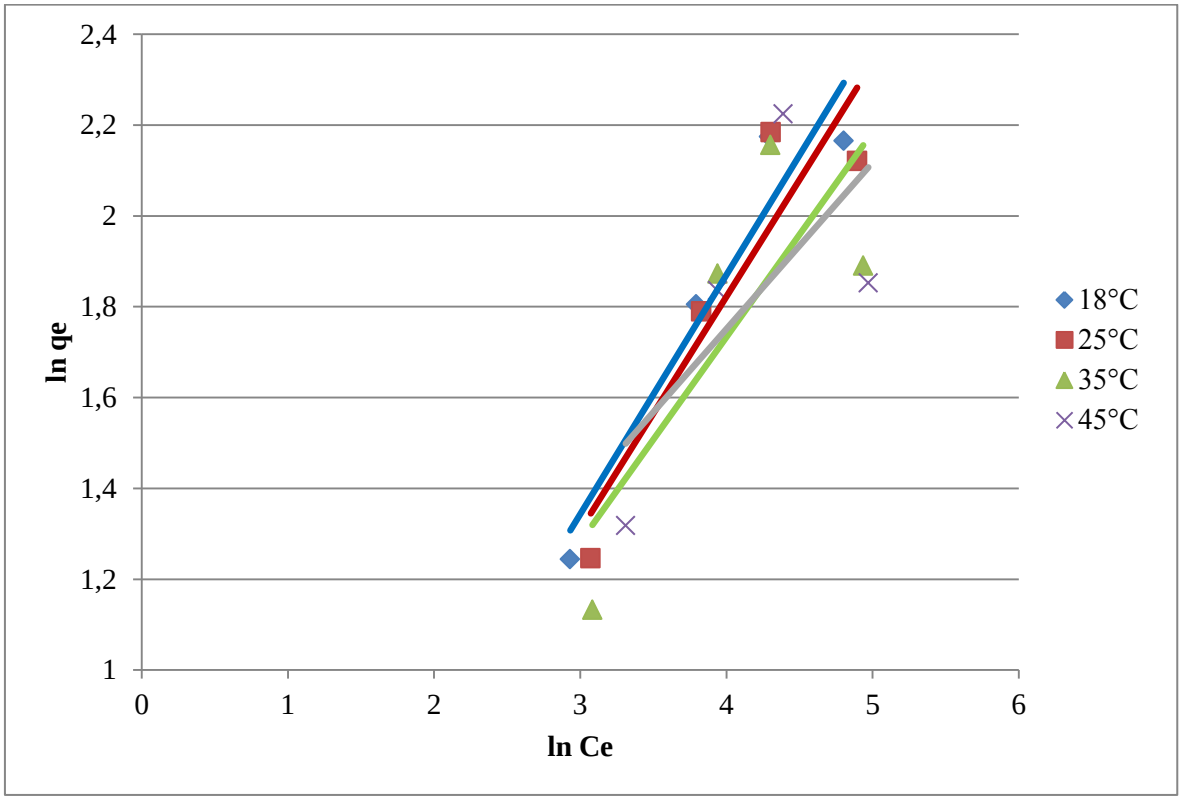


Şekil 5.27. Langmuir modeli ile hesaplanan kapasite değerleri ile deneysel kapasite değerlerinin farkı

Denenen diğer sıcaklıklar (25, 35, 45°C) için oluşturulan grafikler Ek-18'de verilmiştir. Şekil 5.27 'den de görüldüğü gibi deneysel olarak belirlenen kapasite değerleri ile Langmuir modeli ie hesaplanan kapasite değerleri arasındaki fark çok fazla değildir. Aradaki hata oranının daha iyi görülebilmesi için Ortalama Hataların Karesi (Mean Square Error-MSE) Yöntemi kullanılarak uygulanan üç denge modelinin, denenen dört sıcaklık ile uyumluluğu araştırılmıştır. Üç modelin hesaplamaları verildikten sonra söz konusu sonuçlar toplu olarak verilmiştir.

Freundlich izotermi

Çalışılan sıcaklıklarda Freundlich izotermlerini oluşturabilmek için, ln C_e'ye karşı ln q_e değerleri ile grafik oluşturulmuştur (Şekil 5.28). Bu grafiği oluşturmak için kullanılan veriler Ek-19'da verilmiştir. Çizilen denge eğrilerinden elde edilen Freundlich model parametreleri Çizelge 5.14'te, Freundlich modeli ile hesaplanan $q_{e,calc}$ değerleri Çizelge 5.15'de verilmiştir.



Şekil 5.28. Remazol Blue RR boyası için farklı sıcaklıklardaki (18, 25, 35 ve 45°C) Freundlich izotermleri

Çizelge 5.14. Remazol Blue RR boyası için farklı sıcaklıklarda hesaplanan Freundlich model parametreleri

T (°C)	R^2	K_f	n
18	0,92	0,79	1,90
25	0,85	0,79	1,94
35	0,62	0,93	2,22
45	0,47	1,33	2,73

Veriler Freundlich modeli ile kısmen uyum sağlamamıştır. K_f değeri yeterince yüksek olmamakla birlikte ve n>1 durumu söz konusudur ancak genelde n değerinin 2-10 arasında

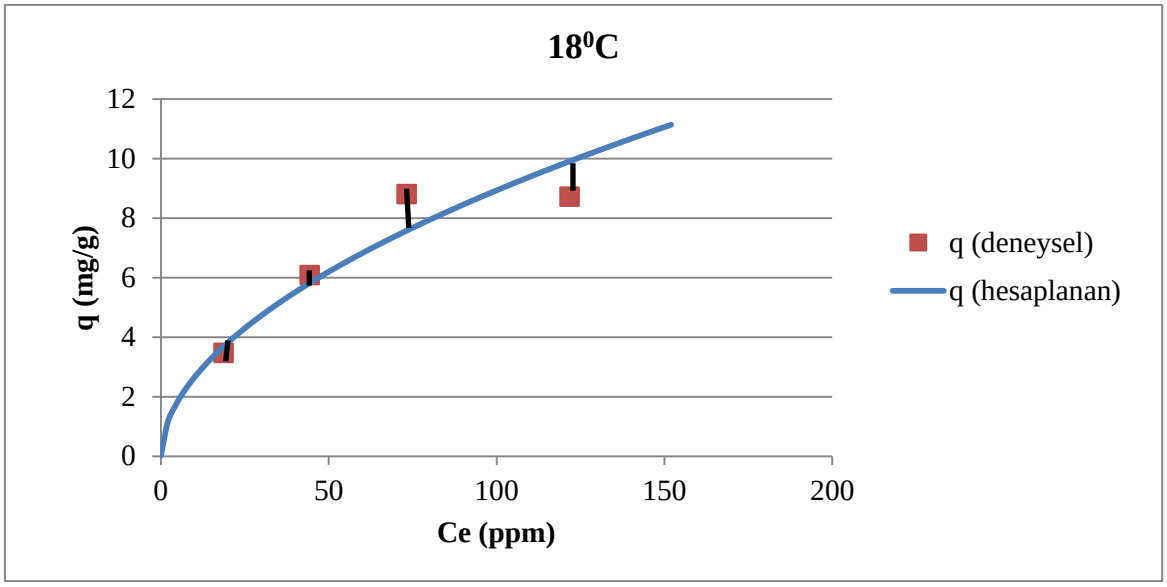
olması iyi adsorpsiyonu ifade eder [21]. Bu durumda 35 ve 45°C sıcaklık değerlerinin Freundlich modeli ile daha uyumlu olduğu söylenebilir.

Çizelge 5.15. Farklı sıcaklıklarda Remazol Blue RR boyası için Freundlich modeli ile hesaplanan $q_{e,calc}$ değerleri

18°C			
C_0 (ppm)	C_e (ppm)	q_e (mg/g)	$q_{e,calc}$
50	18,76	3,47	3,70
100	44,41	6,08	5,82
150	73,25	8,80	7,58
200	121,82	8,71	9,91
25°C			
50	21,58	3,48	3,84
100	45,96	5,99	5,66
150	73,94	8,88	7,23
200	133,57	8,34	9,81
35°C			
50	21,82	3,10	3,74
100	51,44	6,50	5,51
150	73,77	8,63	6,48
200	139,21	6,62	8,63
45°C			
50	27,42	3,73	4,48
100	51,45	6,27	5,64
150	80,64	9,25	6,65
200	144,13	6,37	8,22

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

Freundlich modeli kullanılarak denenen dört sıcaklık için ln Ce değerlerine karşılık ln qe 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 ne kadar yaklaşabildiğini araştırmak üzere aşağıdaki grafik oluşturulmuştur:

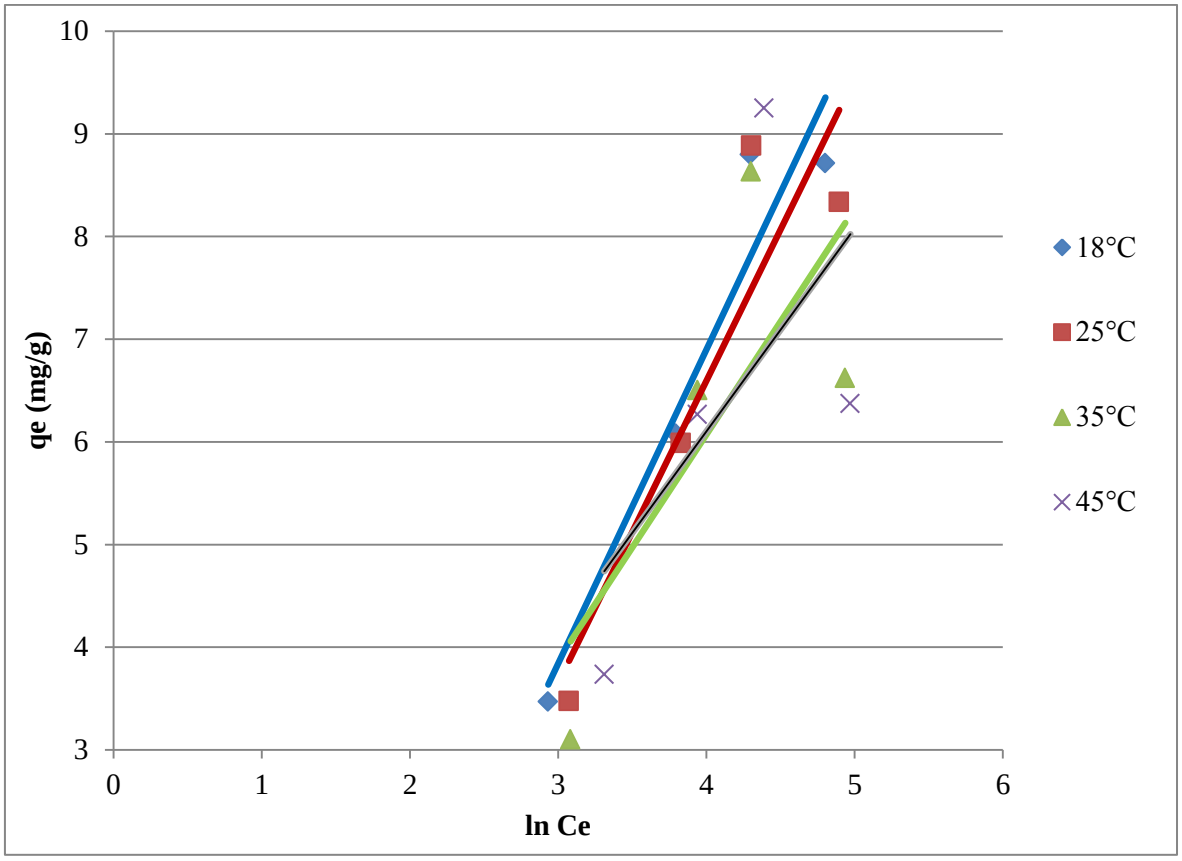


Şekil 5.29. Freundlich modeli ile hesaplanan kapasite değerleri ile deneysel kapasite değerlerinin farkı

Denenen diğer sıcaklıklar (25, 35, 45°C) için oluşturulan grafikler Ek-19'da verilmiştir. Şekil 5.29'dan da görüldüğü gibi deneysel olarak belirlenen kapasite değerleri ile Freundlich modeli ile hesaplanan kapasite değerleri arasındaki fark çok fazla değildir. Ortalama Hataların Karesi (Mean Square Error-MSE) Yöntemi kullanılarak uygulanan üç denge modelinin, denenen dört sıcaklık ile uyumluluğu araştırılmıştır.

Temkin izotermi

Çalışılan sıcaklıklarda Temkin izotermlerini oluşturabilmek için, ln Ce'ye karşı q_e değerleri ile grafik oluşturulmuştur (Şekil 5.30). Bu grafiği oluşturmak için kullanılan veriler Ek-20'de verilmiştir. Çizilen denge eğrilerinden elde edilen Temkin model parametreleri Çizelge 5.16'da, Temkin modeli ile hesaplanan $q_{e,calc}$ değerleri Çizelge 5.17'de verilmiştir.



Şekil 5.30. Remazol Blue RR boyası için farklı sıcaklıklardaki (18, 25, 35 ve 45°C) Temkin izotermleri

Çizelge 5.16. Remazol Blue RR boyası için farklı sıcaklıklarda hesaplanan Temkin model parametreleri

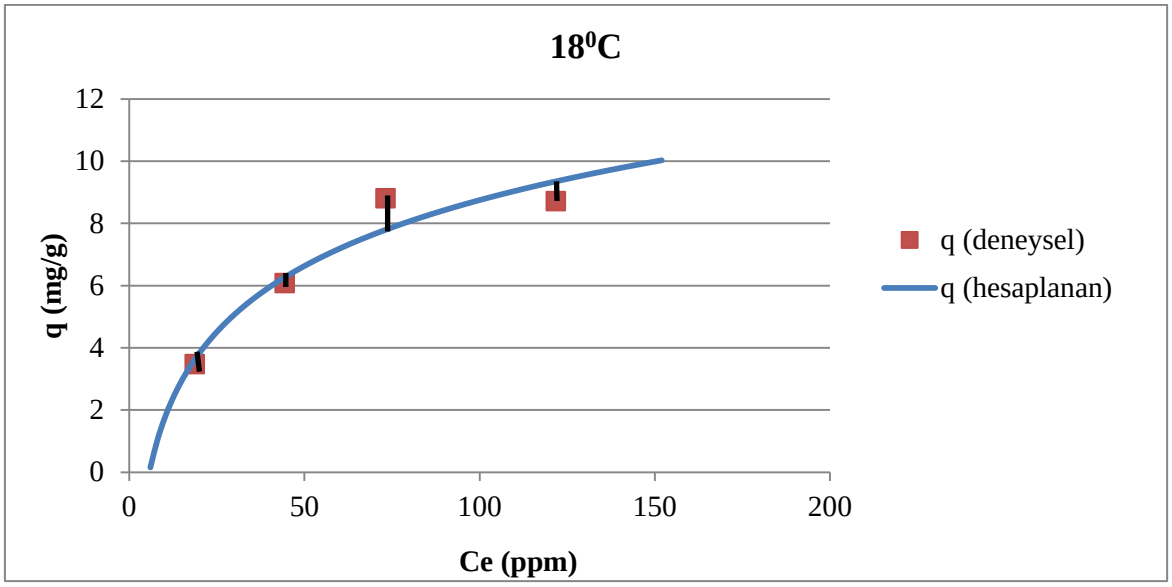
T (°C)	R^2	A_T	b_T
18	0,92	0,18	68,03
25	0,84	0,17	98,84
35	0,54	0,29	170,12
45	0,37	0,40	231,09

Çizelge 5.17. Farklı sıcaklıklarda Remazol Blue RR boyası için Temkin modeli ile hesaplanan $q_{e,calc}$ değerleri

25°C			
C_0 (ppm)	C_e (ppm)	q_e (mg/g)	$q_{e,calc}$
50	18,76	3,47	3,64
100	44,41	6,08	6,27
150	73,25	8,80	7,80
200	121,82	8,71	9,35
35°C			
50	21,58	3,48	3,87
100	45,96	5,99	6,09
150	73,94	8,88	7,49
200	133,57	8,34	9,23
45°C			
50	21,82	3,10	4,06
100	51,44	6,50	5,94
150	73,77	8,63	6,73
200	139,21	6,62	8,13
55°C			
50	27,42	3,73	4,74
100	51,45	6,27	5,99
150	80,64	9,25	6,87
200	144,13	6,37	8,02

Hesaplanan korelasyon katsayısı 18°C sıcaklık (R^2= 0,92) dışında diğer sıcaklıklarda fazla yüksek çıkmamıştır. Fakat tüm sıcaklıklarda, Temkin izoterm eşitliklerinden elde edilen q_e değerleri deneysel verilerden elde edilen $q_{e,cal}$ değerlerine uzak olmasa da Remazol Blue RR biyosorpsiyonu Temkin modeli ile açıklanmaya uygun değildir.

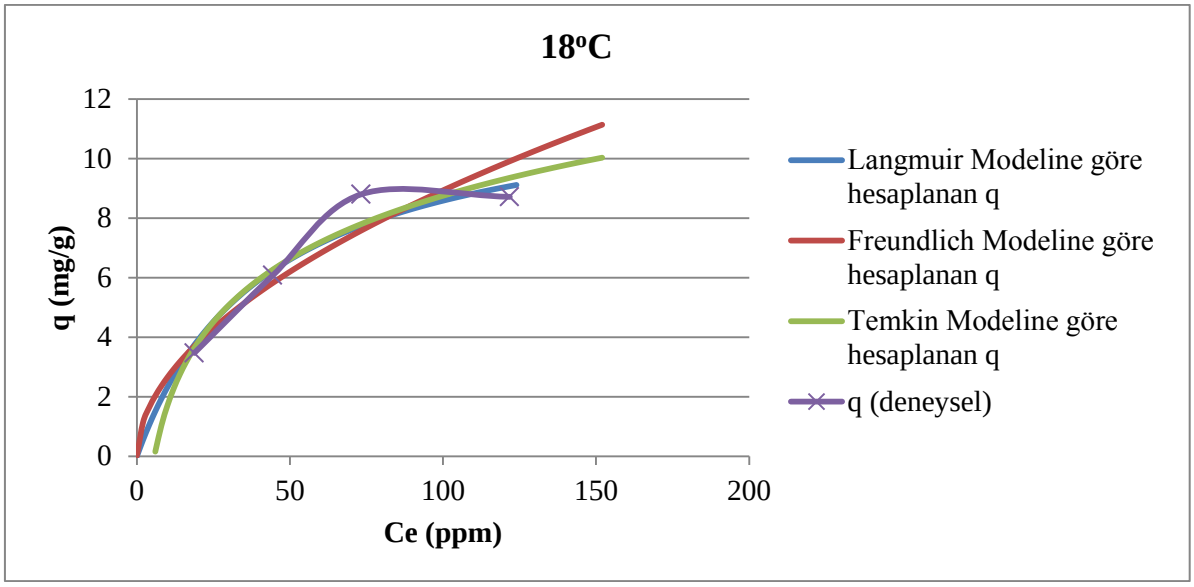
Temkin modeli kullanılarak denenen dört sıcaklık için ln C_e değerlerine karşılık q_e değerleri grafiğe geçirilerek denge derişimi ile dengedeki kapasite arasında bir ilişki kurulmuştur. Bu ilişkiyi ifade eden denklemler kullanılarak her sıcaklık için deneysel olarak belirlenen kapasite değerlerinin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



Şekil 5.31. Temkin modeli ile hesaplanan kapasite değerleri ile deneysel kapasite değerlerinin farkı

Denenen diğer sıcaklıklar (25, 35, 45°C) için oluşturulan grafikler Ek-20'de verilmiştir. Aradaki hata oranının daha iyi görülebilmesi için Ortalama Hataların Karesi (Mean Square Error-MSE) Yöntemi kullanılarak uygulanan üç denge modelinin, denenen dört sıcaklık ile uyumluluğu araştırılmıştır.

Yer fıstığı kabuğu ile biyosorpsiyon sisteminde de aynı üç denge modeli kullanılarak sistemin hangisine daha uyumlu olduğu araştırılmıştır. Bunun için üç denge modeli ile hesaplanan ve deneysel olarak belirlenen kapasite değerleri 18^{o}C için Şekil 5.32'de topluca verilmiştir. Diğer sıcaklıklara ait grafikler ise Ek-21'de verilmiştir. Kullanılan denge modellerinin biyosorpsiyon sistemi ile uyumunu araştırmak üzere denge izotermlerinden hesaplanan ve deneysel olarak belirlenen kapasite değerlerine Ortalama Hataların Karesi (Mean Square Error-MSE) yöntemi uygulanmıştır. Daha önce verilen 5.3 nolu denklem hesaplamalarda kullanılmıştır.



Şekil 5.32. Denge modelleri ile hesaplanan q değerleri ve deneysel q değerleri ilişkisi-yer fıstığı kabuğu

Ortalama Hataların Karesi (MSE) yöntemi üç denge modeli için de denenen dört sıcaklığı kapsayacak şekilde uygulanmıştır.

Çizelge 5.18. Denge modelleri için MSE yöntemi ile hata hesabı değerleri

	18°C	25°C	35°C	45°C
Langmuir Modeli	0,338	0,674	1,749	2,528
Freundlich Modeli	0,759	1,278	2,517	2,785
Temkin Modeli	0,368	0,726	1,777	2,363

Çizelge 5.19. Denge modelleri için belirlenen korelasyon katsayıları

	18°C	25°C	35°C	45°C
Langmuir Modeli	0,95	0,92	0,88	0,87
Freundlich Modeli	0,92	0,85	0,62	0,47
Temkin Modeli	0,92	0,84	0,54	0,37

MSE yönteminden elde edilen sonuçları her bir sıcaklık için hangi denge modelinin daha uygun olduğu ile ilgili bilgi vermektedir. Hesaplanan hata değerleri ve denge modellerinden elde edilen korelasyon katsayısı değerleri birlikte değerlendirildiğinde yer fıstığı kabuğu ile biyosorpsiyon sisteminin Langmuir modeli ile daha iyi açıklandığı değerlendirilmektedir.

5.6. Remazol Blue RR Boyasının Biyosorpsiyonunda Biyosorpsiyon Isısının Belirlenmesi

Remazol Blue RR boyasının *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyonunda açığa çıkan biyosorpsiyon ısısı Langmuir b sabitleri kullanılarak hesaplanmıştır. Langmuir izoterm sabiti b, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak Arrhenius tipi bir eşitlikle ifade edilerek doğrusallaştırıldığında Eş. 5.4 elde edilir.

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

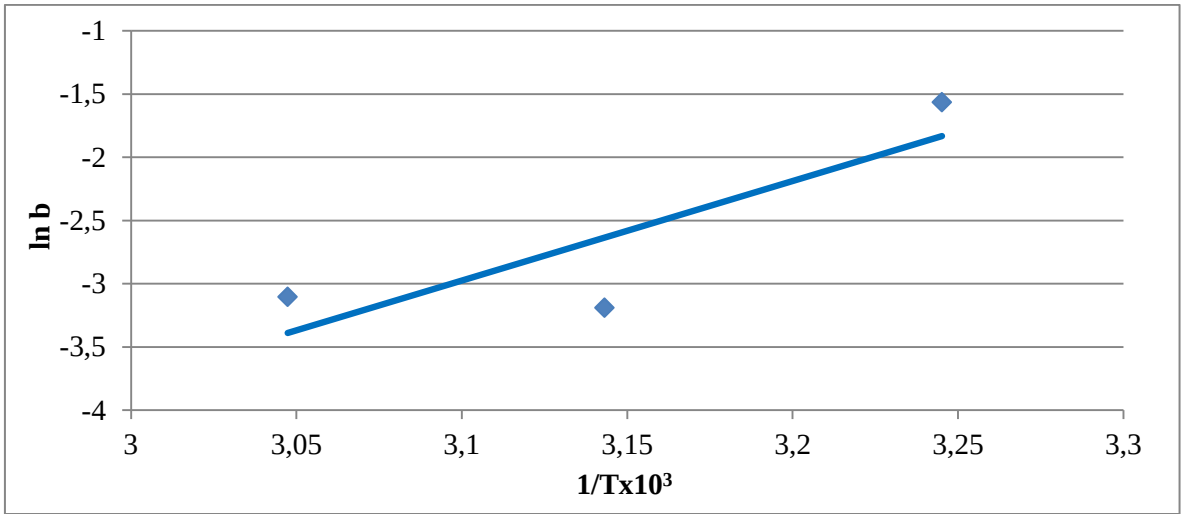
$$b = b_0 \exp \frac{-\Delta H}{RT} \quad (5.4)$$

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

Bu denklemde $1/Tx10^3$'e karşı ln b değerleri grafiğe geçirildiğinde, eğim (-ΔH/R)'yi, kayma ise ln b_0'ı verir.

<u>*S. cerevisiae* ile Remazol Blue RR biyosorpsiyonu</u>

$1/Tx10^3$'e karşı ln b değerleri grafiği Şekil 5.33'te ve bu grafiği oluşturmak üzere kullanılan veriler Ek-22'de verilmiştir.



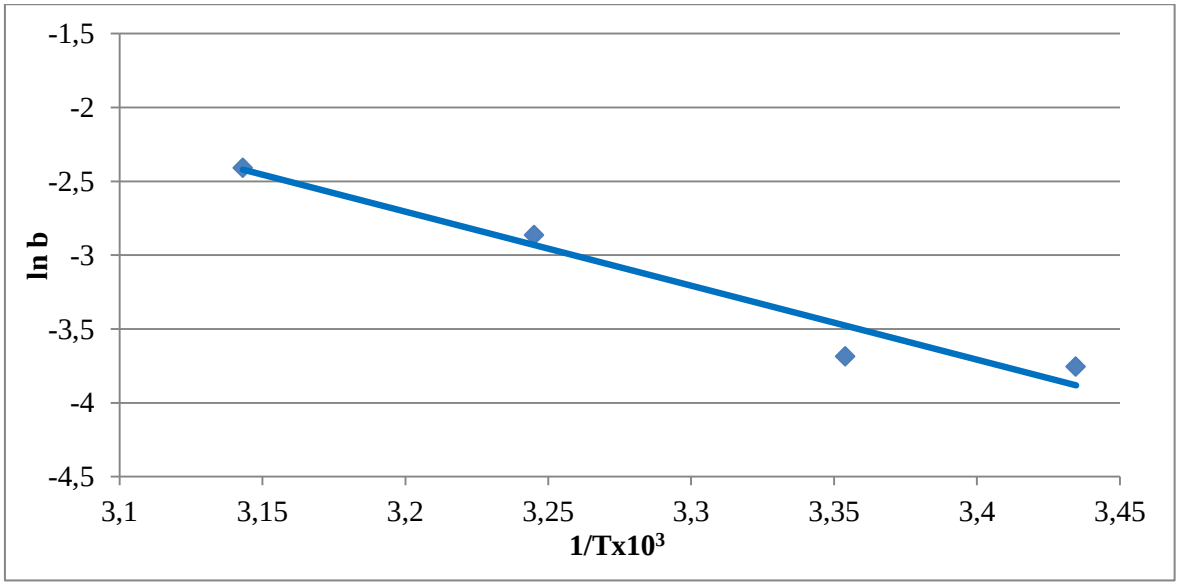
Şekil 5.33. Remazol Blue RR boyası için Langmuir modelinden elde edilen b sabitleri kullanılarak çizilen biyosorpsiyon ısısı grafiği

Bu grafik kullanılarak, biyosorpsiyon ısısı 15,63 kcal/mol, b_0 sabiti ise $1,3x10^{-12}$ olarak belirlenmiştir.

Remazol Blue RR boyasının *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyonunda belirlenen ΔH değerinin pozitif olması bu çalışmada biyosorpsiyon prosesinin endotermik olduğunu, yani biyosorpsiyonun artan sıcaklık ile arttığını göstermektedir. Bu sonuç, çalışmada yapılan sıcaklığın biyosorpsiyona etkisi deneyinden elde edilen sonucu desteklemektedir. Fiziksel adsorpsiyon ısısının genelde 0,5-5 kcal/mol aralığında olduğu bilinmektedir. Kimyasal adsorpsiyon ısısı ise 20–50 kcal/mol arasında değişmektedir [10]. Bu çalışmada, biyosorpsiyon ısısı yaklaşık 15,63 kcal/mol olarak belirlendiğinden biyosorpsiyon sisteminin kısmen fiziksel adsorpsiyonu kısmen de kimyasal adsorpsiyonu içerdiği değerlendirilmektedir. Sentetik boyaların düşük maliyetli biyosorbentler ile biyosorpsiyonu konulu çalışmalarda bu şekilde kısmen fiziksel ve kimyasal proseslere, sadece fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon işlemlere göre daha çok rastlanılmaktadır [52].

Yer fıstığı kabuğu ile Remazol Blue RR biyosorpsiyonu

$1/Tx10^3$'e karşı ln b değerleri grafiği Şekil 5.34'te ve bu grafiği oluşturmak üzere kullanılan veriler Ek-22'te verilmiştir.



Şekil 5.34. Remazol Blue RR boyası için Langmuir modelinden elde edilen b sabitleri kullanılarak çizilen biyosorpsiyon ısısı grafiği

Bu grafik kullanılarak, biyosorpsiyon ısısı -2,37 kcal/mol, b_0 sabiti ise $6{,}11x10^5$ olarak belirlenmiştir.

Remazol Blue RR boyasınınyer fıstığı kabuğu ile biyosorpsiyonunda belirlenen ΔH değerinin negatif olması bu çalışmada biyosorpsiyon prosesinin ekzotermik olduğunu, yani biyosorpsiyonun artan sıcaklık ile azaldığını göstermektedir. Fiziksel adsorpsiyon ısısının genelde 0,5-5 kcal/mol aralığında olduğu bilinmektedir. Bu çalışmada, biyosorpsiyon ısısı yaklaşık -2,37 kcal/mol olarak belirlendiğinden biyosorpsiyon sisteminin fiziksel adsorpsiyon içerdiği değerlendirilmektedir. Bu sonuç, çalışmada yapılan sıcaklığın biyosorpsiyona etkisi deneyinden elde edilen sonucu desteklemektedir.

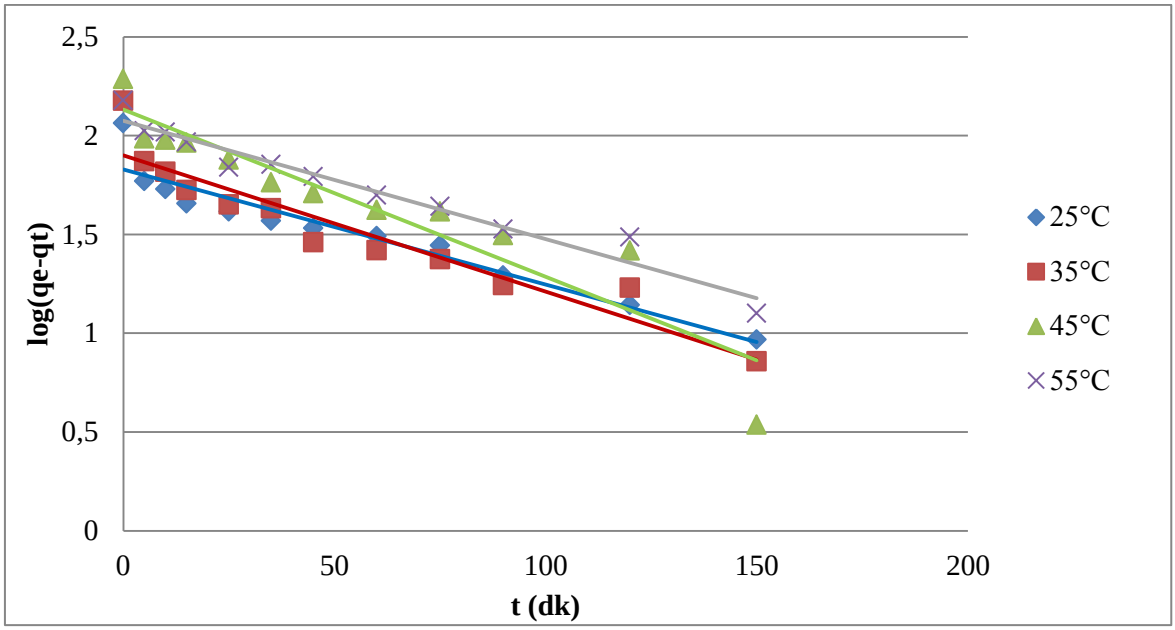
5.7. Elde Edilen Verilerin Kinetik Modellere Uygulanması

S. cerevisiae ve yer fıstığı kabuğu ile Remazol Blue RR iyonu biyosorpsiyonu için çalışılan parametrelerin biyosorpsiyon üzerine etkisinin incelenmesi amacıyla yapılan deneylerden elde edilen veriler, yalancı birinci dereceden kinetik modeli, yalancı ikinci dereceden kinetik modeli ve partikül içi difüzyon modeline uygulanmıştır.

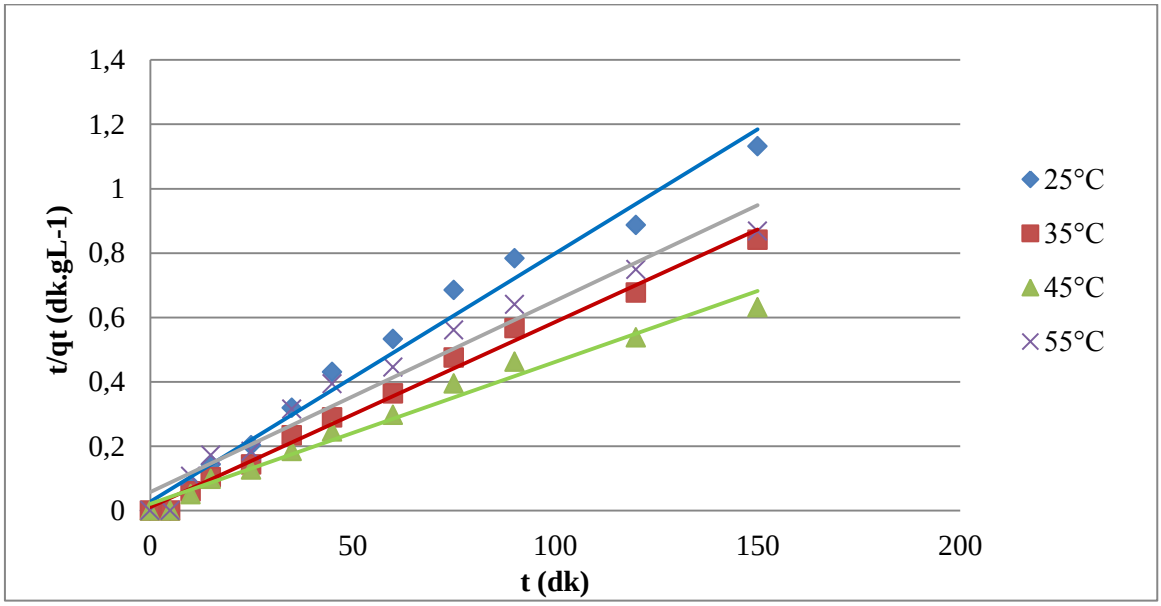
S. cerevisiae ile Remazol Blue RR biyosorpsiyonu

S. cerevisiae ile Remazol Blue RR iyonu biyosorpsiyonunda sıcaklığın biyosorpsiyon kinetiğine etkisinin incelenmesi için farklı sıcaklıklarda (25, 35, 45 ve 55 °C), 200 mg/L' lik başlangıç boya çözeltileri kullanılarak pH 2'de, 0,5 g/L biyokütle derişimi kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Çözeltilerden zamana karşı numune alınarak Remazol Blue RR çözeltisi derişim değişimi elde edilmiştir. Bu veriler Ek-23'te verilmiştir.

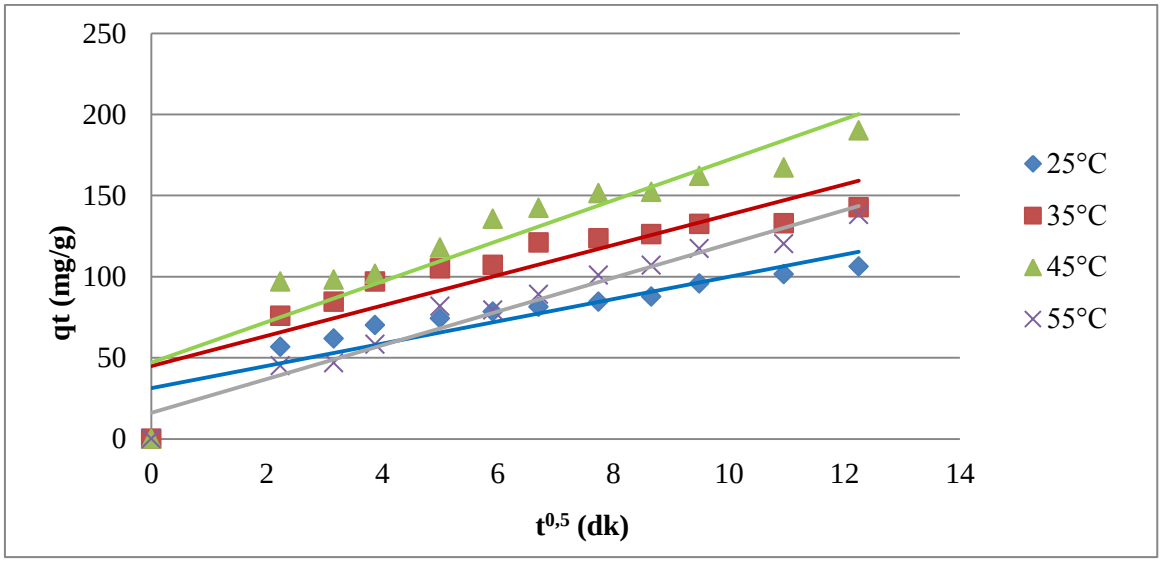
Çalışma sıcaklıklarında biyosorpsiyon deneylerinden elde edilen veriler, yalancı birinci dereceden kinetik modeli, yalancı ikinci dereceden kinetik modeli ve partikül içi difüzyon modeline uygulanmış, bu modeller yardımı ile oluşturulan grafikler (Şekil 5.35), (Şekil 5.36), (Şekil 5.37) 'de verilmiştir. Bu modellerden elde edilen hız sabitleri ve hesaplanan q_d değerleri ise Çizelge 5.14' te verilmiştir.



Şekil 5.35. Remazol Blue RR iyonu için farklı sıcaklık değerlerinde yalancı birinci dereceden kinetik modeli



Şekil 5.36. Remazol Blue RR iyonu için farklı sıcaklık değerlerinde yalancı ikinci dereceden kinetik modeli



Şekil 5.37.Remazol Blue RR iyonu için farklı sıcaklık değerlerinde partikül içi difüzyon kinetik modeli

Çizelge 5.20. Remazol Blue RR iyonu için farklı sıcaklık değerlerinde kinetik model hız sabitlerinin karşılaştırılması

		Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Modeli			Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Modeli			Partikül İçi Difüzyon Modeli	
T (°C)	$q_{e,exp}$	R^2	$q_{1,d}$	k_1*10^3	R^2	$q_{2,d}$	k_2*10^3	R^2	k_i
25	115,36	0,91	67,26	13,35	0,98	129,87	2,12	0,81	6,86
35	149,87	0,90	79,37	15,89	0,99	175,43	2,95	0,79	9,33
45	193,43	0,86	135,51	19,57	0,98	227,27	0,92	0,86	12,50
55	150,82	0,95	118,74	13,81	0,96	169,49	0,60	0,96	10,41

Çizelge 5.20'den de görüldüğü üzere, yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden kinetik modeller için yüksek R^2 değerleri elde edilmiştir (0,86-0,99). Elde edilen verilerin kinetik modellere uyumunun daha iyi görülebilmesi için deneysel q_e verileri kinetik modeller ile hesaplanan q_d değerleri ile kıyaslanmıştır (Çizelge 5.21).

Çizelge 5.21. Remazol Blue RR iyonu için deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması

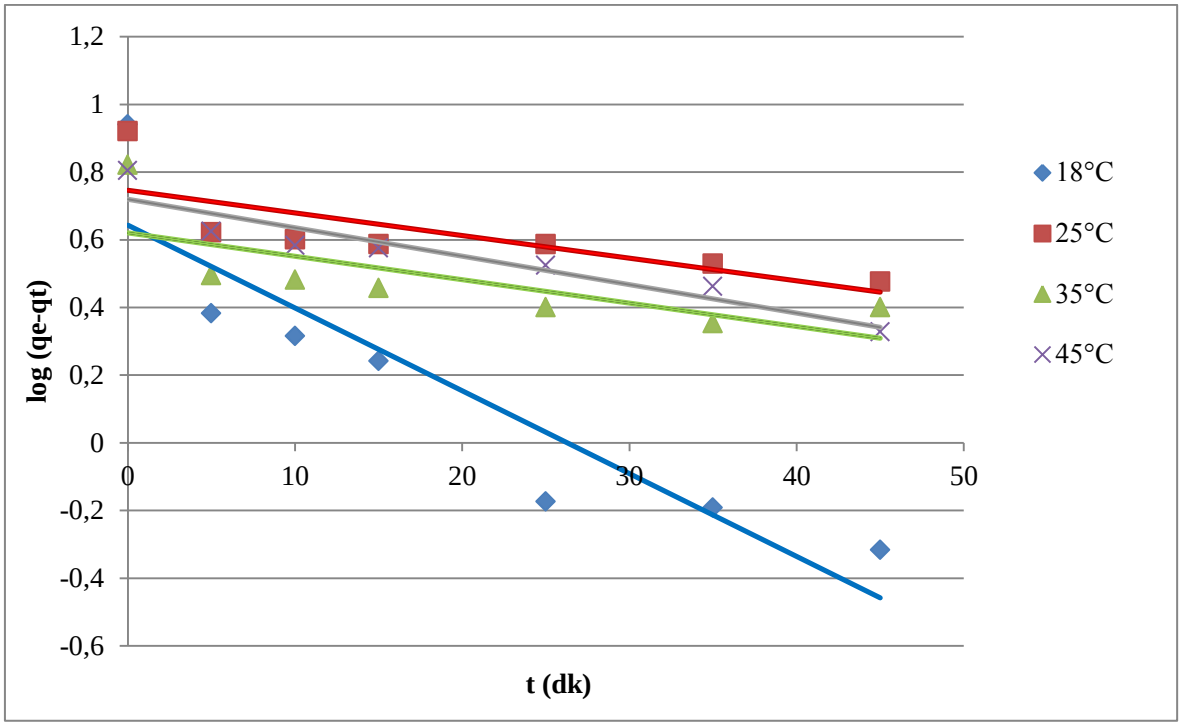
$q_{e,exp}$	$q_{1,d}$	% Hata	$q_{2,d}$	% Hata
115,36	67,27	41,69	129,87	12,57
149,87	79,38	47,04	175,44	17,06
193,43	135,52	29,94	227,27	17,49
150,82	118,74	21,27	169,49	12,38

Deneysel q_d değerleriyle yalancı ikinci dereceden kinetik modelinden hesaplanan $q_{2,d}$ değerleri daha yakın bulunmuştur (Çizelge 5.21). Yalancı ikinci dereceden kinetik model biyokütle üzerine boya iyonlarının bağlanma hızının, boş adsorpsiyon sitelerinin sayısının karesiyle orantılı olduğuna işaret eder. Partikül içi difüzyon eğrilerinin eğimlerinden elde edilen k_i değerleri 6,86 ile 12,50 $mg.g^{-1}.dk^{-1/2}$ arasında değişmektedir. Bu durum difüzyon hızının yüksek olduğunu ve ilişkili olarak partikül içi difüzyon mekanizmasının katkısının sınırlı olduğunu gösterir [10].

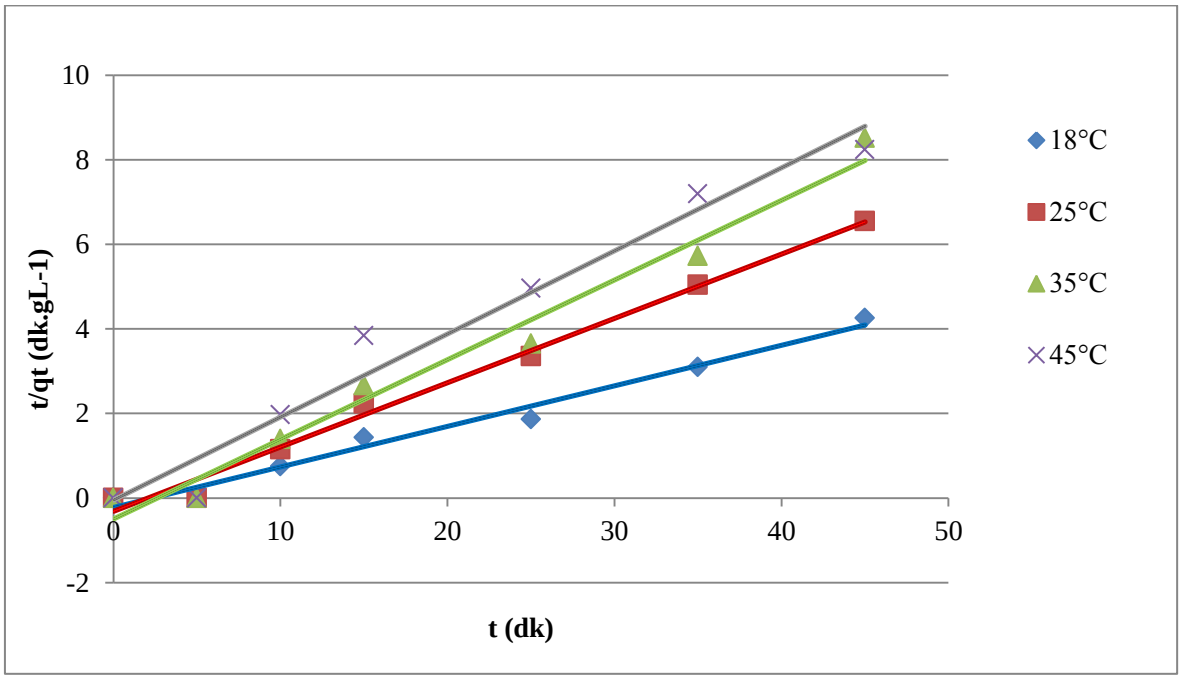
Yer fıstığı kabuğu ile Remazol Blue RR biyosorpsiyonu

Yer fıstığı kabuğuile Remazol Blue RR iyonu biyosorpsiyonunda sıcaklığın biyosorpsiyon kinetiğine etkisinin incelenmesi için farklı sıcaklıklarda (18, 25, 35 ve 45°C), 200 mg/L' lik başlangıç boya çözeltileri kullanılarak pH 3'te, 8 g/L biyokütle derişimi kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Çözeltilerden zamana karşı numune alınarak Remazol Blue RR çözeltisi derişim değişimi elde edilmiştir. Bu veriler Ek- 24'te verilmiştir.

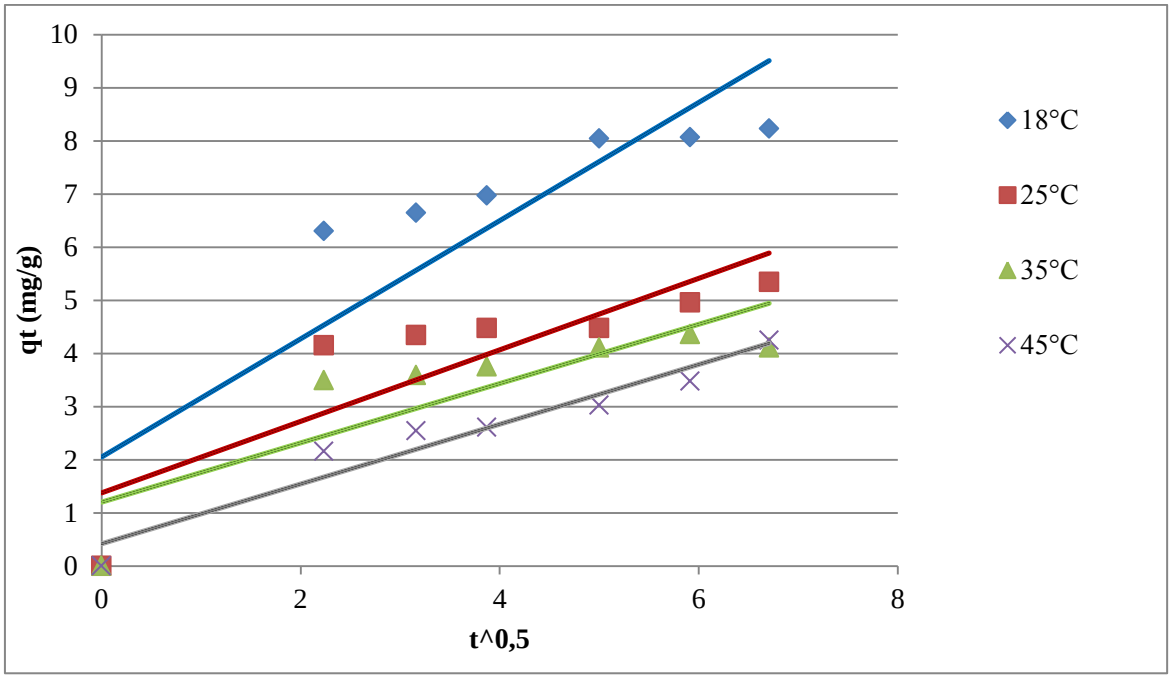
Çalışma sıcaklıklarında biyosorpsiyon deneylerinden elde edilen veriler, yalancı birinci dereceden kinetik modeli, yalancı ikinci dereceden kinetik modeli ve partikül içi difüzyon modeline uygulanmış, bu modeller yardımı ile oluşturulan grafikler (Şekil 5.38), (Şekil 5.39), (Şekil 5.40) 'te verilmiştir. Bu modellerden elde edilen hız sabitleri ve hesaplanan q_d değerleri ise Çizelge 5.22' de verilmiştir.



Şekil 5.38. Remazol Blue RR iyonu için farklı sıcaklık değerlerinde yalancı birinci dereceden kinetik modeli



Şekil 5.39. Remazol Blue RR iyonu için farklı sıcaklık değerlerinde yalancı ikinci dereceden kinetik modeli



Şekil 5.40. Remazol Blue RR iyonu için farklı sıcaklık değerlerinde partikül içi difüzyon kinetik modeli

Çizelge 5.22. Remazol Blue RR iyonu için farklı sıcaklık değerlerinde kinetik model hız sabitlerinin karşılaştırılması

		Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Modeli			Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Modeli			Partikül İçi Difüzyon Modeli	
T (°C)	$q_{e,exp}$	R^2	$q_{1,d}$	k_1*10^3	R^2	$q_{2,d}$	k_2*10^3	R^2	k_i
18	8,71	0,84	4,40	56,42	0,98	10,43	39,68	0,78	0,73
25	8,33	0,59	5,58	15,43	0,97	5,31	6,16	0,74	0,67
35	6,62	0,53	4,17	15,89	0,98	6,57	9,54	0,72	0,55
45	6,37	0,88	5,25	19,35	0,96	5,09	6,17	0,93	0,56

Çizelge 5.22' den de görüldüğü üzere, yalancı ikinci dereceden kinetik model için yüksek R^2 değerleri elde edilmiştir (0,96-0,98). Elde edilen verilerin kinetik modellere uyumunun daha iyi görülebilmesi için deneysel q_e verileri kinetik modeller ile hesaplanan q_d değerleri ile kıyaslanmıştır (Çizelge 5.23).

Çizelge 5.23. Remazol Blue RR iyonu için deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması

$q_{e,exp}$	$q_{1,d}$	% Hata	$q_{2,d}$	% Hata
8,71	4,40	49,50	10,43	19,72
8,33	5,58	33,06	5,31	36,31
6,62	4,17	37,00	6,57	0,69
6,37	5,25	17,63	5,09	20,07

Deneysel q_d değerleriyle, yalancı birinci dereceden ve ikinci dereceden kinetik modellerinden hesaplanan $q_{2,d}$ değerleri fazla yakın bulunmamıştır (Çizelge 5.23). Yine de yalancı ikinci dereceden kinetik model için hesaplanan % hata değerleri daha iyi durumdadır. Buna göre, yalancı ikinci dereceden kinetik model biyokütle üzerine boya iyonlarının bağlanma hızının, boş adsorpsiyon sitelerinin sayısının karesiyle orantılı olduğu söylenebilir. Partikül içi difüzyon eğrilerinin eğimlerinden elde edilen k_i değerleri 0,55 ile 0,73 $mg.g^{-1}.dk^{-1/2}$ arasında değişmektedir. Bu durum difüzyon hızının düşük olduğunu ve ilişkili olarak partikül içi difüzyon mekanizmasının katkısının varlığını gösterir [10].

Katılar için adsorpsiyon prosesi üç kısma ayrılabilir: (a) kütle transferi (sınır tabaka difüzyonu), (b) bölgelerde iyonların adsorpsiyonu, (c) partikül içi difüzyon. Çizelge 5.22'de R^2 değerlerinin bire yakınlığı bu modelin uygulanabilirliğini gösterir. Partikül içi difüzyon modeline ait grafikler incelendiğinde her iki biyosorbent için de doğrusal grafiklerin orijinden geçmediği görülmektedir. Bu durum sadece partikül içi difüzyonun değil aynı zamanda sınır tabaka difüzyonunun da hız kontrol basamağında etkili olabileceğini göstermektedir [49].

5.8. Remazol Blue RR Boyasının Biyosorpsiyonunda Aktivasyon Enerjisinin Belirlenmesi

Aktivasyon enerjisinin büyüklüğü, biyosorpsiyon sisteminin türü hakkında fikir vermektedir. Başlıca iki tür adsorpsiyon çeşidi bulunmaktadır: Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon. Fiziksel adsorpsiyonda enerji ihtiyacı azdır. Bu nedenle denge, genellikle hızla ve kolayca geri dönüşümlü olarak elde edilebilir. Fiziksel adsorpsiyon için aktivasyon enerjisi 4,2 kJ/mol'den fazla değildir. Kimyasal adsorpsiyon için ise bu değer 8,4 ile 83,7 kJ/mol arasındadır [22].

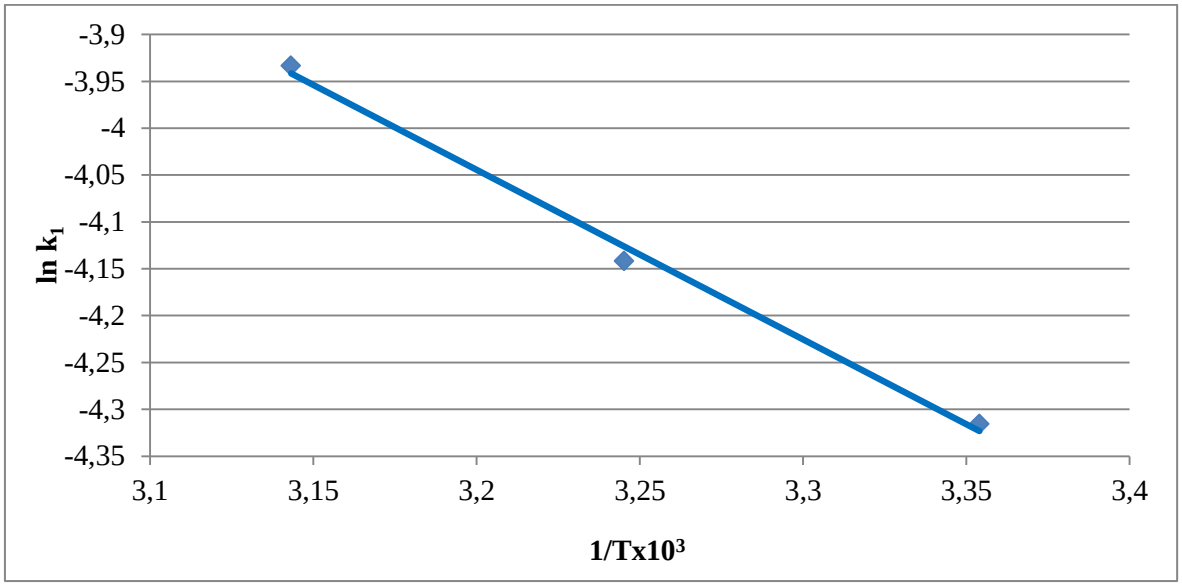
Yalancı birinci dereceden kinetik modelinden elde edilen k_1 sabiti (hız sabiti), sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ifade edilebilir. Hesaplanan hız sabitleri kullanılarak Arrhenius tipi bir eşitlikle aktivasyon enerjisi hesaplanabilir.

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

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

$1/Tx10^3$'e karşı ln k_1 değerleri grafiğe geçirildiğinde, eğim ($-E_a/R$)'yi, kayma ise ln k_0'ı verir (Şekil 5.41). *S. cerevisiae* ve yer fıstığı kabuğu biyosorbentleri için oluşturulan bu iki grafiğin verileri Ek-25'te verilmiştir.

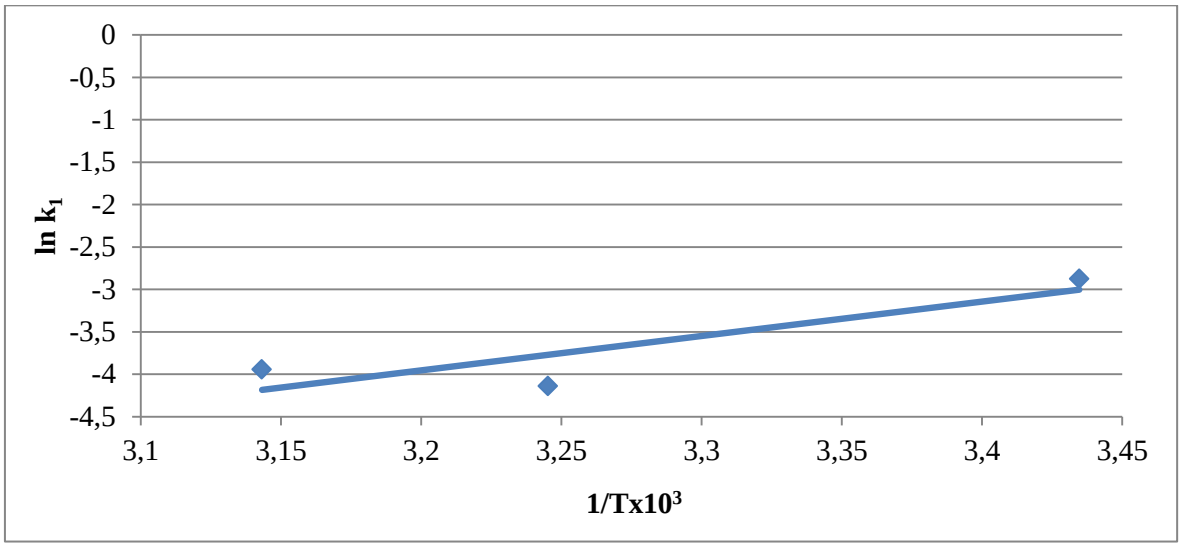
<u>*S. cerevisiae* ile Remazol Blue RR Biyosorpsiyonu</u>



Şekil 5.41. Remazol Blue RR boyası için yalancı birinci dereceden kinetik modelinden elde edilen k_1 sabitleri kullanılarak çizilen aktivasyon enerjisi grafiği

Yukarıdaki grafik yardımı ile biyosorpsiyon sisteminin aktivasyon enerjisi 3,59 kcal.mol^{-1}, k_0 sabiti ise 5,74 g.mg^{-1}.dk^{-1} olarak belirlenmiştir. Aktivasyon enerjisinin pozitif olması *S. cerevisiae* ile Remazol Blue RR'nin biyosorpsiyonunun endotermik olduğunu göstermektedir. Hesaplanan biyosorpsiyon ısısı değeri ve maya ile biyosorpsiyonda dengeye gelme süresinin uzunluğu, işlemin kısmen fiziksel, kısmen kimyasal olduğunu desteklemektedir.

Yer fıstığı kabuğu ile Remazol Blue RR biyosorpsiyonu



Şekil 5.42. Remazol Blue RR boyası için yalancı birinci dereceden kinetik modelinden elde edilen k_1 sabitleri kullanılarak çizilen aktivasyon enerjisi grafiği

Yukarıdaki grafik yardımı ile biyosorpsiyon sisteminin aktivasyon enerjisi -1,92 kcal.mol^{-1}, k_0 sabiti ise 4,46x10^{-8} g.mg^{-1}.dk^{-1} olarak belirlenmiştir. Aktivasyon enerjisinin negatif olması yer fıstığı kabuğu ile Remazol Blue RR'nin biyosorpsiyonunun ekzotermik olduğunu göstermektedir. Literatürde artan sıcaklık ile adsorpsiyonun azalmasının, biyokütle yüzeyi ile boya arasında zayıf adsorpsiyon etkileşimine işaret ettiği belirtilmektedir [53]. Fiziksel adsorpsiyonda etkin kuvvetler zayıf olduğundan aktivasyon enerjisi genelde 1 kcal/mol'ü geçmez [52]. Ayrıca fiziksel adsorpsiyonda enerji gereksiniminin az olmasından dolayı genellikle dengeye çabuk ulaşılır. Bu çalışmada da yer fıstığı kabuğu ile biyosorpsiyonun 90 dakikada dengeye ulaştığı belirlenmiştir. Bu sebepler yer fıstığı kabuğu ile Remazol Blue RR boyasının biyosorpsiyonu işleminin fiziksel adsorpsiyon olduğunu desteklemektedir.

5.9. *S.cerevisiae* ve Yer Fıstığı Kabuğu Biyosorbentlerinin BET Analizi ile Yüzey Alanlarının Belirlenmesi

Yapılan deneylerde elde edilen *S.cerevisiae* ve yer fıstığı kabuğu biyosorbentlerinin biyosorpsiyon kapasite ve % giderim değerleri arasında belirgin farklar bulunmaktadır. Bunu sebebini araştırmak üzere biyosorbentlere BET yüzey alanı analizi uygulanmıştır. Biyosorbentlerin BET analizi sonuçları Ek-26'da verilmiştir. Analiz sonucunda her iki biyosorbentin yüzey alanı değeri Çizelge 5.18'de verilmiştir.

Çizelge 5.24. *S.cerevisiae* ve yer fıstığı kabuğu biyosorbentlerinin yüzey alanı değerleri

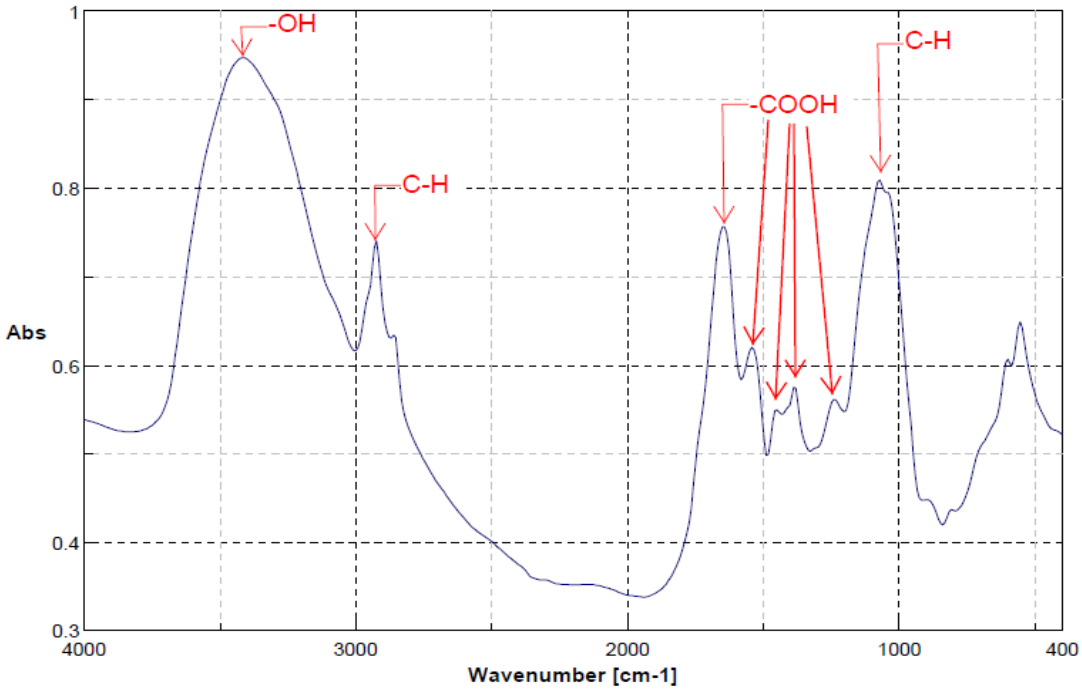
Biyosorbent	BJH Kümülatif Desorpsiyon Yüzey Alanı (m^2/g)	BJH Kümülatif Adsorpsiyon Yüzey Alanı (m^2/g)
S.cerevisiae	6,83	2,51
Yer Fıstığı Kabuğu	25,95	6,76

BET Analiz sonuçları incelendiğinde *S.cerevisiae* ve yer fıstığı kabuğu biyosorbentlerinin biyosorpsiyon kapasite ve % giderim değerleri arasındaki farklılığın yüzey alanlarından kaynaklanmadığı görülmüştür. Yapılan deneylerde *S.cerevisiae* biyosorbentine ait biyosorpsiyon kapasitesi ve % giderim değerleri yer fıstığı kabuğuna göre fazla belirlenmiştir. Ancak yüzey alan değerlerine bakıldığında yer fıstığı kabuğu biyosorbentinin yüzey alanı değerlerinin daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durumda iki biyosorbentin bu özelliklerinin karşılaştırılmasında fayda sağlayacağı düşünülen başka bir yöntem olan FTIR analizi uygulanmıştır.

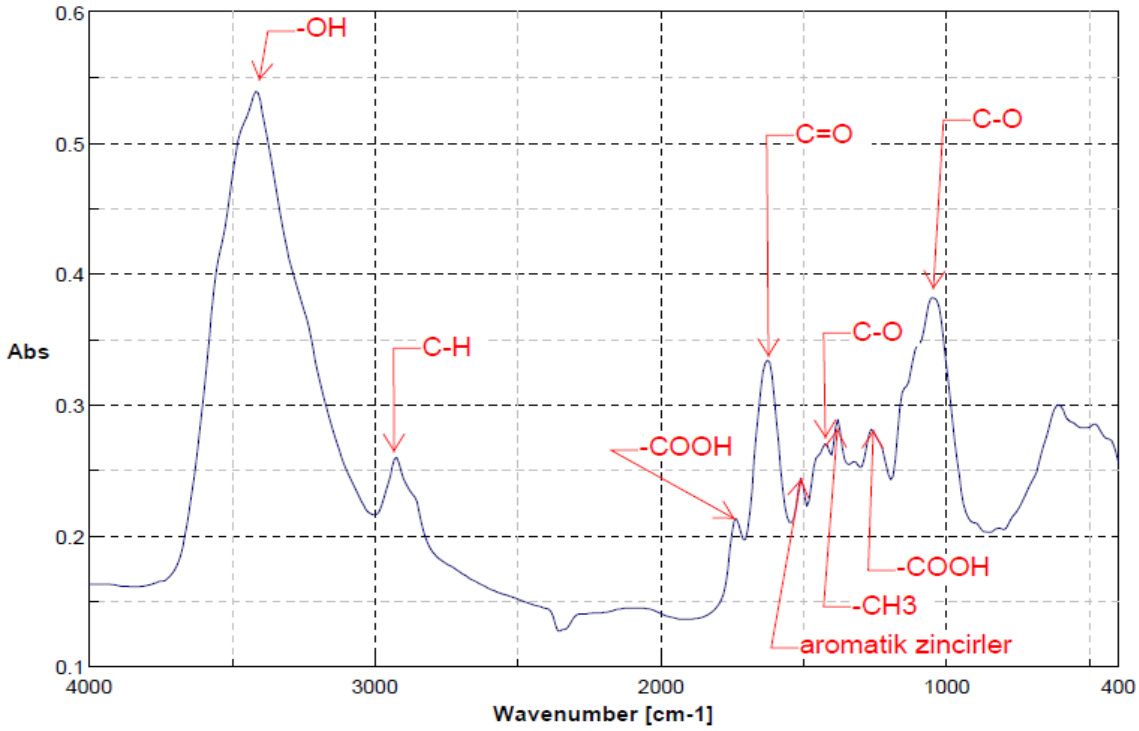
5.10. *S.cerevisiae* ve Yer Fıstığı Kabuğu Biyosorbentlerinin FTIR ile Karakterizasyonu

S.cerevisiae biyokütlesi yüzeyinde bulunan fonksiyonel gruplar, hücre duvarının bileşenleri olan kitin, kitosan, glukan, fosfomanan maddelerinden kaynaklı karboksil, amino, hidroksil ve fosfat gruplarıdır.

Biyosorpsiyon öncesi *S.cerevisiae*'nın FTIR analizinde (Şekil 5.43) bulunan piklerin ifade ettiği çeşitli grup ve bağlar kendilerine uygun dalga boyu numaraları ile eşleştirilmiştir. Buna göre 3400 cm^{-1} civarında bulunan geniş bant aralığı hidroksil grupları ifade eder. Geniş frekans aralığının içinde O-H bağlarının (karboksilik asit, fenoller ve akolller) varlığını belirten O-H gerilme frekansları oluşmuştur. 2930 cm^{-1} civarında bulunan pik yüzeydeki metil gruplarının C-H asimetrik gerilmesini belirtir. 1650, 1550, 1450, 1370, 1250 cm^{-1} civarında görülen pikler karboksil grupların karakteristiğidir. 1100 cm^{-1} civarındaki pik ise C-H grubunu ifade eder [27].



Şekil 5.43. Biyosorpsiyon işlemi öncesi *S.cerevisiae* FTIR spektrumu



Şekil 5.44. Biyosorpsiyon işlemi öncesi yer fıstığı kabuğu FTIR spektrumu

Bütün bitkisel biyokütleler gibi yer fıstığı kabuğu da selüloz, yarı-selüloz ve odun özünden oluşur. Yer fıstığı kabuğu elementel olarak farklı oranlarda karbon, hidrojen, oksijen ve azot içerir. Yer fıstığı kabuğu karboksil, karbonil, hidroksil ve amino gibi metal ve boya

iyonlarına bağlanabilen birçok polar fonksiyonel grupları sağlayan özellikle polisakaritler, proteinler ve yağları içerir. Bitkisel materyal üzerine iyon adsorpsiyonu şekli, aktif gruplar ve üzerlerindeki bağlarla ilişkilendirilebilir. FTIR analizi de kirletici iyonları adsorplayabilen bazı önemli fonksiyonel grupları tanımlamak için iyi bir tekniktir.

Biyosorpsiyon öncesi yer fıstığı kabuğunun FTIR analizinde (Şekil 5.44) bulunan piklerin ifade ettiği çeşitli grup ve bağlar kendilerine uygun dalga boyu numaraları ile eşleştirilmiştir. Buna göre 3407 cm^{-1} civarında bulunan geniş bant aralığı su ve amin gruplarını adsorbe eden hidroksil grupları ifade eder. Geniş frekans aralığının içinde serbest hidroksil ve karboksil grupların bağlı O-H bağlarının (karboksilik asit, fenoller ve akolller) varlığını belirten ve O-H gerilme frekansları oluşmuştur. Bu O-H bağları selüloz, yarı selüloz ve odun özü gibi makromoleküllerden kaynaklanır. 2922 cm^{-1} civarında bulunan pik yüzeydeki metil gruplarının C-H asimetrik gerilmesini belirtir. Bu gruplar odun özü yapısında bulunur. 1734 ve 1635 cm^{-1} civarında görülen pikler karboksilik asit (-COOH veya CO_2H) ve ketonlardan kaynaklanan karbonil grupların (C=O) karakteristiğidir. 1508 cm-1 civarındaki pikler odun özünden kaynaklanan aromatik zincirleri ifade eder. 1422 cm^{-1} yakınlarındaki pik karboksil grubundan C-O gerilme titreşimini gösterir. 1384 cm^{-1} civarındaki pik $-CH_3$ grubunun asimetrik bükme titreşiminden kaynaklanır. 1236 cm^{-1} civarındaki pik karboksil gruplarının (-COOH), C-O, C-H ya da C-C gerilim titreşimlerinden dolayı olabilir. 1060 cm^{-1} civarındaki pik karboksilik ve alkolik gruplardaki C-O grubunu belirtir. 1000 cm^{-1} altında bulunan alan "parmak izi bölge" olarak adlandırılır ve karışık etkileşim titreşim sistemlerine tekabül ettiklerinden absorpsiyonun herhangi bir titreşimi açıkça belirlenemez [35, 46, 47, 48].

İki biyosorbentin biyosorpsiyon işlemi öncesi FTIR analizi sonuçları karşılaştırıldığında kirletici iyonları adsorplayabilen fonksiyonel grupları ifade eden piklerin, *S. cerevisiae* biyosorbentine ait FTIR analizinde daha şiddetli olduğu görülmektedir. FTIR analizinde piklerin altında kalan alanlar grubun miktarı ile ilgili olduğundan, bu fonksiyonel grupların *S. cerevisiae* biyosorbentinde daha fazla olduğu anlaşılmaktadır. Biyosorbent yüzeyinde hidroksil grupları varlığının, adsorpsiyon işlemini olumlu etkilediği bilinmektedir [50]. *S. cerevisiae* biyosorbentinin FTIR analizi incelendiğinde hidroksil grubunu ifade eden piklerin yer fıstığı kabuğundaki aynı dalga boyu civarındaki piklerin şiddetinden oldukça fazla olduğu görülmektedir. Bu durum, *S. cerevisiae* ile yer fıstığı kabuğu arasındaki kapasite ve % giderim farkını açıklamaya yardımcı olmaktadır.

6. *S.cerevisiae* VE YER FISTIĞI KABUĞU BİYOSORBENTLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI

Bu tez kapsamında yapılan çalışmalar sonucunda *S. cerevisiae* ve yer fıstığı kabuğu biyosorbentlerinin Remazol Blue RR reaktif boyasının atık sulardan gideriminde etkili ve endüstriyel kullanım için ümit verici olduğu görülmüştür. Atık sulardan boya gideriminde iki biyosorbentin birbirlerine göre üstün yönleri de bulunmaktadır. Yapılan deneysel çalışmalarda, *S. cerevisiae* mayasının % giderim ve kapasite etkinliğinin yer fıstığı kabuğundan daha iyi durumda olduğu görülmüştür. Ancak şartlara göre durum değişebilecektir. Yapılan FTIR analizi *S. cerevisiae* biyosorbentinin kirleticileri iyonları adsorplayabilen fonksiyon gruplarının yer fıstığı kabuğunun sahip olduğu miktardan daha fazla olduğunu göstermiştir. Bu durum da bu iki biyosorbentin biyosorpsiyon etkinliklerinde belirleyici olmuştur.

Ortam sıcaklığının iki biyosorbentin biyosorpsiyon işlemi üzerine etkisi, birbirlerinin tersi durumdadır. Bu çalışmada *S. cerevisiae* için biyosorpsiyon işlemi endotermik olarak belirlenmiş iken, yer fıstığı kabuğu için ekzotermik olarak belirlenmiştir. Literatürde boya atık sularının temizlenmesinde bir biyokütlenin yüksek sıcaklıklarda boya giderim kapasitesine sahip olmasının uygulanabilirlik için bir ön koşul olduğu belirtilmektedir [41]. Bu anlamda şayet biyosorbent, endüstriyel ölçekte atık suların alıcı ortama deşarjı sırasında kullanılacaksa *S. cerevisiae* mayasının biyosorbent olarak kullanılması uygun olacaktır. Çünkü tekstil endüstrileri atık suları genelde yüksek sıcaklıklarda bulunmaktadır. Yer fıstığı kabuğu ise biyosorbent işleminde ekzotermik olarak biyosorpsiyon işlemini gerçekleştirdiğinden daha düşük sıcaklıklarda kullanıma uygundur.

Son olarak *S. cerevisiae* ve yer fıstığı kabuğu biyosorbentleri tedarikleri açısından da değerlendirilebilir. Şöyle ki, *S. cerevisiae* mayası deneysel çalışmalarda laboratuvar şartlarında üretilmiştir. Kullanılacak mayayı laboratuvar şartlarında elde etmek mayanın yapısı ve morfolojisine hakim olmak açısından önemlidir. Maya üretim işlemi zaman, emek ve maliyet gerektiren bir işlem olduğundan, yer fıstığı kabuğu ile kıyaslandığında *S. cerevisiae* biyosorbentimaliyet etkin olarak değerlendirilemez. Çünkü yer fıstığı kabuğu halihazırda bir atık olup, biyosorbent olarak kullanımı bir atık değerlendirme işlemidir, dolayısıyla ekonomiktir.

Deneysel çalışmalar sonucunda her iki biyosorbent için de ortak olarak çalışılan parametreler başlangıç boya derişimi, biyokütle miktarı, ortam pH'sı ve ortam sıcaklığıdır. Literatür araştırmalarına göre bu parametreler iki biyosorbent için faklılık göstermiştir. Çalışılan parametrelerin iki biyosorbent için de aynı olduğu iki durum gerçekleşmiştir. Elde edilen % giderim ve kapasite değerleri Çizelge 6.1'de verilmiştir.

Çizelge 6.1. İki biyosorbent için aynı parametre değerlerinde ulaşılan % giderim ve kapasite değerleri

Ortak Parametre Değerleri	*S. cerevisiae*	Yer fıstığı kabuğu
C_0: 100 ppm; C_b: 1 g/L; pH 2, T: 25^0C	% 96,22 boya giderimi; 83,98 mg/g kapasite	% 3,77 boya giderimi; 2,74 mg/g kapasite
C_0: 100 ppm; C_b: 2 g/L; pH 2, T: 25^0C	% 98,71 boya giderimi; 40,56 mg/g kapasite	% 21,94 boya giderimi; 7,98 mg/g kapasite

Aynı şartlarda, *S. cerevisiae* biyosorbentinin 1 g/L biyokütle miktarı ile ulaşabildiği % giderim değerine yer fıstığı kabuğu biyosorbenti ile yaklaşılabilmesi için, yer fıstığı kabuğu biyokütle miktarının 16 g/L'ye kadar artırılması gerektiği yapılan deneylerde belirlenmiştir. Çizelge 6.1'den de görüldüğü gibi çalışılan parametre değerleri iki biyosorbent için ortak iken yer fıstığı kabuğu, *S. cerevisiae* biyosorbentine göre % giderim ve kapasite olarak yetersizdir.

7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada atık sularda özellikle boyama prosesi sonucu ortaya çıkan sularda rastlanan reaktif boyalardan Remazol Blue RR'nin *S.cerevisiae* ve yer fıstığı kabuğu ile biyosorpsiyonu incelenmiştir. Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

Remazol Blue RR iyonunun *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyonunun dengeye gelme süresi 25 °C sıcaklıkta yaklaşık 150 dakika, yer fıstığı kabuğu ile biyosorpsiyonunun dengeye gelme süresi 25 °C sıcaklıkta yaklaşık 90 dakika olarak belirlenmiştir.

Remazol Blue RR boyasının *S. cerevisiae* ve yer fıstığı kabuğu ile biyosorpsiyonuna etki eden beş parametre (pH, sıcaklık, başlangıç boya çözeltisi derişimi, biyokütle derişimi, partikül boyutu) incelenmiştir. Parametrik inceleme sonucu, hazırlanan sentetik tekstil atık suyunda ortam koşullarına bağlı olarak maksimum giderim ve maksimum biyosorbent kapasite değerleri belirlenmiştir. *S.cerevisiae* mayası ile Remazol Blue RR biyosorpsiyonu için maksimum % giderim değerine (% 99,37, kapasite 111,54 mg/g); pH 2, 250 ppm başlangıç boya derişimi, 25°C ortam sıcaklığı ve 2 g/L biyokütle derişimi koşullarında, maksimum biyosorbent kapasite değerine (314,88 mg/g, % 78,6 boya giderimi) ise; pH 2, 200 ppm başlangıç boya derişimi, 55°C ortam sıcaklığı ve 0,5 g/L biyokütle derişimi koşullarında ulaşılmıştır. Yer fıstığı kabuğu ile yapılan giderim çalışmalarında ise maksimum % giderim değerine (% 98,42, kapasite 2,23); pH 2, 100 ppm başlangıç boya derişimi, 32 g/L biyokütle derişimi, 25°C ortam sıcaklığı ve 850 mikrometre biyosorbent boyutunda, maksimum biyosorbent kapasite değerine (13 mg/g, % 41,57 boya giderimi) ise; pH 2, 300 ppm başlangıç boya derişimi, 8 g/L biyokütle, 25°C ortam sıcaklığı ve 850 mikrometre biyosorbent boyutunda derişimi koşullarında ulaşılmıştır.

Bu çalışmada *S. cerevisiae*'nın biyosorbent olarak kullanıldığı deneylerde beş parametrenin biyosorpsiyona etkisi incelenmiştir. Bu parametrelerden başlangıç boya konsantrasyonu deneyinde başlangıç boya konsantrasyonu arttıkça boyanın atık sudan %gideriminin (pH = 2; T = 25 °C; C_b = 2 g/L şartlarında) 250 ppm'e kadar arttığı gözlemlenmiştir. Aksu ve Dönmez de yaptıkları "A comparative study on the biosorption characteristics of some yeasts for Remazol Blue reactive dye" konulu (2003) çalışmada benzer sonuçlar elde etmişlerdir [21]. Bu çalışmada başlangıç boya konsantrasyonu

arttıkça kapasite değerinin de arttığı görülmüştür. Akçelik, "Ağır metallerin *S. cerevisiae* mikroorganizmasıyla biyosorpsiyonunun ortam koşullarına bağlı olarak incelenmesi" konulu çalışmasında (2008) bu sonuçla örtüşen sonuçlar elde etmiştir [38].

S. cerevisiae'nın biyosorbent olarak kullanıldığı deneylerde denenen diğer bir parametre olan biyokütle miktarıdır. Çalışma sonucunda biyokütle miktarı arttıkça % giderimin arttığı, kapasitenin azaldığı görülmüştür. Özdemir de "Biosorpsiyon of Ni (II) by using waste baker' s yeast" konulu (2001) çalışmasında bu sonuçla benzer sonuçlar elde etmiştir [39].

Çalışılan diğer parametre olan pH'ın biyosorpsiyona etkisinde ise düşük pH'larda yüksek boya tutunumlarına ulaşılmıştır. Aksu ve Dönmez de yaptıkları "A comparative study on the biosorption characteristics of some yeasts for Remazol Blue reactive dye" konulu (2003) çalışmada benzer sonuçlar elde etmişlerdir. Literatürdeki pek çok çalışma da aynı yönde sonuçlara işaret etmektedir [21].

S. cerevisiae ile biyosorpsiyonda sıcaklık arttıkça biyosorpsiyonda artış görülmüştür. Bu sebeple bu sistem endotermiktir. Annadurai, Chellapandian ve Krishnan "Adsorption of reactive dye on chitin" konulu (1999) çalışmasında, Bayramoglu ise "Biosorption of benzidine based textile dyes Direct Blue 1 and Direct Red 128 using native and heat-treated biomass of Trametes versicolor" konulu (2007) çalışmasında benzer sonuçlara ulaşmışlardır [42].

Yer fıstığı kabuğunun biyosorbent olarak kullanıldığı çalışmalarda ise beş parametre denenmiştir. İlk parametre olan başlangıç boya konsantrasyonu deneyinde konsantrasyon arttıkça boya giderimi yüzdesi azalmıştır. Biyosorbent kapasitesi ise boya konsantrasyonu arttıkça artış göstermiştir. Literatür araştırması sonucu Han, Cai, Zhao ve Tang "Kinetics and isotherms of Neutral Red adsorption on peanut husk" konulu (2008) çalışmaları sonucunda bu sonuç ile paralel sonuca ulaşmışlardır [33].

İkinci parametre olan biyokütle miktarının etkisi deneyinde biyosorbent miktarı artışı ile yer fıstığı kabuğu ile biyosorpsiyonun arttığı, kapasiteninse azaldığı gözlenmiştir. Yapılan literatür araştırmasında Nadia, Alizadeha, Ahmadabadia, Yarib ve Hashemid'in "Removal of Reactive Dyes (Green, Orange and Yellow) from Aqueous Solutions by Peanut Shell

Powder as a Natural Adsorbent" konulu çalışmalarında (2012) örtüşen sonuçlara ulaştıkları belirlenmiştir [40].

pH'ın biyosorpsiyon üzerine etkisi parametresinde ise düşük pH değerinde iyi boya giderimi elde edilmesi Sadaf ve Bhatti tarafından yapılan "Batch and fixed bed column studies for the removal of Indosol Yellow BG dye by peanut husk" konulu çalışmada (2013) ile ortaktır [35].

Ortam sıcaklığı arttıkça yer fıstığı kabuğu ile biyosorpsiyonun azaldığı yani sistemin ekzotermik olduğu belirlenmiştir. Barka, Abdennouri, EL Makhfouk yaptıkları "Removal of Methylene Blue and Eriochrome Black T from aqueous solutions by biosorption on Scolymus hispanicus L: kinetics, equilibrium and thermodynamics" konulu çalışmada (2011) aynı doğrultuda sonuçlara ulaşmışlardır [44].

Kullanılan iki biyosorbent için biyosorpsiyon prosesleri sıcaklık değişimine göre karşılaştırıldığında, işlemin *S. cerevisiae* mayası için endotermik, yer fıstığı kabuğu için ise ekzotermik olduğu belirlenmiştir. Remazol Blue RR biyosorpsiyonu *S. cerevisiae* ve yer fıstığı kabuğu biyosorbentlerinin her ikisi için deLangmuir modeli ile, biyosorpsiyon kinetiği ise yalancı ikinci dereceden hız modeli ile iyi açıklanmıştır.

S. cerevisiae mikroorganizması ve yer fıstığı kabuğunun kapasite ve % giderim değerleri kıyaslandığında yer fıstığı kabuğunun bu konuda *S. cerevisiae* mayasına göre yetersiz olduğu belirlendiğinden bu biyosorbent için partikül boyutu (425-180, 850, 1000 mikrometrede) bir parametre olarak denenmiştir. Bu işlem sonucunda küçülen biyosorbent partikül boyutuyla kapasitesitede % 100'e yakın artış görülmüştür.

S. cerevisiae ve yer fıstığı kabuğunun biyosorpsiyon kapasite farklılıklarının açıklanabilmesi için biyosorpsiyon işlemi öncesi bu biyosorbentlere BET analizi uygulanmıştır. Yapılan analiz sonucu iki biyosorbentin biyosorpsiyon kapasite farklılıklarını açıklayan bir yüzey alanı farklılığına ulaşılmamıştır. FTIR analizi ile biyosorbentlerin, biyosorpsiyon işlemi öncesi ve sonrası moleküler bağ karakterizasyonu yapılarak yapılarındaki fonksiyonel gruplar, iki haldeki biyosorbentte bulunan farklar, yapıdaki bağların durumu belirlenmeye çalışılmıştır. FTIR analizinden yararlanılarak *S. cerevisiae* ve yer fıstığı kabuğunun kapasite ve % giderim değerlerinin farklılıkları

açıklanmaya çalışılmıştır. Bu analiz sonucunda kirletici iyonları adsorbe eden fonksiyonel grupların *S. cerevisiae* biyosorbentinde miktar olarak daha fazla olduğu belirlenmiştir.
S. cerevisiae biyosorbenti ile Remazol Blue RR iyonları için biyosorpsiyon ısısı 15,63 kcal/mol olarak belirlenmiştir. Biyosorpsiyon ısısının pozitif olması Remazol Blue RR biyosorpsiyon prosesinin endotermik olduğunu göstermektedir. *S. cerevisiae* biyosorbenti ile Remazol Blue RR iyonu için aktivasyon enerjisi, 3,59 kcal/mol olarak belirlenmiştir.
Yer fıstığı kabuğubiyosorbenti ile Remazol Blue RR iyonları için biyosorpsiyon ısısı -2,37 kcal/mol olarak belirlenmiştir. Biyosorpsiyon ısısının negatif olması Remazol Blue RR biyosorpsiyon prosesinin ekzotermik olduğunu göstermektedir. Yer fıstığı kabuğubiyosorbenti ile Remazol Blue RR iyonu için aktivasyon enerjisi, -1,92 kcal.mol^{-1} olarak belirlenmiştir.

Daha sonraki çalışmalarda, gerçek tekstil endüstrisi atık sularının her zaman tek çeşit boyar maddeden oluşmayacağı dikkate alınarak tek bir boya çözeltisi yerine iki ya da üç farklı boyar madde içeren çözeltilerin biyosorpsiyon yöntemi ile temizlenmesi araştırılabilir.
Yapılacak daha sonraki çalışmalarda gerçek bir tekstil endüstrisi atık suyu temin edilerek deney çalışmaları için kullanılabilir. Yanı sıra kesikli sistem ile sürekli sistemin etkinlik açısından karşılaştırılarak değerlendirilmesi yapılabilir.

Bu çalışmada *S. cerevisiae* biyosorbentine göre yer fıstığı kabuğunun yetersiz bir biyosorpsiyon kapasitesine sahip olduğu belirlenmiştir. Bu sebeple yer fıstığı kabuğu biyosorbentinin partikül boyutu değişiminin kapasite üzerine etkisi bir parametre olarak incelenmiş ve kapasite açısından daha yüksek sonuçlara ulaşılmıştır. Daha sonraki çalışmalarda düşük partikül boyutuyla çalışılması uygun olabilir. Kapasite artırımı ile ilgili olarak partikül boyutu yanında biyosorbentin çeşitli kimyasallarla ön işlemi de denenebilir.
Sonuç olarak, yapılan çalışmalar *S. cerevisiae*'nın yüksek sıcaklık ve düşük pH koşullarında; yer fıstığı kabuğunun ise düşük sıcaklık ve düşük pH koşullarında Remazol Blue RR biyosorpsiyonu için çevre dostu, düşük maliyetli ve verimli birer biyosorbent olduğunu göstermektedir.

KAYNAKLAR

1. TÜBİTAK. (2013).*109G083 Nolu TÜBİTAK KAMAG Projesi El Kitabı*. Ankara: TÜBİTAK.

2. Balcı, B. (2007). *Atık sulardan Tekstil Boyarmaddelerinin Sürekli ve Kesikli Sistemlerde Ağaç Kabuğu (Eucalyptus Camaldulensis) Kullanılarak Adsorpsiyon İle Giderilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 92-118.

3. Aslan, V.(2007).*Türkiye'de Su Potansiyeli ve Atık suların Geri Kullanımı*, TMMOB 2. Su Politikaları Kongresi, Ankara.

4. Beyatlı, Y. (2008).*Çevre Biyoteknolojisi (Ders Notları)*, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

5. Palabıyıkoğlu, M.R. (2008). *Arıtım Tesisleri Tasarımında Pratik Bilgiler Biyolojik Arıtma Yöntemleri*, TMMOB Makine Mühendisleri Odası, PAL-SU Arıtma Tesisleri Sanayi ve Ticaret LTD, ŞTİ.

6. Sağ, Y., Aktay, Y.(2001). *Ağır Metal İyonlarının Kitin Ve Kitosan Üzerine Biyosorpsiyonunun İncelenmesi*, TÜBİTAK, Ankara,58-110.

7. Vandervivere P.,C, Bianchi R and Verstraete W.(1998). Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: review of emerging technologies. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*,72(3), 289-302.

8. Lin, S. H. and Chen, M. L. (1997). Treatment of textile wastewater by electrochemical methods for reuse, *Water Research*, 31, 868–876.

9. O'neill, C., Hawkes, F. R., Hawkes, D. L., Lourenço, N. D., Pinheiro, H. M. and Delée W. (1999). Colour in textile effluents – sources, measurement, discharge consents and simulation: a review, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 74, 1009–1018.

10. Bağcı, G. (2012). *Atık Sulardan Reactive Red 239'un Biyorsorpsiyonunun Kinetik Ve Termodinamiği*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara,63-78.

11. Lee, T.L.(1996). Removal of reactive dyes from aqueous solution different bacterial genera, *Water Science and Technology*, 10: 89- 95.

12. Hai F.I., Yamamoto K., Fukushi K. (2007).Hybrid treatment systems for dye wastewater, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 37, 315-37.

13. F. Olcay Kocaer, Alkan U. (2002*). Boyar Madde İçeren Tekstil Atık sularının Arıtım Alternatifleri*, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 7 (1).

14. Robinson, T., Chandran, B. and Nigam, P. (2001). Removal of dyes from a synthetic textile dye effluent by biosorption on apple pomace and wheat straw, *Water Research*, 36, 2824-2830.

15. Dönmez, G.(2002).Bioaccumulation of the reactive textile dyes by Candida tropicalis growing in molasses medium, *Enzyme Microbio Technology*, 30, 363-366.

16. Aksu, Z. (2003). Reactive dye bioaccumulation by *Saccharomyces cerevisiae*, *Process Biochemistry*, 38, 1437-1444.

17. Nakiboğlu, T.(2005).*Deri Endüstrisi Atık sularından Kromun Çeşitli Alglerle Biyosorpsiyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta, 46-129.

18. Özvardarlı, A. (2006).*Sulu Ortamlardan Metal İyonları Gideriminde Kullanılan Biyosorpsiyon Metodu*, Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi, Tekirdağ,76-109.

19. Akçelik, Ö. (2008). *Ağır Metallerin S. cerevisiae Mikroorganizmasıyla Biyosorpsiyonunun Ortam Koşullarına Bağlı Olarak İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara, 89-121.

20. Gündüz, E., Demirsoy, A., Türkan, G. (2006).Biyoloji 6. Baskı, , *Palme yayıncılık*, Ankara, 626 – 627.

21. Aksu, Z., Dönmez G. (2003). A comparative study on the biosorption characteristics of some yeasts for Remazol Blue reactive dye, *Chemosphere*, 50, 1075–1083.

22. Aksu, Z.(2003). Reactive dye bioaccumulation by *Saccharomyces cerevisiae*, *Process Biochemistry*, 38, 1437-1444.

23. Farah, J.Y., El-Gendy, N. and Farahat, L A.(2007).Biosorption of Astrazone Blue basic dye from an aqueous solution using dried biomass of Baker's yeast, *Journal of Hazardous Materials*, 148, 402–408.

24. Pratibha R., Malar P., Rajapriya T., Balapoornima S. and Ponnusami V.(2010).Statistical and equilibrium studies on enhancing biosorption capacity of *Saccharomyces cerevisiae* through acid treatment, *Desalination*, 264, 102–107.

25. Kumud K., Abraham, T.E.(2007).Biosorption of anionic textile dyes by nonviable biomass of fungi and yeast, *Bioresource Technology*, 98, 1704–1710.

26. Safarıkova M., Ptackova L., Kibrikova I.,Safarik I.(2005).Biosorption of water-soluble dyes on magnetically modified *Saccharomyces cerevisiae* subsp. uvarum cells, *Chemosphere*, 59, 831–835.

27. Bireller, E. S., Aytar P., Gedikli S., Çabuk A., (2012).Remazol of some reactive dyes by untreated and pretreated *S.cerevisiae*, an alcohol fermentation waste, *Journal of Scientific and Industrial Research*, Vol. 71, 632-639.

28. Korhan H., Halipçi H. N., Kertmen M., Dığrak M.(2012).*Saccharomyces cerevisiae* Biyokütlesi ile Remazol Navy Blue Boyar Maddesinin Biyosorpsiyonu, *KSÜ Doğa Bilim Dergisi*, 15 (3).

29. Zuriaga-Agustí, E., Iborra-Clar, M.I., Mendoza-Roca, J.A., Tancredi M., Alcaina-Miranda M.I. and Iborra-Clar, A.(2010). Sequencing batch reactor technology coupled with nanofiltration for textile wastewater reclamation, *Chemical Engineering Journal*, 161, 122–128.

30. Waghmode T., R., Kurade M., B. and Govindwar S., P. (2011).Time dependent degradation of mixture of structurally different azo and non azo dyes by using Galactomyces geotrichum MTCC 1360, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 65, 479-486.

31. Witek-Krowiak, A., Szafran R.G. and Modelski S.(2011).Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto peanut shell as a low-cost biosorbent, *Desalination*, 265, 126–134.

32. Gong, R., Ding Y., Li M., Yang C. , Liu H. and Sun Y.(2005).Utilization of powdered peanut hull as biosorbent for removal of anionic dyes from aqueous solution, *Dyes and Pigments*, 64, 187-192.

33. Han R., Han P., Cai Z., Zhao Z. and Tang M.(2008). Kinetics and isotherms of Neutral Red adsorption on peanut husk, *Journal of Environmental Sciences*, 20, 1035–1041.

34. Tanyıldızı M. S.(2011).Modeling of adsorption isotherms and kinetics of reactive dye from aqueous solution by peanut hull, *Chemical Engineering Journal*, 168, 1234–1240.

35. Sadaf S., Bhatti, H. N.(2013). Batch and fixed bed column studies for the removal of Indosol Yellow BG dye by peanut husk, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*.

36. Çelik, G.(2007).*Bir biyoreaktörde pH' ın iç model kontrolu (IMC)*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 7-9.

37. Aksu, Z. (2005). Application of biosorption for removal of organic pollutants: a review, *Process Biochemistry*, 40: 10-23.

38. Akçelik, Ö.(2008). *Ağır metallerin S. cerevisiae mikroorganizmasıyla biyosorpsiyonunun ortam koşullarına bağlı olarak incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 94, 101, 113, 115, 139.

39. Özdemir, P.(2001).*Biosorpsiyon of Ni (II) by using waste baker' s yeast*, Yüksek Lisans Tezi, İzmir İnstitute of Technology, İzmir, 18-20.

40. Nadia, H., Alizadeha, M., Ahmadabadia M.,Yarib, A.R., Hashemid S.(2012). Removal of Reactive Dyes (Green, Orange and Yellow) from Aqueous Solutions byPeanut Shell Powder as a Natural Adsorbent, *Arch Hyg Sci*, 1(2):41-47.

41. Kaushik, P., Malik, A.(2009). Fungal dye decolourization: Recent advances and future potential, *Environment International*, 35, 127–141.

42. Annadurai G, Chellapandian M, Krishnan MRV.(1999).Adsorption of reactive dye on chitin, *Environ Monit Assess*, 59:111–9.

43. Bayramoglu G, Arica MY. (2007). Biosorption of benzidine based textile dyes "Direct Blue 1 and Direct Red 128" using native and heat-treated biomass of Trametes versicolor, *J Hazard Mater*,143:135–43.

44. Barka N, Abdennouri M, EL Makhfouk M.(2011).Removal of Methylene Blue and Eriochrome Black T from aqueous solutions by biosorption on Scolymus hispanicus L.: kinetics, equilibrium and thermodynamics,*J Taiwan Inst Chem Eng*, 42:320–6.

45. Chen, Z., Ma, W., 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.

46. Song J., Zou W., Bian, Y., Su F., Han R., (2011). Adsorption characteristics of methylene blue by peanut husk in batch andcolumn modes, *Desalination*, 265, 119–125.

47. Zhua,C.,Wanga, L. and Chen W. (2009). Removal of Cu(II) from aqueous solution by agricultural by-product: Peanut hull, *Journal of Hazardous Materials*, 168, 739–746.

48. Min, Y.,Meng, Z., Bin, L., Xing, X., Xiaoming, L., Qinyan Y. and Chunyuan, M.(2013). Characteristics of Amine Surfactant Modified Peanut Shell and ItsSorption Property for Cr(VI), *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 21(11), 1260-1268.

49. Annadurai, G., Juang, R. and Lee, D. (2002). Factorial design analysis for adsorption of dye on activated carbon beads incorporated with calcium alginate, *Advances in Environmental Research*, 6; 191-198.

50. Khraisheha, M.A.M., Al-Ghoutib,M.A., Allenb,S.J. and Ahmad,M.N.(2005). Effect of OH and silanol groups in the removal of dyes fromaqueous solution using diatomite, *Water Research*, 39 922‑932.

51. Aksu, Z.(2004). Application of biosorbtion for the removal of organic pollutants, *Process Biochemistry*, 40: 997-1026.

52. Saha, P., Chowdhury, S. (2009). Insight Into Adsorption Thermodynamics, *Durgapur*, 713-209.

53. Horsfall Jnr, M. (2005). Effects of temperature on the sorption of Pb2+ and Cd2+ from aqueoussolution by Caladium bicolor (Wild Cocoyam) biomass, *Electronic Journal of Biotechnology*, 0717-3458.

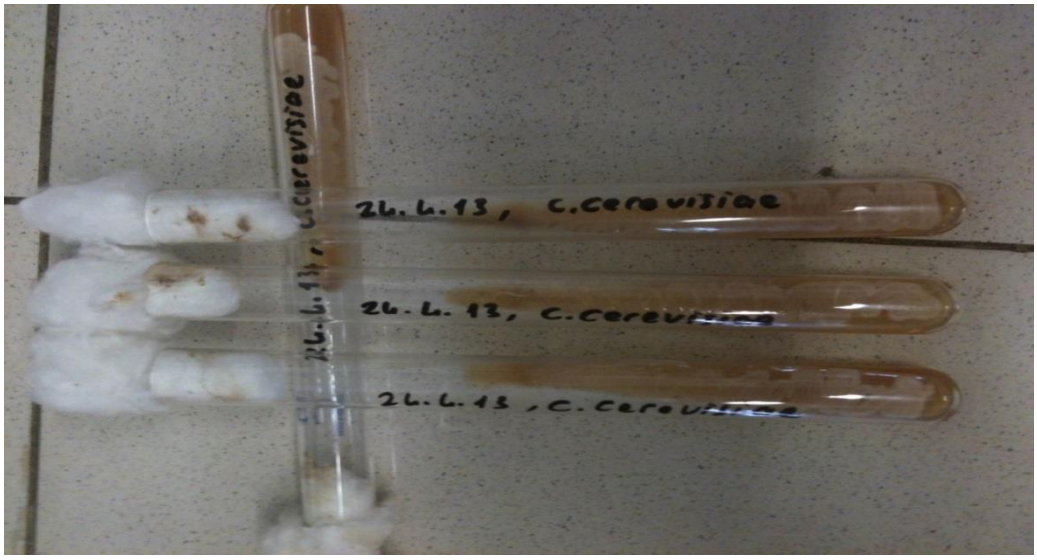
EKLER

EK-1.Eğik agar ortamının hazırlanması ve maya ekim işlemleri

Şekil 1.1. Hazırlanan eğik agar ortamı

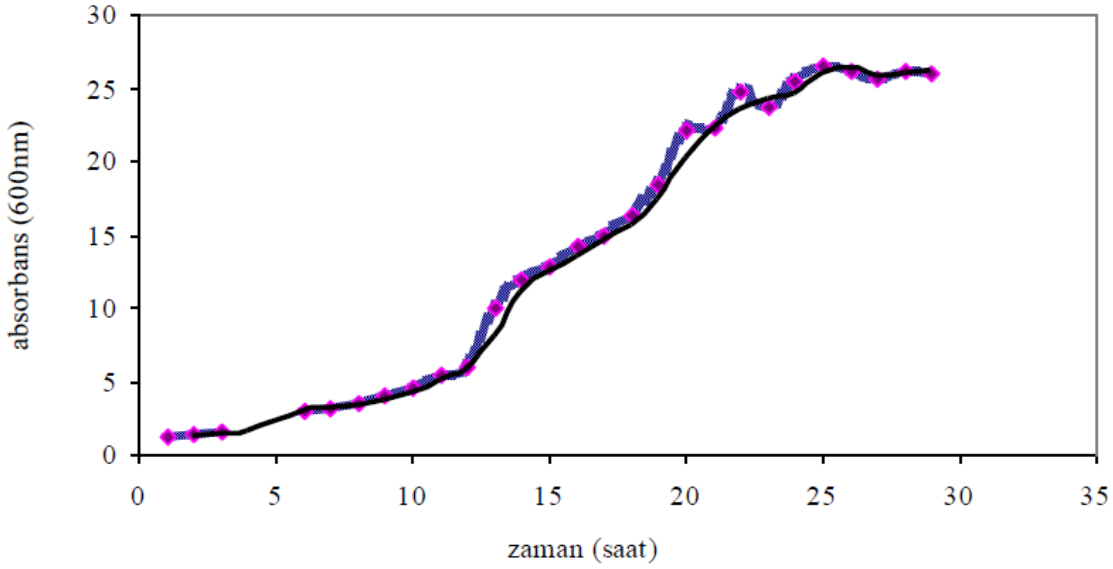
Şekil 1.2. Eğik agar ortamına maya ekim işlemi

EK-1. (devam) Eğik agar ortamının hazırlanması ve maya ekim işlemleri



Şekil 1.3. Eğik agar ortamı üzerinde üremiş *S. cerevisiae*

EK-2. *S. cerevisiae* mikroorganizması için üreme eğrisi



Şekil 2.1. *S. cerevisiae* mikroorganizması için üreme eğrisi [10]

EK-3. Farklı dalga boylarına karşılık gelen absorbans değerleri

Çizelge 3.1. Remazol Blue RR çözeltisinin farklı dalga boylarında spektrum taramasında okunan absorbans değerleri

Dalga boyu (nm)	**Absorbans (A)**
300	0,42
340	0,25
400	0,15
450	0,15
500	0,155
550	0,42
620	0,74
650	0,25
700	0,03

EK-4. Remazol Blue RR için kalibrasyon grafiği verileri

Çizelge 4.1. Remazol Blue RR biyosorpsiyonu için kalibrasyon eğrisi verileri

Konsantrasyon (ppm)	**Absorbans (A)**
0	0
5	0,137
10	0,248
15	0,365
20	0,477
25	0,593
30	0,708

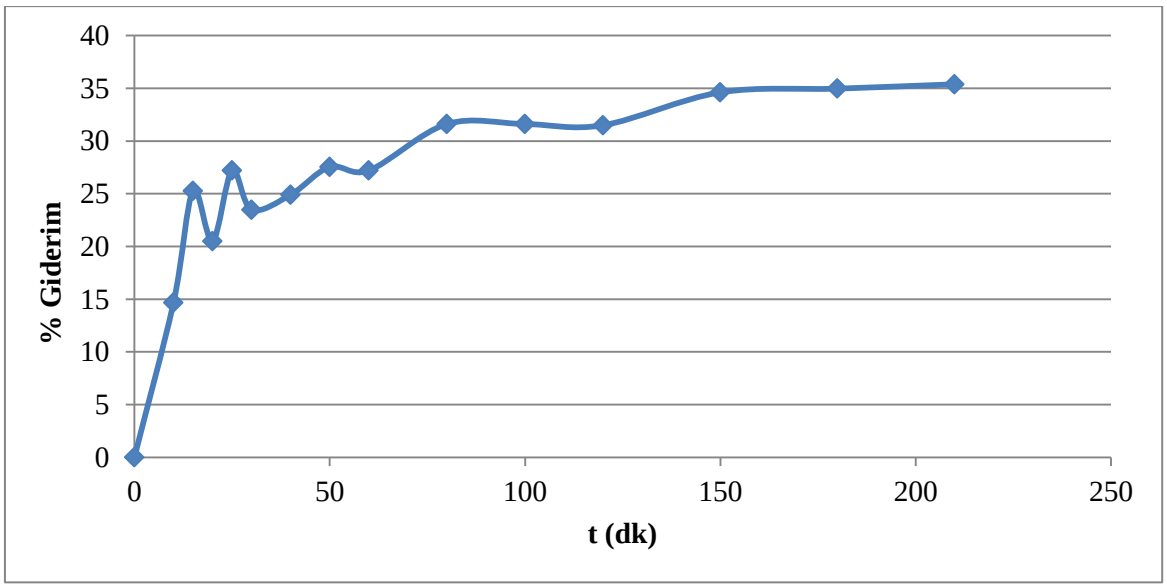
EK-5.Remazol Blue RR biyosorpsiyonunun dengeye gelme süresinin belirlenmesi

Çizelge 5.1. Remazol Blue RR'nin *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyonunun dengeye gelme süresi verileri

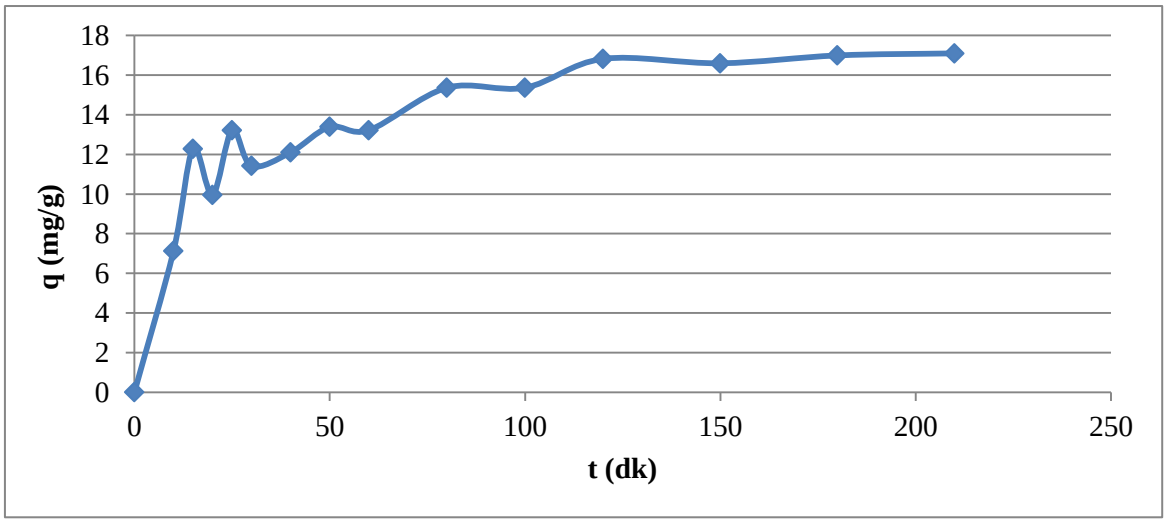
Zaman (dk)	**Absorbans (A)**	**Derişim (ppm)**	**% Giderim**	**Kapasite (mg/g)**
0	0,569	97,20	0,00	0,00
10	0,486	82,95	14,66	7,12
15	0,426	72,65	25,26	12,27
20	0,453	77,28	20,49	9,96
25	0,415	70,76	27,20	13,22
30	0,436	74,36	23,49	11,42
40	0,428	72,99	24,90	12,10
50	0,413	70,42	27,55	13,39
60	0,415	70,76	27,20	13,22
80	0,39	66,47	31,62	15,36
100	0,39	66,47	31,62	15,36
120	0,414	70,59	27,38	13,30
150	0,332	56,51	34,62	16,6
180	0,328	55,94	34,97	17,00
210	0,324	55,29	35,38	17,10

EK-5 (devam) Remazol Blue RR biyosorpsiyonunun dengeye gelme süresinin belirlenmesi

a)



b)



Şekil 5.1. Remazol Blue RR çözeltisi biyosorpsiyonu için (a) % giderim ve (b) biyosorpsiyon kapasitesi değerleri- *S. cerevisiae*

EK-6. Remazol Blue RR çözeltisinin biyosorpsiyon öncesi ve sonrası görünümü

Şekil 6.1. Remazol Blue RR çözeltisinini biyosorpsiyon öncesi ve sonrası görünümüne bir örnek

EK-7. Remazol Blue RR'nin biyosorpsiyonunda başlangıç boya derişiminin etkisi

S. cerevisiae ile biyosorpsiyon

Çizelge 7.1. Başlangıç boya derişimi parametresi verileri

Konsantrasyon (ppm)	**% Giderim**	**Kapasite (mg/g)**
50	95,94	18,14
100	98,71	40,56
150	98,72	54,38
200	99,10	77,88
250	99,37	111,54
300	98,72	130,66

EK-8.Remazol Blue RR'nin biyosorpsiyonunda ortam sıcaklığının etkisi

S.cerevisiae ile biyosorpsiyon

Çizelge 8.1. Farklı sıcaklık değerlerinde biyosorpsiyon sonrası elde edilen % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi değerleri

	25°C		**35°C**	
C (ppm)	**% Giderim**	**Kapasite (mg/g)**	**% Giderim**	**Kapasite (mg/g)**
50	84,84	77,69	84,78	98,88
100	75,27	167,97	84,54	158,97
150	72,16	191,08	78,23	238,97
200	67,84	238,84	70,31	289,96
	45°C		**55°C**	
C (ppm)	**% Giderim**	**Kapasite (mg/g)**	**% Giderim**	**Kapasite (mg/g)**
50	85,06	77,60	86,08	84,12
100	91,48	168,53	92,06	187,55
150	79,85	226,85	83,84	255,36
200	77,25	304,16	78,60	314,88

EK-8. (devam)

Çizelge 8.2. Farklı sıcaklık değerlerinde zamana karşı elde edilen % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi değerleri

t (dk)	25°C			35°C		
	C_t (mg/L)	% Giderim	Kapasite (mg/g)	C_t (mg/L)	% Giderim	Kapasite (mg/g)
0	200,27	0,00	0,00	206,19	0,00	0,00
5	171,94	14,14	56,65	168,33	18,36	75,71
10	169,36	15,43	61,80	163,96	20,48	84,46
15	165,24	17,49	70,04	157,78	23,48	96,82
25	163,18	18,52	74,16	153,66	25,48	105,06
35	161,12	19,54	78,28	152,63	25,98	107,12
45	159,58	20,32	81,37	145,67	29,35	121,03
60	158,03	21,09	84,46	144,39	29,97	123,61
75	156,49	21,86	87,55	143,10	30,60	126,18
90	152,37	23,92	95,79	140,01	32,10	132,36
120	149,54	25,33	101,46	139,75	32,22	132,88
150	147,22	26,49	106,09	134,86	34,59	142,66
180	142,58	28,80	115,36	131,25	36,34	149,87
210	61,21	67,87	289,95	61,21	70,31	289,96

t (dk)	45°C		
	C_t (mg/L)	% Giderim	Kapasite (mg/g)
0	196,87	0,00	0,00
5	148,43	24,60	96,87
10	147,79	24,93	98,15
15	146,07	25,80	101,59
25	137,92	29,94	117,90
35	129,12	34,41	135,49

Çizelge 8.2. (devam) Farklı sıcaklık değerlerinde zamana karşı elde edilen % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi değerleri

45	125,69	36,16	142,36
60	121,18	38,45	151,37
75	120,75	38,66	152,23
90	115,82	41,17	162,10
120	113,24	42,48	167,25
150	101,87	48,26	190,00
180	100,15	49,13	193,43
210	44,79	77,25	304,16

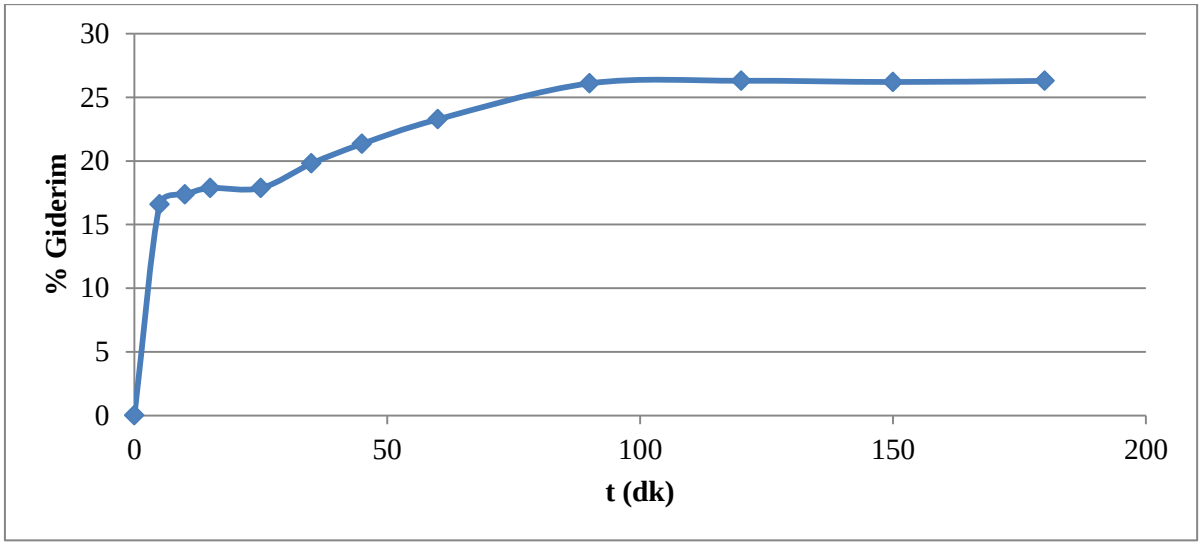
EK-9 Remazol Blue RR biyosorpsiyonunun dengeye gelme süresinin belirlenmesi

Çizelge 9.1.Remazol Blue RR'nin yer fıstığı kabuğu ile biyosorpsiyonunun dengeye gelme süresi verileri

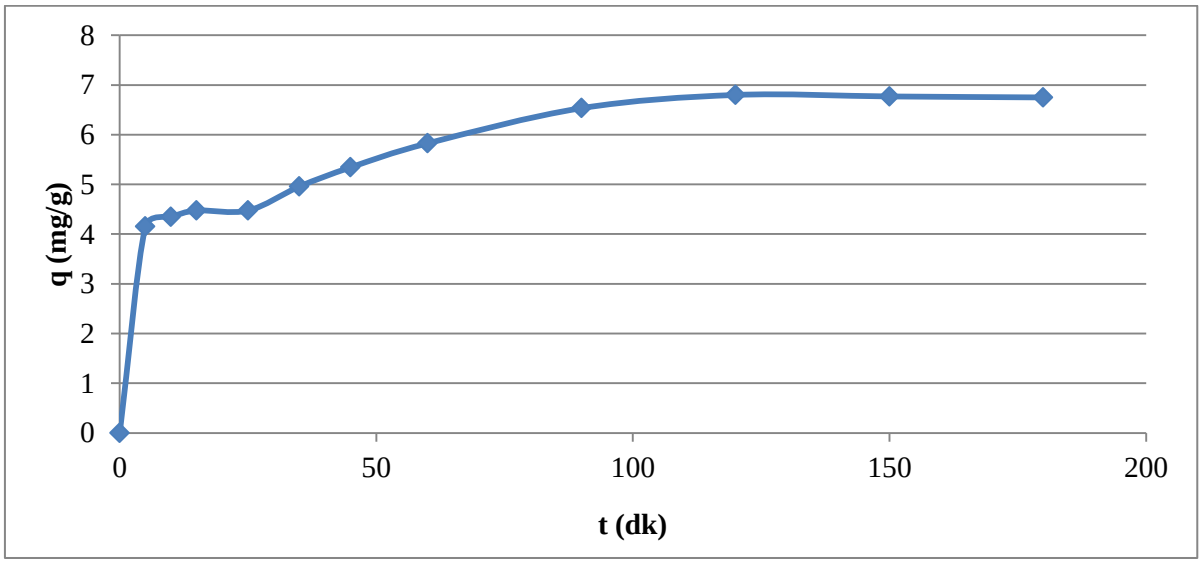
Zaman (dk)	**Absorbans (A)**	**Derişim (ppm)**	**% Giderim**	**Kapasite (mg/g)**
0	0,789	200,27	0,00	0,00
5	0,66	167,05	16,59	4,15
10	0,654	165,50	17,36	4,35
15	0,65	164,47	17,87	4,47
25	0,65	164,47	17,87	4,47
35	0,635	160,61	19,80	4,96
45	0,623	157,52	21,34	5,34
60	0,608	153,66	23,27	5,83
90	0,586	147,99	26,10	6,53
120	0,583	147,36	26,31	6,80
150	0,585	147,93	26,21	6,77
180	0,583	147,42	26,30	6,75

EK-9 (devam) Remazol Blue RR biyosorpsiyonunun dengeye gelme süresinin belirlenmesi

a)



b)



Şekil 9.1. Remazol Blue RR çözeltisi biyosorpsiyonu için (a) % giderim ve (b) biyosorpsiyon kapasitesi değerleri-yer fıstığı kabuğu

EK-10. Remazol Blue RR'nin biyosorpsiyonunda başlangıç boya derişiminin etkisi

Yer Fıstığı Kabuğu ile biyosorpsiyon

Çizelge 10.1. Başlangıç boya derişimi parametresi verileri

Konsantrasyon (ppm)	**% Giderim**	**Kapasite (mg/g)**
50	95,33	5,33
100	62,17	5,65
150	63,33	9,92
200	50,33	10,23
250	44,27	11,77
300	41,57	13,00

EK-11. Remazol Blue RR'nin biyosorpsiyonunda biyokütle miktarının etkisi

Yer Fıstığı Kabuğu

Çizelge 11.1. Farklı biyokütle miktarlarına karşı boya iyonunun % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi (q_e) verileri

Biyosorbent miktarı (g/L)	**% Giderim**	**Kapasite (mg/g)**
1	3,77	2,74
2	21,94	7,98
8	62,17	5,65
16	97,42	4,42
32	98,42	2,23

EK-12. Remazol Blue RR'nin biyosorpsiyonunda ortam sıcaklığının etkisi

Yer fıstığı kabuğu ile biyosorpsiyon

Çizelge 12.1. Farklı sıcaklık değerlerinde biyosorpsiyon sonrası elde edilen % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi değerleri

Sıcaklık (°C)	**% Giderim**	**Kapasite (mg/g)**
18	36,39	8,71
25	33,30	8,33
35	27,56	6,62
45	26,13	6,37

Çizelge 12.2. Farklı sıcaklık değerlerinde zamana karşı elde edilen % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi değerleri

t (dk)	**18°C**			**25°C**		
	C_t (mg/L)	**% Giderim**	**Kapasite (mg/g)**	**C_t (mg/L)**	**% Giderim**	**Kapasite (mg/g)**
0	191,53	0,00	0,00	200,27	0,00	0,00
5	141,14	26,31	6,30	167,05	16,59	4,15
10	138,35	27,77	6,65	165,50	17,36	4,35
15	135,77	29,11	6,97	164,47	17,87	4,47
25	127,19	33,59	8,04	164,47	17,87	4,47
35	126,97	33,71	8,07	160,61	19,80	4,96
45	125,69	34,38	8,23	157,52	21,34	5,34
60	125,26	34,60	8,28	153,66	23,27	5,83
90	124,40	35,05	8,39	147,99	26,10	6,53
120	121,18	36,73	8,79	141,55	29,32	7,34
150	123,11	35,72	8,55	137,95	31,12	7,79
180	121,82	36,40	8,71	133,57	33,30	8,34
	35°C			**45°C**		
t (dk)	**C_t (mg/L)**	**% Giderim**	**Kapasite (mg/g)**	**C_t (mg/L)**	**% Giderim**	**Kapasite (mg/g)**
0	192,18	0,00	0,00	195,12	0,00	0,00

Çizelge 12.2. (devam) Farklı sıcaklık değerlerinde zamana karşı elde edilen % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi değerleri

5	164,21	14,55	3,50	177,86	8,84	2,16
10	163,44	14,96	3,59	174,77	10,43	2,54
15	162,15	15,63	3,75	174,26	10,69	2,61
25	159,32	17,10	4,11	170,91	12,41	3,03
35	157,26	18,17	4,37	167,30	14,25	3,48
45	159,32	17,10	4,11	161,12	17,42	4,25
60	157,00	18,31	4,40	152,11	22,04	5,38
90	156,75	18,44	4,43	149,02	23,62	5,76
120	150,57	21,66	5,20	145,42	25,47	6,21
150	147,98	23,00	5,53	144,64	25,87	6,31
180	139,21	27,57	6,62	144,13	26,13	6,37

EK-13. Remazol Blue RR'nin yer fıstığı kabuğu ile biyosorpsiyonunda biyosorbent boyutunun etkisi

Çizelge 13.1.Farklı biyosorbentpartikül bpyutlarına karşı boya iyonunun % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi (q_e) verileri

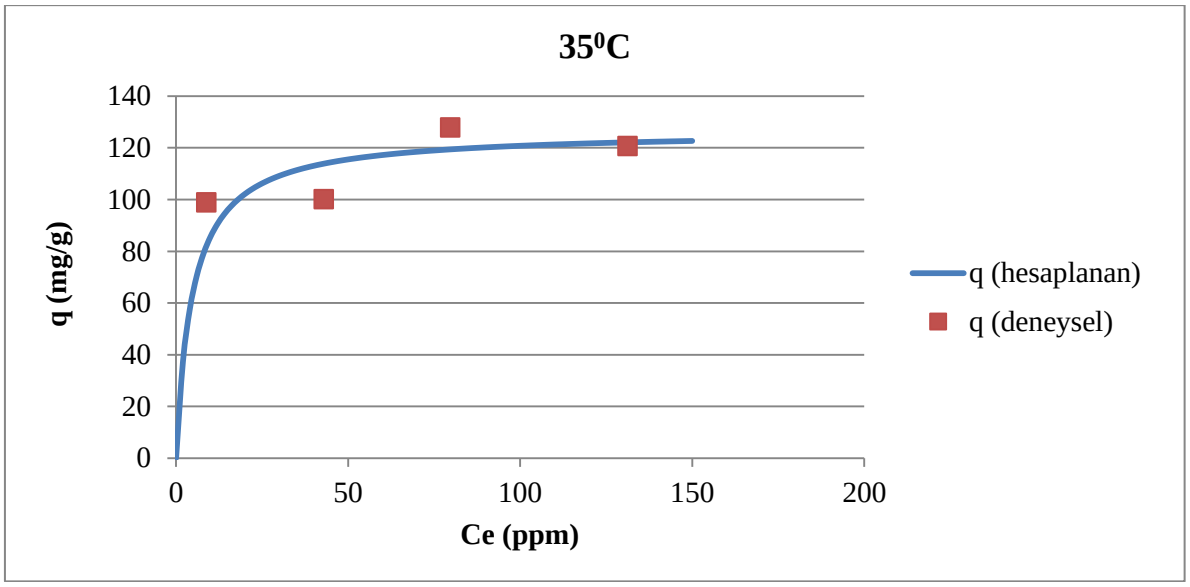
Biyosorbent boyutu (mikrometre)	**% Giderim**	**Kapasite (mg/g)**
425-180	96,68	10,90
850	97,42	4,428
1000	53,99	6,087

EK-14. Remazol Blue RR boyasının biyosorpsiyonu için Langmuir izotermi

S. cerevisiae ile biyosorpsiyon

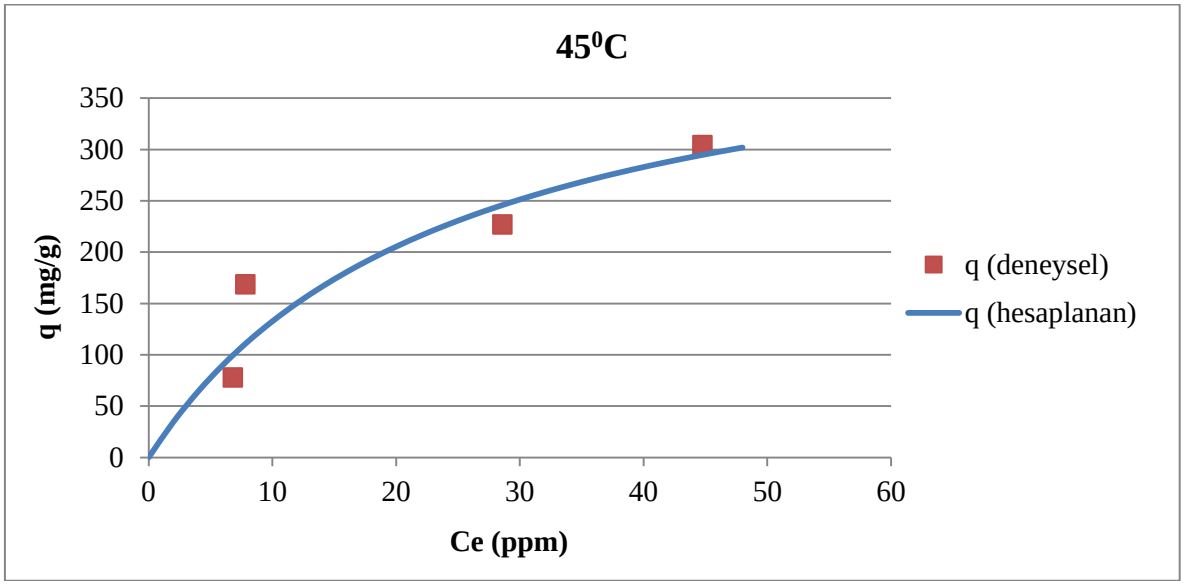
Çizelge 14.1 Remazol Blue RR boyası için 25, 35, 45, 55 °C' de Langmuir izotermi değerleri

	25°C		35°C		45°C		55°C	
C_0 (ppm)	C_e (ppm)	C_e/q_e (g/L)	C_e (ppm)	C_e/q_e (g/L)	C_e (ppm)	C_e/q_e (g/L)	C_e (ppm)	C_e/q_e (g/L)
50	20,03	0,34	8,88	0,09	6,82	0,09	6,80	0,08
100	45,96	0,48	43,04	0,43	7,85	0,05	8,09	0,04
150	81,49	0,64	79,78	0,62	28,62	0,13	24,61	0,10
200	64,41	1,15	131,25	1,09	44,79	0,15	42,85	0,14

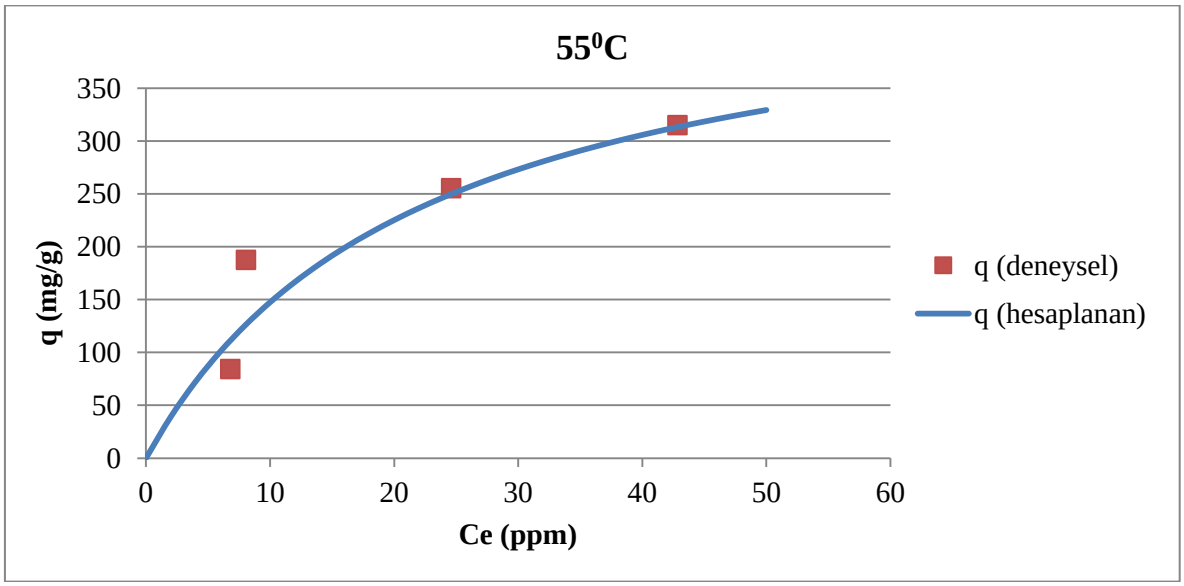


Şekil 14.1. Langmuir modeli ile hesaplanan kapasite değerleri ile deneysel kapasite değerlerinin farkı

EK-14. (devam) Remazol Blue RR boyasının biyosorpsiyonu için Langmuir izotermi



Şekil 14.2. Langmuir modeli ile hesaplanan kapasite değerleri ile deneysel kapasite değerlerinin farkı



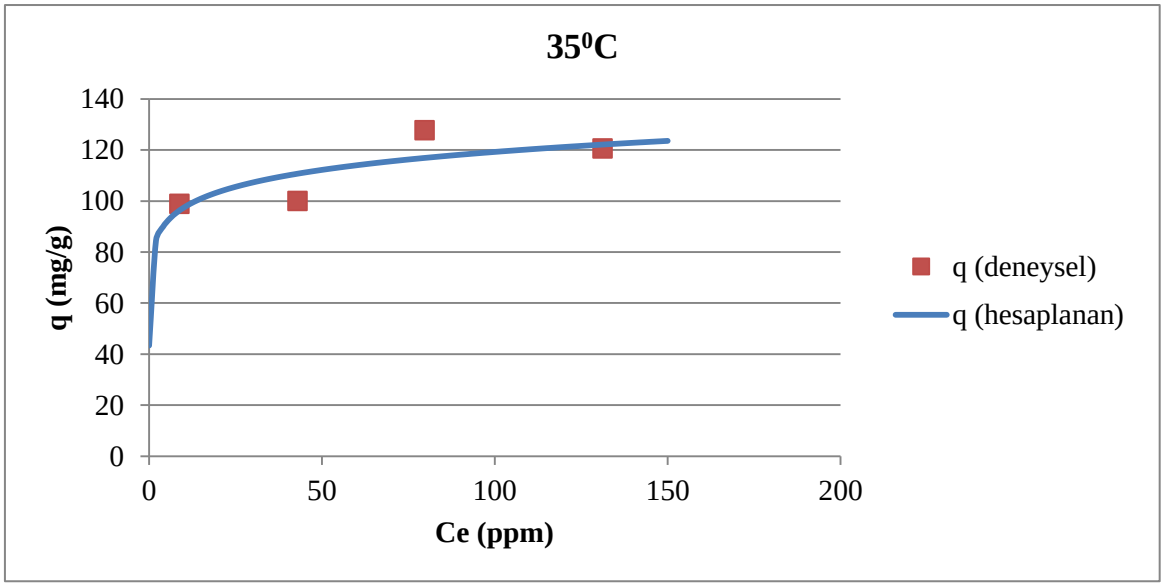
Şekil 14.3. Langmuir modeli ile hesaplanan kapasite değerleri ile deneysel kapasite değerlerinin farkı

EK-15. Remazol Blue RR boyasının biyosorpsiyonu için Freundlich izotermi

S. cerevisiae ile biyosorpsiyon

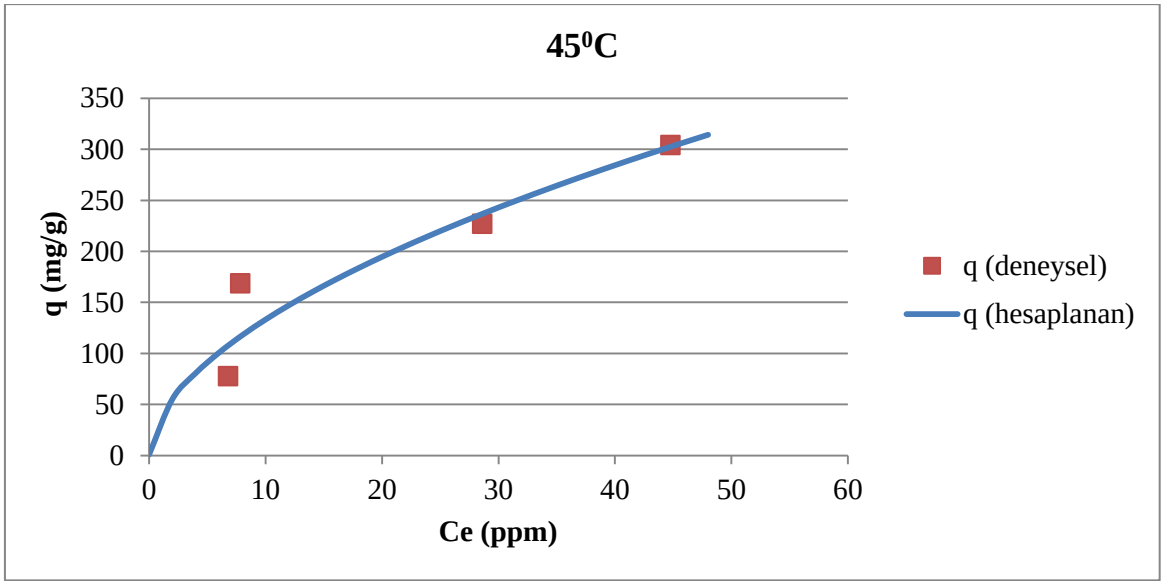
Çizelge 15.1 Remazol Blue RR boyası için 25, 35, 45, 55 °C' de Freundlich izotermi değerleri

	25°C		35°C		45°C		55°C	
C_0	lnC_e	lnq_e	lnC_e	lnq_e	lnC_e	lnq_e	lnC_e	lnq_e
50	3,00	4,07	2,18	4,59	1,92	4,35	1,92	4,43
100	3,83	4,56	3,76	4,61	2,06	5,13	2,09	5,23
150	4,40	4,84	4,38	4,85	3,35	5,42	3,20	5,54
200	4,94	4,80	4,88	4,79	3,80	5,72	3,76	5,75

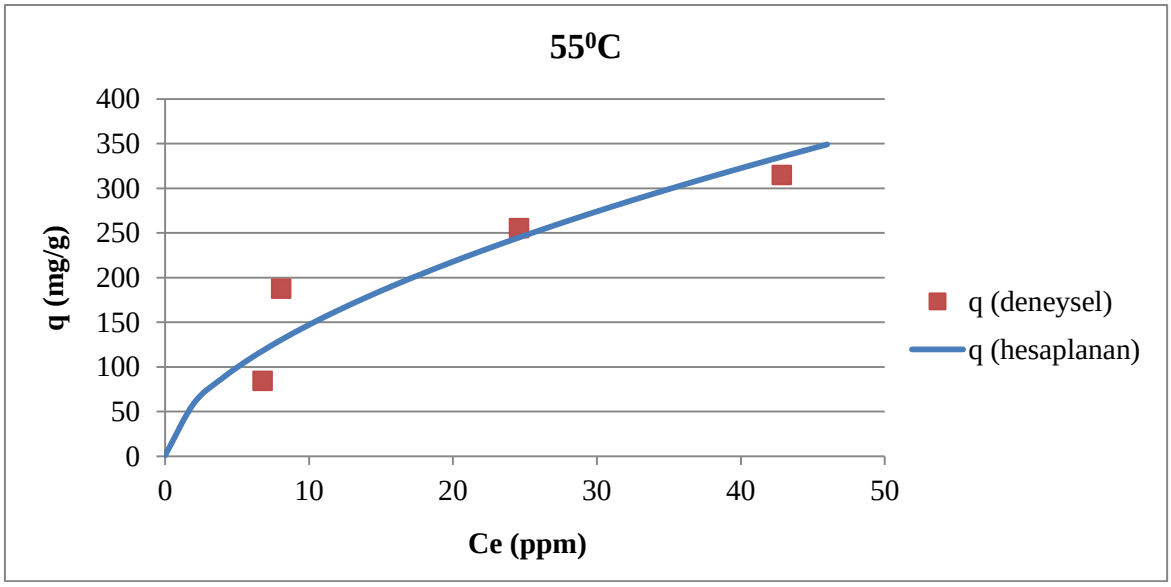


Şekil 15.1. Freundlich modeli ile hesaplanan kapasite değerleri ile deneysel kapasite değerlerinin farkı

EK-15 (devam) Remazol Blue RR boyasının biyosorpsiyonu için Freundlich izotermi



Şekil 15.2. Freundlich modeli ile hesaplanan kapasite değerleri ile deneysel kapasite değerlerinin farkı



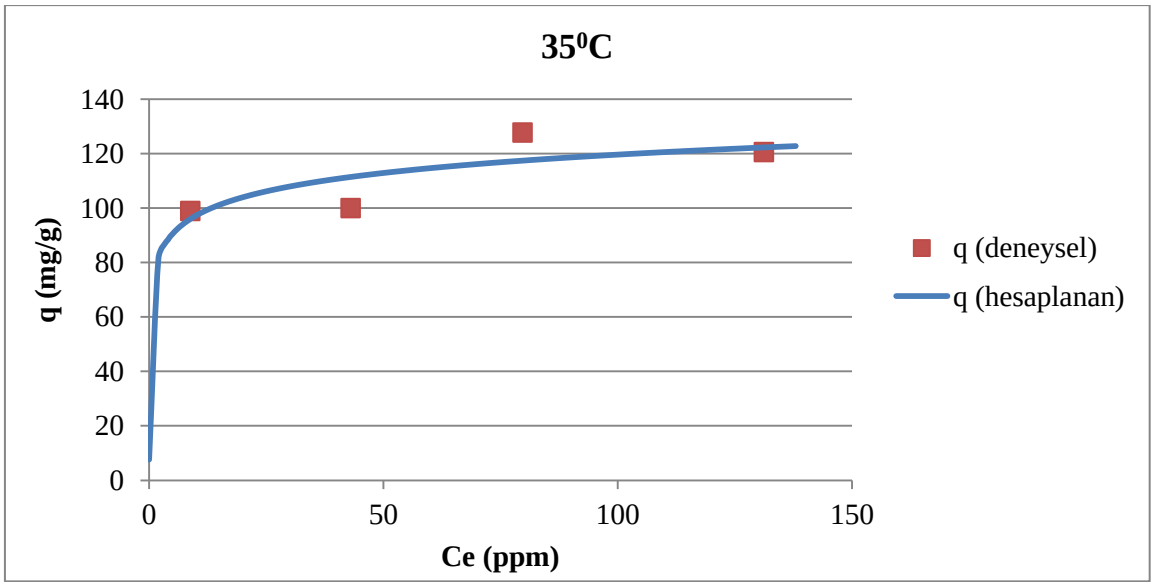
Şekil 15.3. Freundlich modeli ile hesaplanan kapasite değerleri ile deneysel kapasite değerlerinin farkı

EK-16.Remazol Blue RR boyasının biyosorpsiyonu için Temkin izotermi

S. cerevisiae ile biyosorpsiyon

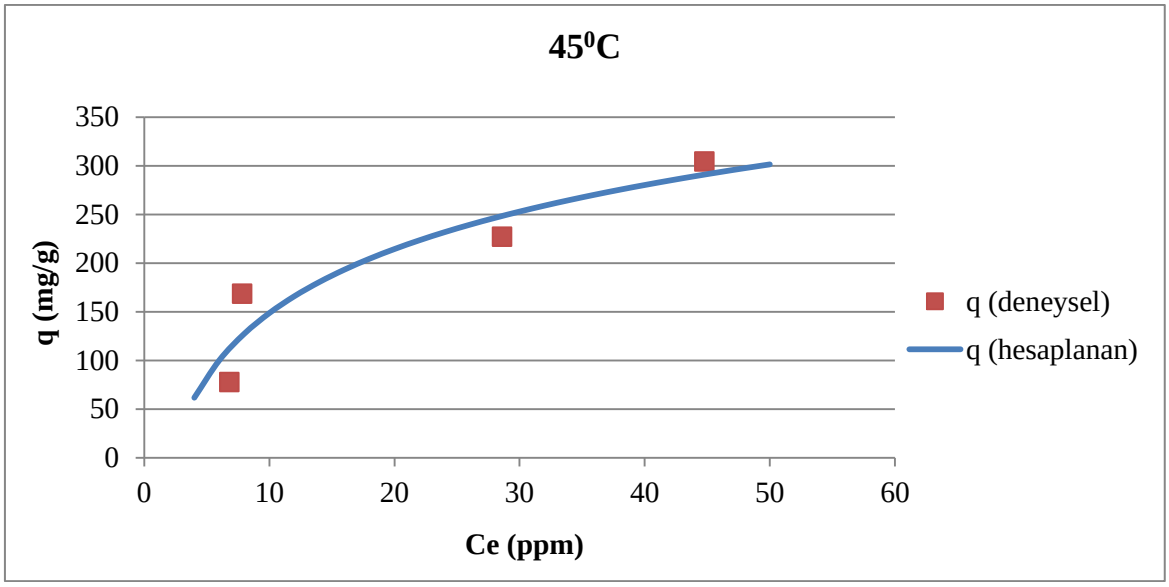
Çizelge 16.1 Remazol Blue RR boyası için 25, 35, 45, 55 °C' de Temkin izotermi değerleri

	25°C		**35°C**		**45°C**		**55°C**	
C_0	**lnC_e**	**q_e**	**lnC_e**	**q_e**	**lnC_e**	**q_e**	**lnC_e**	**q_e**
50	3,00	58,71	2,18	98,88	1,92	77,60	1,92	84,12
100	3,83	95,79	3,76	100,01	2,06	168,53	2,09	187,55
150	4,40	127,04	4,38	127,74	3,35	226,85	3,20	255,36
200	4,94	121,03	4,88	120,56	3,80	304,16	3,76	314,88

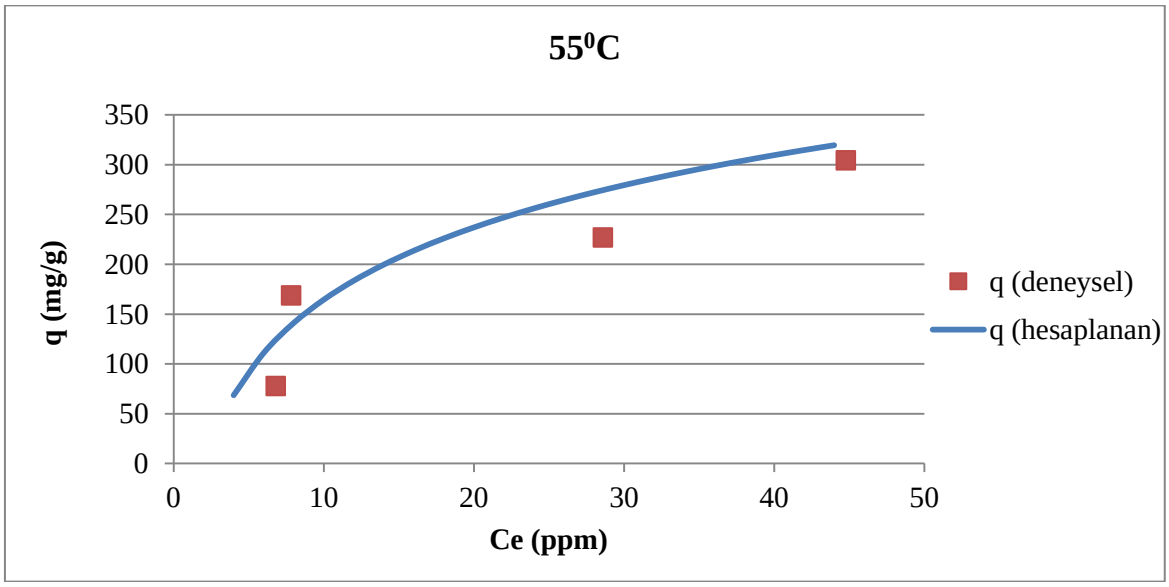


Şekil 16.1. Temkin modeli ile hesaplanan kapasite değerleri ile deneysel kapasite değerlerinin farkı

EK-16 (devam) Remazol Blue RR boyasının biyosorpsiyonu için Temkin izotermi

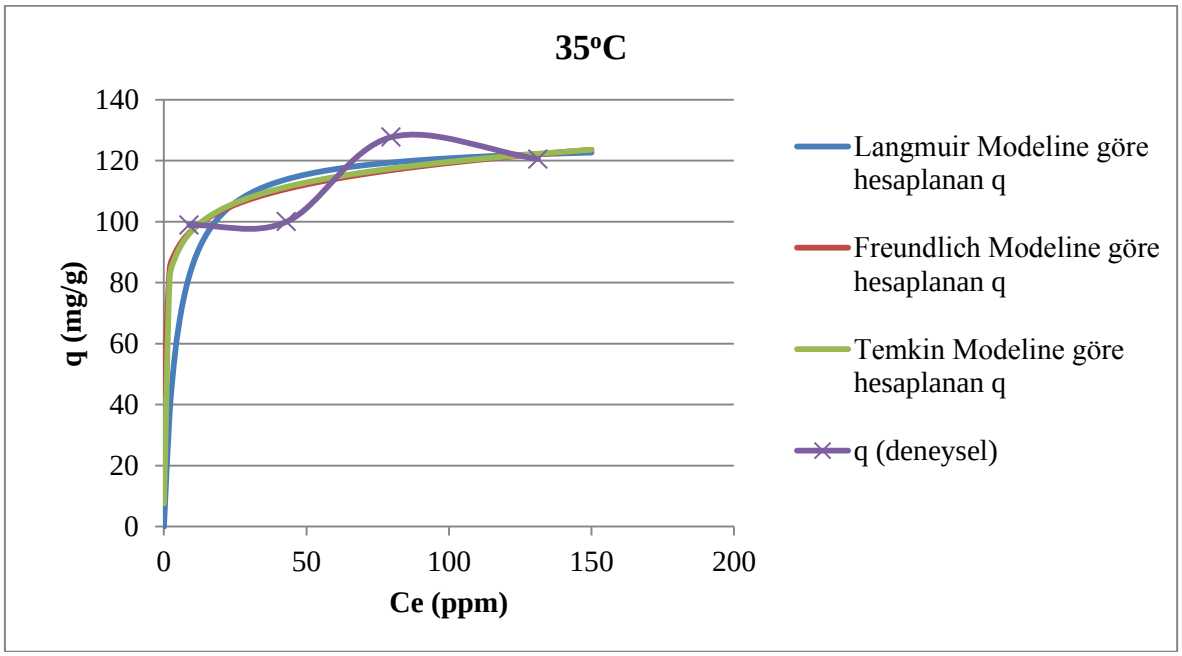


Şekil 16.2. Temkin modeli ile hesaplanan kapasite değerleri ile deneysel kapasite değerlerinin farkı

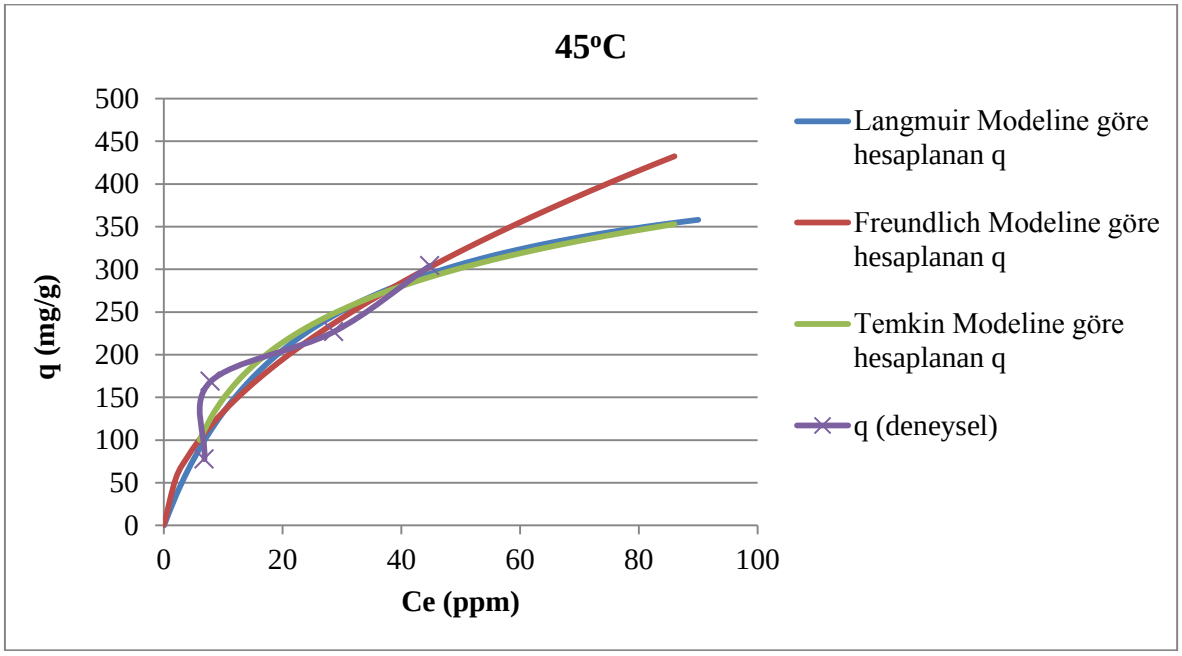


Şekil 16.3. Temkin modeli ile hesaplanan kapasite değerleri ile deneysel kapasite değerlerinin farkı

EK-17. Denge modelleri ile hesaplanan kapasite değerleri ile deneysel kapasite değerleri arasındaki ilişki- *S.cerevisiae*

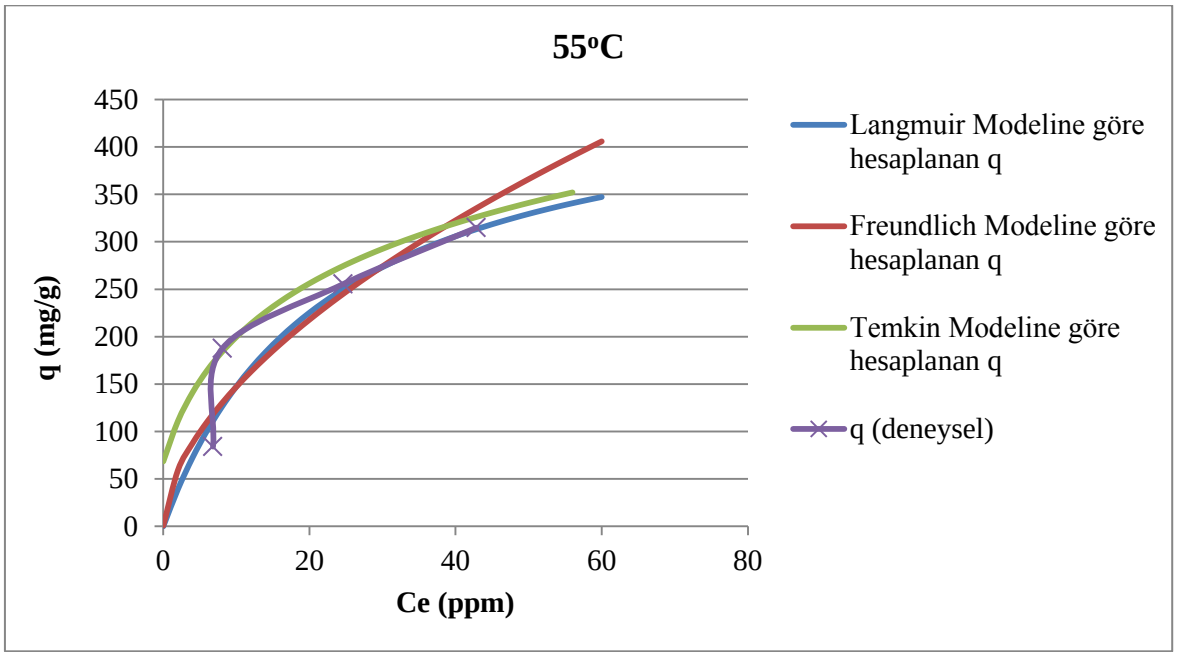


Şekil 17.1 Denge modelleri ile hesaplanan q değerleri ve deneysel q değerleri ilişkisi- *S.cerevisiae* (35°C)



Şekil 17.2 Denge modelleri ile hesaplanan q değerleri ve deneysel q değerleri ilişkisi- *S.cerevisiae* (45°C)

EK-17 (devam) Denge modelleri ile hesaplanan kapasite değerleri ile deneysel kapasite değerleri arasındaki ilişki- *S.cerevisiae*



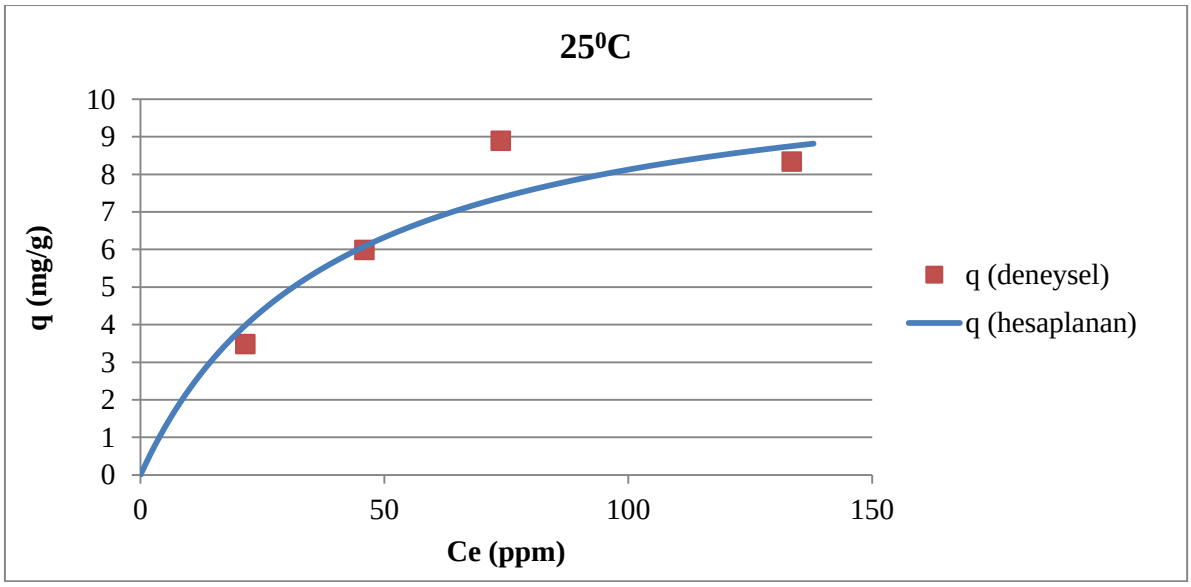
Şekil 17.3 Denge modelleri ile hesaplanan q değerleri ve deneysel q değerleri ilişkisi- *S.cerevisiae* (55°C)

EK-18. Remazol Blue RR boyasının biyosorpsiyonu için Langmuir izotermi

Yer fıstığı kabuğuile biyosorpsiyon

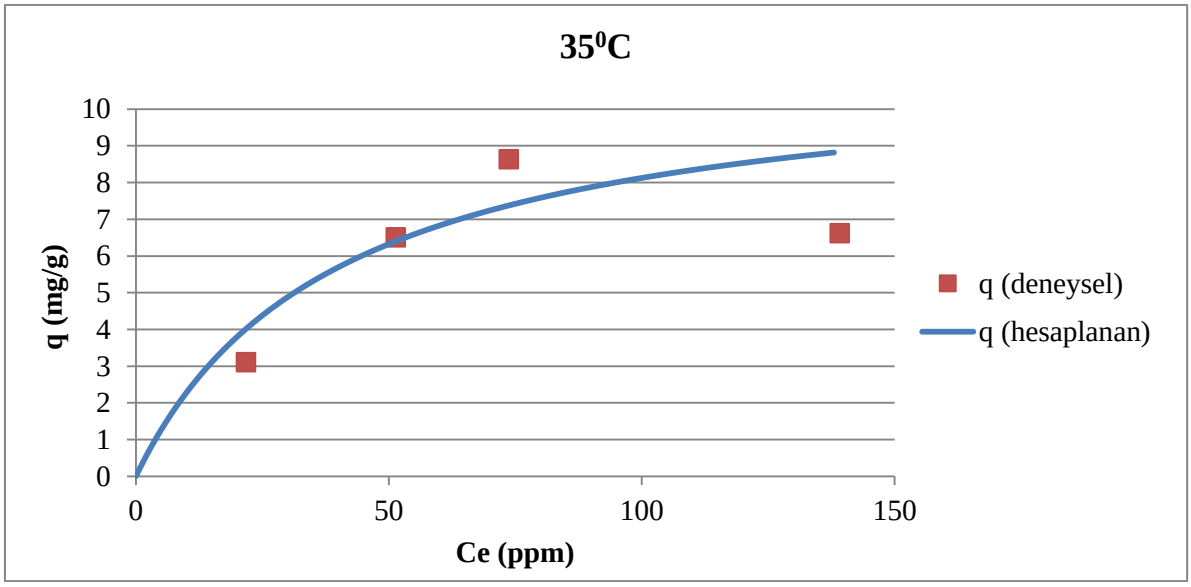
Çizelge 18.1 Remazol Blue RR boyası için 18, 25, 35, 45°C' de Langmuir izotermi değerleri

	18°C		25°C		35°C		45°C	
C_0 (ppm)	C_e (ppm)	C_e/q_e (g/L)	C_e (ppm)	C_e/q_e (g/L)	C_e (ppm)	C_e/q_e (g/L)	C_e (ppm)	C_e/q_e (g/L)
50	18,76	5,41	21,58	6,21	21,82	7,03	27,42	7,34
100	44,41	7,31	45,96	7,68	51,44	7,91	51,45	8,21
150	73,25	8,32	73,94	8,32	73,77	8,54	80,64	8,72
200	121,82	13,98	133,57	16,02	139,21	21,02	144,13	22,61

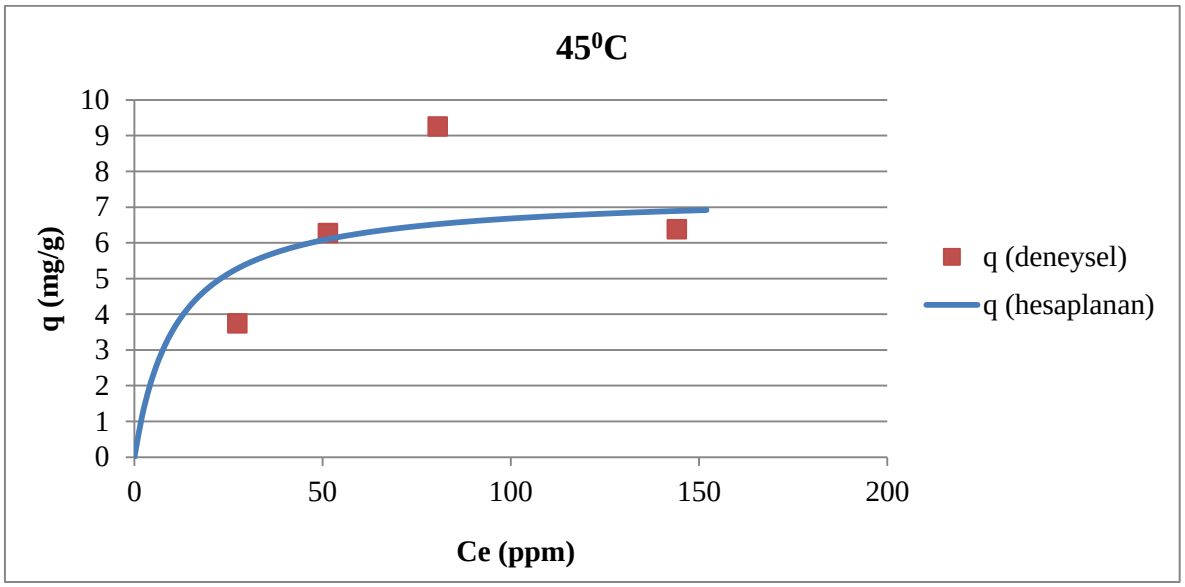


Şekil 18.1. Langmuir modeli ile hesaplanan kapasite değerleri ile deneysel kapasite değerlerinin farkı

EK-18 (devam) Remazol Blue RR boyasının biyosorpsiyonu için Langmuir izotermi



Şekil 18.2. Langmuir modeli ile hesaplanan kapasite değerleri ile deneysel kapasite değerlerinin farkı



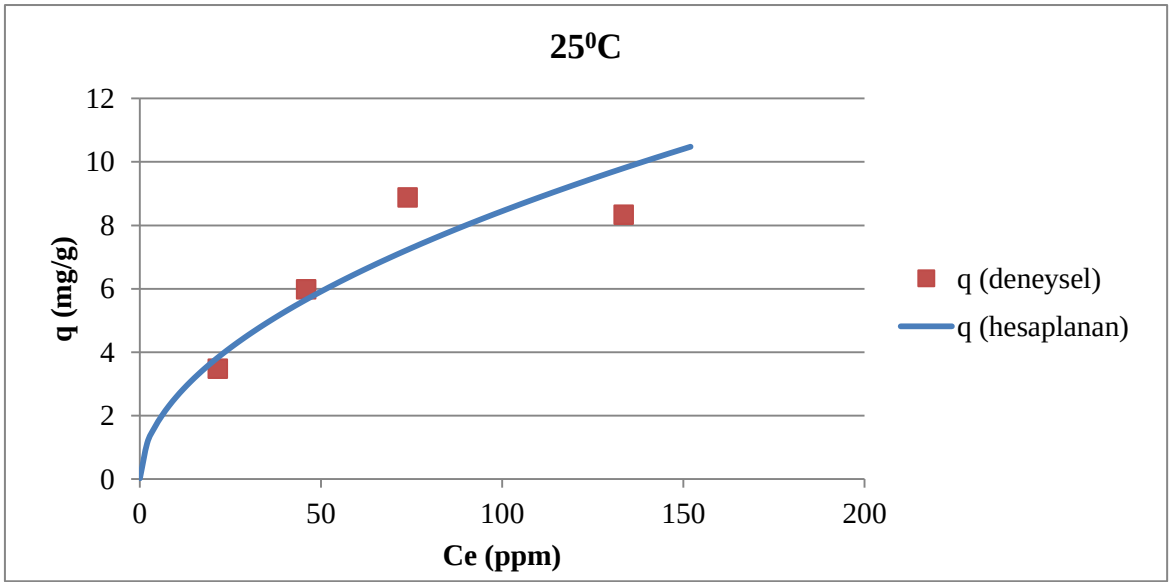
Şekil 18.3. Langmuir modeli ile hesaplanan kapasite değerleri ile deneysel kapasite değerlerinin farkı

EK-19. Remazol Blue RR boyasının biyosorpsiyonu için Freundlich izotermi

Yer fıstığı kabuğuile biyosorpsiyon

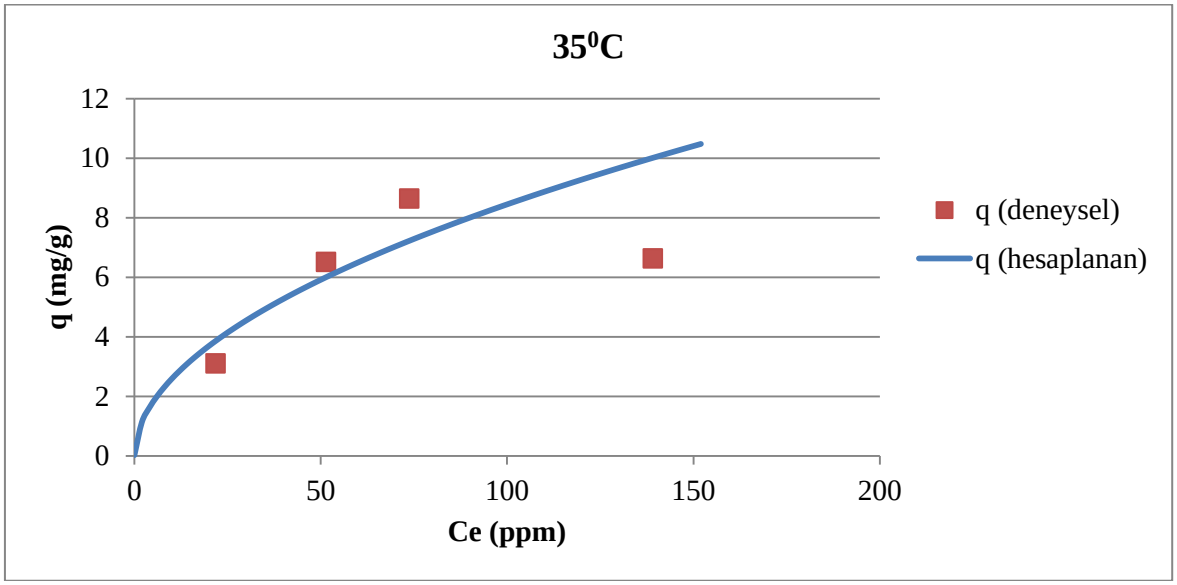
Çizelge 19.1 Remazol Blue RR boyası için 18, 25, 35, 45°C' de Freundlich izotermi değerleri

	18°C		**25°C**		**35°C**		**45°C**	
C_0	**lnC_e**	**lnq_e**	**lnC_e**	**lnq_e**	**lnC_e**	**lnq_e**	**lnC_e**	**lnq_e**
50	2,93	1,24	3,07	1,25	3,08	1,13	3,31	1,32
100	3,79	1,80	3,83	1,79	3,94	1,87	3,94	1,84
150	4,29	2,17	4,30	2,18	4,30	2,16	4,39	2,22
200	4,80	2,16	4,89	2,12	4,94	1,89	4,97	1,85

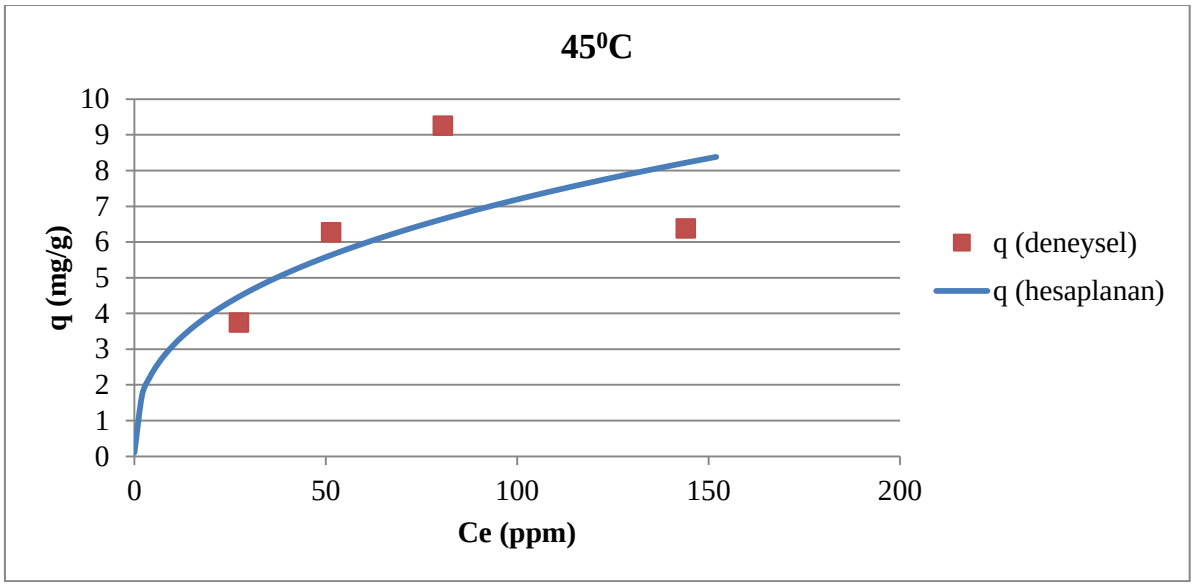


Şekil 19.1. Freundlich modeli ile hesaplanan kapasite değerleri ile deneysel kapasite değerlerinin farkı

EK-19 (devam) Remazol Blue RR boyasının biyosorpsiyonu için Freundlich izotermi



Şekil 19.2. Freundlich modeli ile hesaplanan kapasite değerleri ile deneysel kapasite değerlerinin farkı



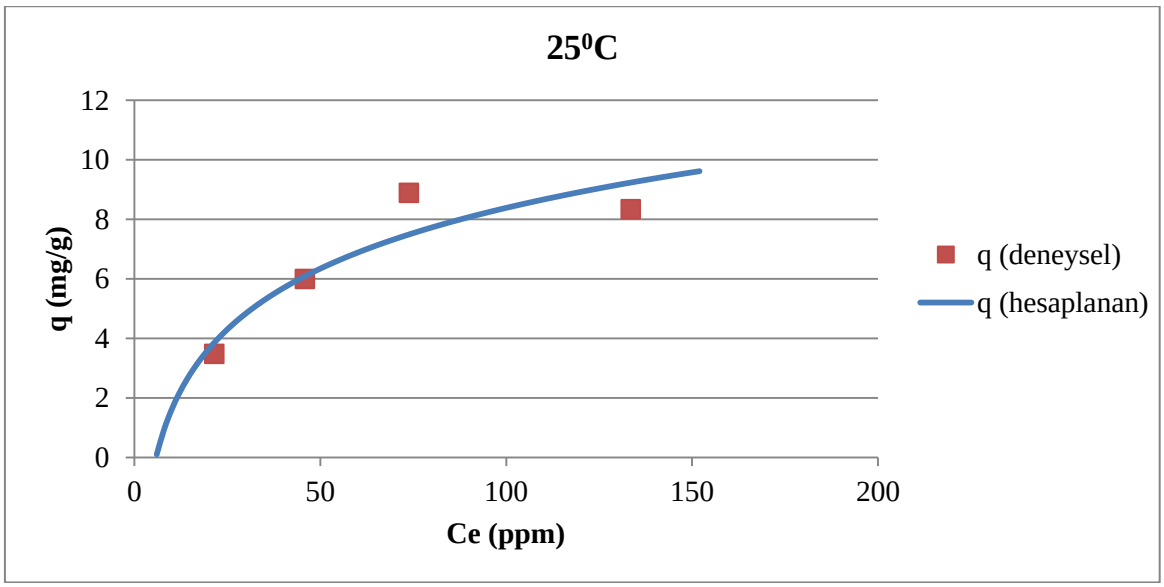
Şekil 19.3. Freundlich modeli ile hesaplanan kapasite değerleri ile deneysel kapasite değerlerinin farkı

EK-20. Remazol Blue RR boyasının biyosorpsiyonu için Temkin izotermi

Yer fıstığı kabuğuile biyosorpsiyon

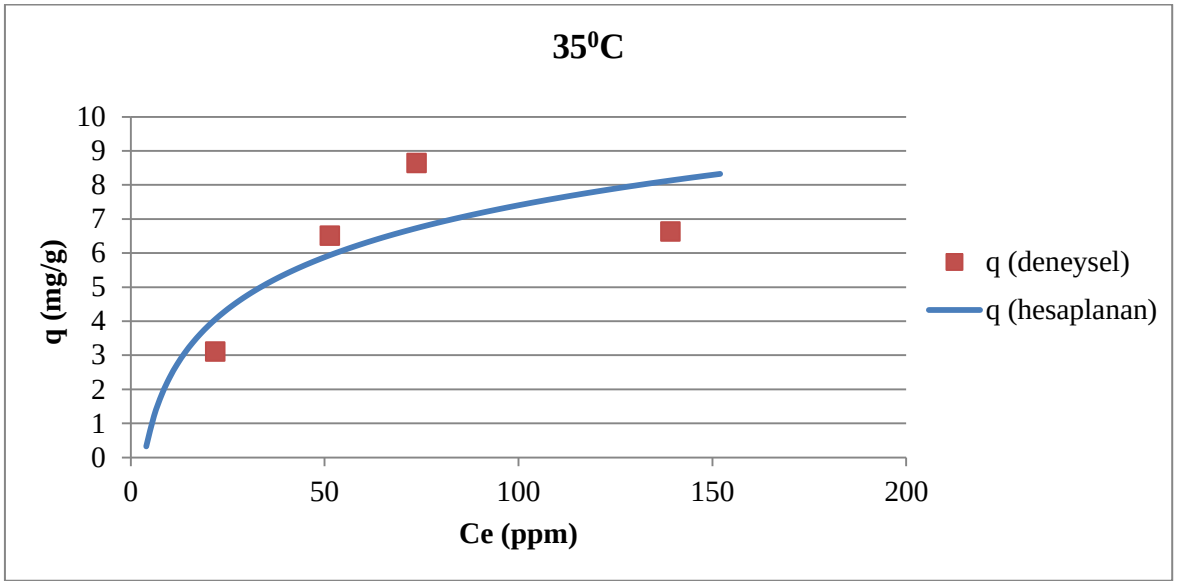
Çizelge 20.1 Remazol Blue RR boyası için 25, 35, 45, 55 °C' de Temkin izotermi değerleri

	18°C		**25°C**		**35°C**		**45°C**	
C_0	**lnC_e**	**q_e**	**lnC_e**	**q_e**	**lnC_e**	**q_e**	**lnC_e**	**q_e**
50	2,93	3,47	3,07	3,48	3,08	3,10	3,31	3,73
100	3,79	6,08	3,83	5,99	3,94	6,50	3,94	6,27
150	4,29	8,80	4,30	8,88	4,30	8,63	4,39	9,25
200	4,80	8,71	4,89	8,34	4,94	6,62	4,97	6,37

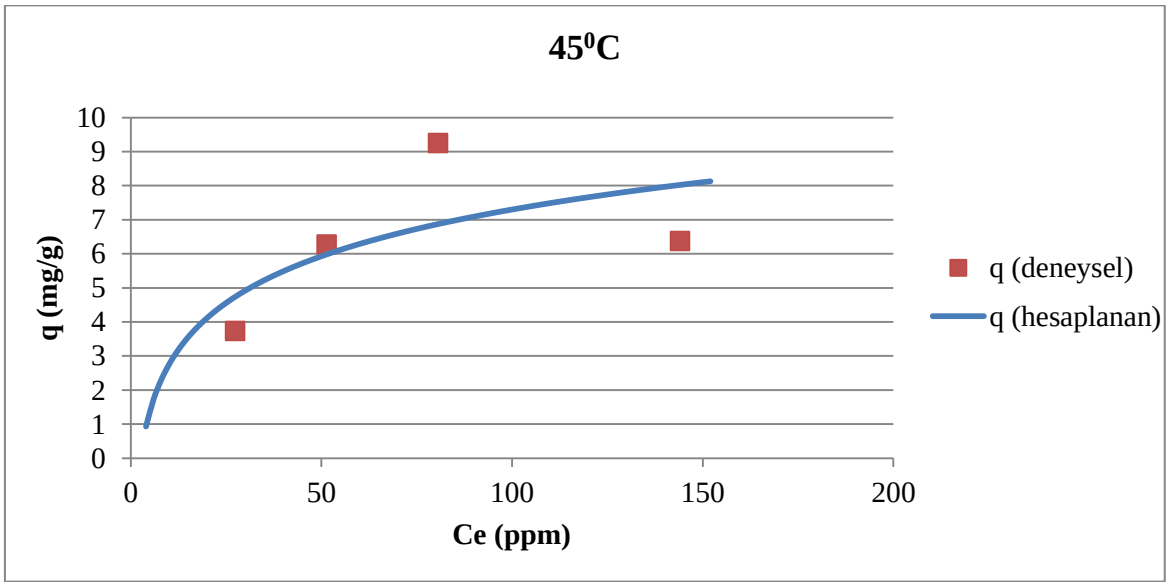


Şekil 20.1. Temkin modeli ile hesaplanan kapasite değerleri ile deneysel kapasite değerlerinin farkı

EK-20 (devam) Remazol Blue RR boyasının biyosorpsiyonu için Temkin izotermi

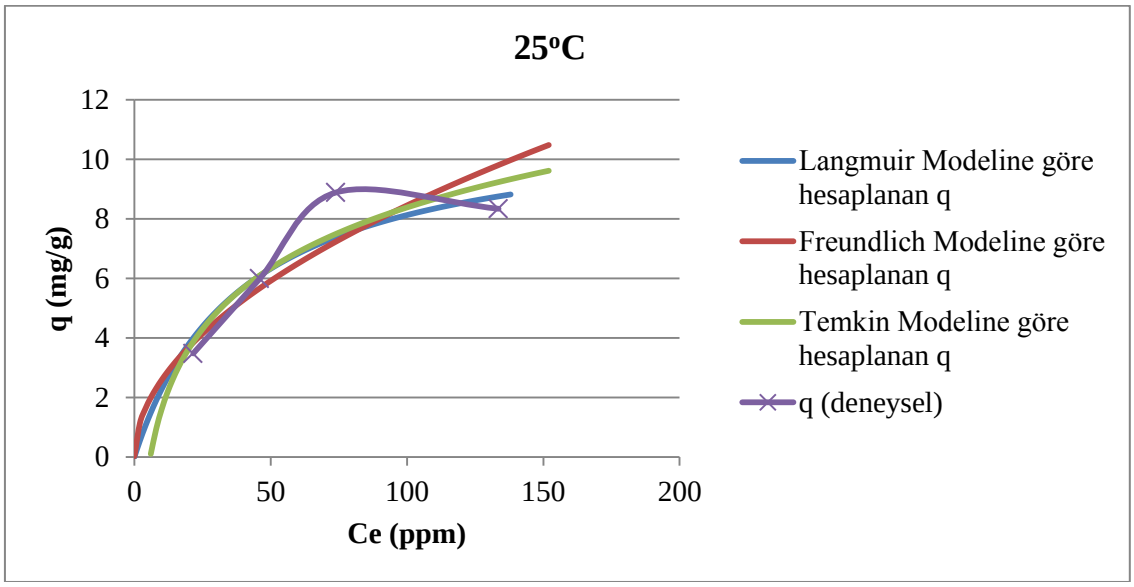


Şekil 20.2. Temkin modeli ile hesaplanan kapasite değerleri ile deneysel kapasite değerlerinin farkı

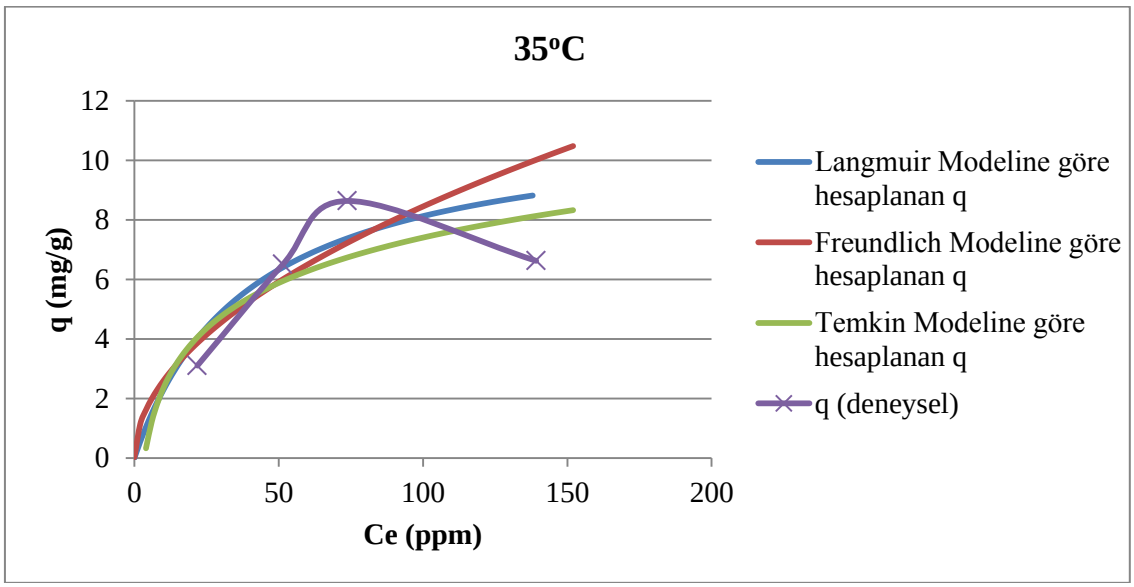


Şekil 20.3. Temkin modeli ile hesaplanan kapasite değerleri ile deneysel kapasite değerlerinin farkı

EK-21. Denge modelleri ile hesaplanan kapasite değerleri ile deneysel kapasite değerleri arasındaki ilişki- yer fıstığı kabuğu

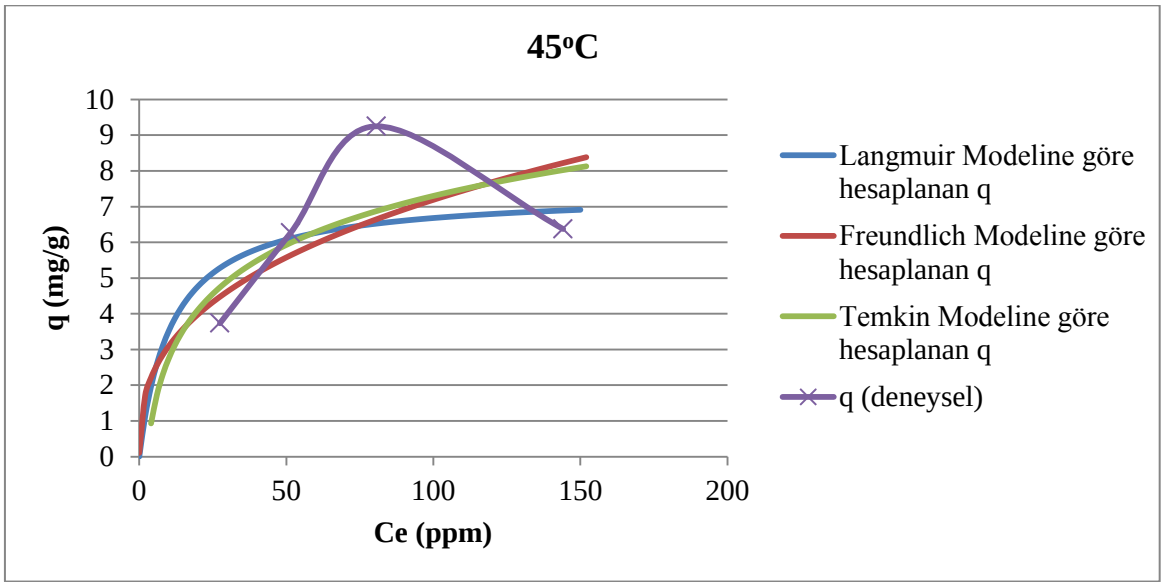


Şekil 21.1 Denge modelleri ile hesaplanan q değerleri ve deneysel q değerleri ilişkisi-yer fıstığı kabuğu (25°C)



Şekil 21.2 Denge modelleri ile hesaplanan q değerleri ve deneysel q değerleri ilişkisi- yer fıstığı kabuğu (35°C)

EK-21 (devam) Denge modelleri ile hesaplanan kapasite değerleri ile deneysel kapasite değerleri arasındaki ilişki- yer fıstığı kabuğu



Şekil 21.3 Denge modelleri ile hesaplanan q değerleri ve deneysel q değerleri ilişkisi- yer fıstığı kabuğu (45°C)

EK-22. Langmuir modelinden elde edilen b sabitleri ile Remazol Blue RR iyonu için biyosorpsiyon ısısının hesaplanması

S. cerevisiae ile biyosorpsiyon

Çizelge 22.1. Langmuir modelinden elde edilen b sabitleri ile Remazol Blue RR iyonu için biyosorpsiyon ısısının hesaplanması

T (°C)	**T (K)**	**1/Tx10^3**	**b**	**ln b**
35	308,15	3,25	0,21	-1,57
45	318,15	3,14	0,04	-3,19
55	328,15	3,05	0,04	-3,10

Yer fıstığı kabuğuile biyosorpsiyon

Çizelge 22.2. Langmuir modelinden elde edilen b sabitleri ile Remazol Blue RR iyonu için biyosorpsiyon ısısının hesaplanması

T (°C)	**T (K)**	**1/Tx10^3**	**b**	**ln b**
18	291,15	3,43	0,02	-3,76
25	298,15	3,35	0,03	-3,69
35	308,15	3,25	0,06	-2,86
45	318,15	3,14	0,09	-2,41

EK-23. Remazol Blue RR iyonunun biyosorpsiyonunda elde edilen verilerin kinetik modellere uygulanması

S. cerevisiae ile biyosorpsiyon

Çizelge 23.1. Yalancı birinci dereceden kinetik modelde Remazol Blue RR biyosorpsiyonu için kazanım değerinin zamana bağlı olarak değişimi

	25°C		**35°C**		**45°C**		**55°C**	
Zaman (dk)	**q_t**	**$\log(q_e-q_t)$**	**q_t**	**$\log(q_e-q_t)$**	**q_t**	**$\log(q_e-q_t)$**	**qt**	**$\log(q_e-q_t)$**
0	0,00	2,06	0,00	2,18	0,00	2,29	0,00	2,18
5	56,65	1,77	75,71	1,87	96,87	1,98	45,06	2,02
10	61,80	1,73	84,46	1,82	98,15	1,98	46,87	2,02
15	70,04	1,66	96,82	1,72	101,59	1,96	58,28	1,97
25	74,16	1,61	105,06	1,65	117,90	1,88	81,72	1,84
35	78,28	1,57	107,12	1,63	135,49	1,76	79,31	1,85
45	81,37	1,53	121,03	1,46	142,36	1,71	88,93	1,79
60	84,46	1,49	123,61	1,42	151,37	1,62	100,94	1,70
75	87,55	1,44	126,18	1,37	152,23	1,61	106,95	1,64
90	95,79	1,29	132,36	1,24	162,10	1,50	117,17	1,53
120	101,46	1,14	132,88	1,23	167,25	1,42	120,17	1,49
150	106,09	0,97	142,66	0,86	190,00	0,54	138,20	1,10

Çizelge 23.2.Yalancı ikinci dereceden kinetik modelde Remazol Blue RR biyosorpsiyonu için kazanım değerinin zamana bağlı olarak değişimi

	25°C		**35°C**		**45°C**		**55°C**	
Zaman (dk)	**q_t**	**(t/q_t)**	**q_t**	**(t/q_t)**	**q_t**	**(t/q_t)**	**q_t**	**(t/q_t)**
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
5	56,65	0,00	75,71	0,00	96,87	0,00	45,06	0,00
10	61,80	0,08	84,46	0,06	98,15	0,05	46,87	0,11
15	70,04	0,14	96,82	0,10	101,59	0,10	58,28	0,17
25	74,16	0,20	105,06	0,14	117,90	0,13	81,72	0,18
35	78,28	0,32	107,12	0,23	135,49	0,18	79,31	0,32
45	81,37	0,43	121,03	0,29	142,36	0,25	88,93	0,39
60	84,46	0,53	123,61	0,36	151,37	0,30	100,94	0,45
75	87,55	0,69	126,18	0,48	152,23	0,39	106,95	0,56
90	95,79	0,78	132,36	0,57	162,10	0,46	117,17	0,64
120	101,46	0,89	132,88	0,68	167,25	0,54	120,17	0,75
150	106,09	1,13	142,66	0,84	190,00	0,63	138,20	0,87

EK-23. (devam) Remazol Blue RR iyonunun biyosorpsiyonunda elde edilen verilerin kinetik modellere uygulanması

Çizelge 23.3. Partikül içi difüzyon modelinde Remazol Blue RR biyosorpsiyonu için kazanım değerinin zamana bağlı olarak değişimi

	25°C		**35°C**		**45°C**		**55°C**	
Zaman (dk)	q_t	$t^{0,5}$	q_t	$t^{0,5}$	q_t	$t^{0,5}$	q_t	$t^{0,5}$
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
5	56,65	2,24	75,71	2,24	96,87	2,24	45,06	2,24
10	61,80	3,16	84,46	3,16	98,15	3,16	46,87	3,16
15	70,04	3,87	96,82	3,87	101,59	3,87	58,28	3,87
25	74,16	5,00	105,06	5,00	117,90	5,00	81,72	5,00
35	78,28	5,92	107,12	5,92	135,49	5,92	79,31	5,92
45	81,37	6,71	121,03	6,71	142,36	6,71	88,93	6,71
60	84,46	7,75	123,61	7,75	151,37	7,75	100,94	7,75
75	87,55	8,66	126,18	8,66	152,23	8,66	106,95	8,66
90	95,79	9,49	132,36	9,49	162,10	9,49	117,17	9,49
120	101,46	10,95	132,88	10,95	167,25	10,95	120,17	10,95
150	106,09	12,25	142,66	12,25	190,00	12,25	138,20	12,25

EK-24. Remazol Blue RR iyonunun biyosorpsiyonunda elde edilen verilerin kinetik modellere uygulanması

Yer fıstığı kabuğu ile biyosorpsiyonunda

Çizelge 24.1. Yalancı birinci dereceden kinetik modelde Remazol Blue RR biyosorpsiyonu için kazanım değerinin zamana bağlı olarak değişimi

	18°C		**25°C**		**35°C**		**45°C**	
Zaman (dk)	**q_t**	**$\log(q_e-q_t)$**	**q_t**	**$\log(q_e-q_t)$**	**q_t**	**$\log(q_e-q_t)$**	**qt**	**$\log(q_e-q_t)$**
0	0,00	0,94	0,00	2,18	0,00	0,82	0,00	0,80
5	56,65	0,38	4,15	1,87	3,50	0,49	2,16	0,62
10	61,80	0,32	4,35	1,82	3,59	0,48	2,54	0,58
15	70,04	0,24	4,47	1,72	3,75	0,46	2,61	0,58
25	74,16	-0,17	4,47	1,65	4,11	0,40	3,03	0,52
35	78,28	-0,19	4,96	1,63	4,37	0,35	3,48	0,46
45	81,37	-0,32	5,34	1,46	4,11	0,40	4,25	0,33

Çizelge 24.2. Yalancı ikinci dereceden kinetik modelde Remazol Blue RR biyosorpsiyonu için kazanım değerinin zamana bağlı olarak değişimi

	25°C		**35°C**		**45°C**		**55°C**	
Zaman (dk)	**q_t**	**(t/q_t)**	**q_t**	**(t/q_t)**	**q_t**	**(t/q_t)**	**q_t**	**(t/q_t)**
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
5	6,30	0,00	4,15	0,00	3,50	0,00	2,16	0,00
10	6,65	0,75	4,35	0,06	3,59	1,39	2,54	1,97
15	6,97	1,43	4,47	0,10	3,75	2,66	2,61	3,84
25	8,04	1,86	4,47	0,14	4,11	3,65	3,03	4,96
35	8,07	3,10	4,96	0,23	4,37	5,73	3,48	7,19
45	8,23	4,25	5,34	0,29	4,11	8,52	4,25	8,24

EK-24. (devam) Remazol Blue RR iyonunun biyosorpsiyonunda elde edilen verilerin kinetik modellere uygulanması

Çizelge 24.3. Partikül içi difüzyon modelinde Remazol Blue RR biyosorpsiyonu için kazanım değerinin zamana bağlı olarak değişimi

	25°C		**35°C**		**45°C**		**55°C**	
Zaman (dk)	q_t	$t^{0,5}$	q_t	$t^{0,5}$	q_t	$t^{0,5}$	q_t	$t^{0,5}$
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
5	6,30	2,24	4,15	2,24	3,50	2,24	2,16	2,24
10	6,65	3,16	4,35	3,16	3,59	3,16	2,54	3,16
15	6,97	3,87	4,47	3,87	3,75	3,87	2,61	3,87
25	8,04	5,00	4,47	5,00	4,11	5,00	3,03	5,00
35	8,07	5,92	4,96	5,92	4,37	5,92	3,48	5,92
45	8,23	6,71	5,34	6,71	4,11	6,71	4,25	6,71

EK-25.Remazol Blue RR boyasının biyosorpsiyonunda aktivasyon enerjisinin belirlenmesi

S. cerevisiae ile biyosorpsiyon

Çizelge 25.1. Remazol Blue RR boyasının *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyonunda aktivasyon enerjisinin belirlenmesi

T (°C)	**T (K)**	**$1/Tx10^3$**	**k_1x10^3**	**ln k_1**
25	298,15	3,35	13,35	-4,31
35	308,15	3,24	15,89	-4,14
45	318,15	3,14	19,57	-3,93

Yer fıstığı kabuğu ile biyosorpsiyon

Çizelge 25.2.Remazol Blue RR boyasının yer fıstığı kabuğu ile biyosorpsiyonunda aktivasyon enerjisinin belirlenmesi

T (°C)	**T (K)**	**$1/Tx10^3$**	**k_1x10^3**	**ln k_1**
18	291,15	3,43	56,42	-3,46
35	308,15	3,25	15,89	-4,30
45	318,15	3,14	19,35	-4,85

EK-26. *S. cerevisiae* ve yer fıstığı kabuğu için BET analizi sonuçları

S. cerevisiae

File name: C:\QCdata\PhysData\BI-04. RAW MAYA
Sample ID: 04 Description: B. IKIZER
Comments:
Operator: KB Sample weight: 0.3058 g
Analysis gas: NITROGEN X sect. area: 16.2 Å²/molec Non-ideality: 6.58e-05
Adsbate (DRP): Nitrogen Bath Temp.: 77.40
Outgas Temp: 50.0 °C Outgas Time: 6.0 hrs Analysis Time: 455.1 min
P/Po tolerance: 3 Equil. time: 2 End of run: 03/19/2014 23:47
Station #: 5 PC sw. version: 1.23

Isotherm

P/Po	Volume [cc/g] STP	P/Po	Volume [cc/g] STP	P/Po	Volume [cc/g] STP
6.2243e-02	0.0519	7.1199e-01	0.7657	6.3568e-01	1.4568
1.1231e-01	0.0876	7.6200e-01	0.7746	5.8512e-01	1.5525
1.6175e-01	0.1609	8.1192e-01	0.7775	5.3878e-01	1.4047
2.1179e-01	0.2387	8.5652e-01	1.2286	4.8576e-01	1.4474
2.6206e-01	0.2867	9.1140e-01	1.2820	4.3879e-01	1.2778
3.1220e-01	0.3203	9.6133e-01	1.3453	3.8633e-01	1.2663
3.6221e-01	0.3506	9.9548e-01	2.5629	3.3899e-01	1.0631
4.1223e-01	0.3718	9.4993e-01	1.3318	2.8672e-01	1.0098
4.6228e-01	0.3844	8.8946e-01	1.5084	2.3868e-01	0.8123
5.0844e-01	0.6494	8.3908e-01	1.3827	1.8800e-01	0.6523
5.6178e-01	0.6943	7.8406e-01	1.5976	1.3848e-01	0.4736
6.1196e-01	0.7284	7.3849e-01	1.4984	8.8648e-02	0.2655
6.6198e-01	0.7507	6.8901e-01	1.3670		

BJH ADSORPTION PORE SIZE DISTRIBUTION

Diameter Å	Pore Vol [cc/g]	Pore Surf Area [m²/g]	Dv(d) [cc/Å/g]	Ds(d) [m²/Å/g]	Dv(log d) [cc/g]	Ds(log d) [m²/g]
14.95	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00
17.51	1.774E-04	4.051E-01	7.256E-05	1.657E-01	2.922E-03	6.672E+00
19.98	4.015E-04	8.538E-01	9.041E-05	1.810E-01	4.153E-03	8.317E+00
22.52	4.994E-04	1.028E+00	3.759E-05	6.678E-02	1.947E-03	3.459E+00
25.22	5.385E-04	1.090E+00	1.397E-05	2.216E-02	8.103E-04	1.285E+00
28.16	5.639E-04	1.126E+00	8.282E-06	1.177E-02	5.364E-04	7.621E-01
31.42	5.639E-04	1.126E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00
35.13	5.639E-04	1.126E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00
39.23	1.400E-03	1.979E+00	1.972E-04	2.010E-01	1.779E-02	1.814E+01
44.28	1.503E-03	2.071E+00	1.751E-05	1.582E-02	1.783E-03	1.610E+00
50.60	1.570E-03	2.125E+00	9.902E-06	7.827E-03	1.152E-03	9.106E-01
58.29	1.598E-03	2.144E+00	3.267E-06	2.242E-03	4.377E-04	3.004E-01

68.23	1.600E-03	2.145E+00	1.949E-07	1.143E-04	3.055E-05	1.791E-02
81.72	1.600E-03	2.145E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00
101.30	1.600E-03	2.145E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00
130.03	2.589E-03	2.449E+00	2.907E-05	8.943E-03	8.653E-03	2.662E+00
190.34	2.686E-03	2.470E+00	1.120E-06	2.353E-04	4.822E-04	1.013E-01
375.90	2.790E-03	2.481E+00	3.646E-07	3.880E-05	2.999E-04	3.192E-02
2388.42	4.731E-03	2.513E+00	5.190E-07	8.693E-06	2.122E-03	3.554E-02

AREA-VOLUME-PORE SIZE SUMMARY

SURFACE AREA DATA

Single Point BET..... 9.588E-01 m^2/g
BJH Method Cumulative Adsorption Surface Area..... 2.513E+00 m^2/g
BJH Method Cumulative Desorption Surface Area..... 6.826E+00 m^2/g
DH Method Cumulative Adsorption Surface Area..... 2.643E+00 m^2/g
DH Method Cumulative Desorption Surface Area..... 7.666E+00 m^2/g
DR Method Micro Pore Area..... 1.961E+00 m^2/g

PORE VOLUME DATA

BJH Method Cumulative Adsorption Pore Volume..... 4.731E-03 cc/g
BJH Method Cumulative Desorption Pore Volume..... 6.698E-03 cc/g
DH Method Cumulative Adsorption Pore Volume..... 4.639E-03 cc/g
DH Method Cumulative Desorption Pore Volume..... 6.962E-03 cc/g
DR Method Micro Pore Volume..... 6.987E-04 cc/g
HK Method Cumulative Pore Volume..... 2.253E-04 cc/g
SF Method Cumulative Pore Volume..... 2.632E-04 cc/g

PORE SIZE DATA

BJH Method Adsorption Pore Diameter (Mode)..... 3.923E+01 Å
BJH Method Desorption Pore Diameter (Mode)..... 2.388E+01 Å
DH Method Adsorption Pore Diameter (Mode)..... 3.923E+01 Å
DH Method Desorption Pore Diameter (Mode)..... 2.388E+01 Å
DR Method Micro Pore Width ..... 8.588E+01 Å
DA Method Pore Diameter (Mode)..... 3.260E+01 Å
HK Method Pore Width (Mode)..... 1.933E+01 Å
SF Method Pore Diameter (Mode)..... 3.788E+01 Å

DATA REDUCTION PARAMETERS

Thermal Transpiration : OFF
Last Po Acquired 712.91 mm Hg
Additional Initialization Information Not Recorded.

BJH/DH Moving Average Size : 1
Thickness method : DeBoer

Interaction Constant (K) 2.9600 nm^3 x kJ/mol

EK-26. (devam) *S. cerevisiae* ve yer fıstığı kabuğu için BET analizi sonuçları

File name: C:\QCdata\PhysData\BI-05.RAW FISTIK
Sample ID: 05 Description: B. IKIZER
Comments:
Operator: KB Sample weight: 0.0752 g
Analysis gas: NITROGEN X sect. area: 16.2 Å²/molec Non-ideality: 6.58e-05
Adsbate (DRP): Nitrogen Bath Temp.: 77.40
Outgas Temp: 50.0 °C Outgas Time: 6.0 hrs Analysis Time: 473.0 min
P/Po tolerance: 3 Equil. time: 2 End of run: 03/20/2014 00:05
Station #: 6 PC sw. version: 1.51

Isotherm

P/Po	Volume [cc/g] STP	P/Po	Volume [cc/g] STP	P/Po	Volume [cc/g] STP
6.2127e-02	0.2645	7.1140e-01	3.1764	6.8229e-01	6.1466
1.1259e-01	0.3790	7.6240e-01	3.1906	6.3809e-01	6.4699
1.6256e-01	0.4353	8.1067e-01	3.6250	5.8856e-01	6.3151
2.6226e-01	0.7578	8.6243e-01	3.5493	5.3748e-01	6.0616
3.1261e-01	0.7963	9.1240e-01	3.4887	4.8698e-01	5.8996
3.6252e-01	0.8043	9.6179e-01	3.6218	4.3727e-01	5.6456
4.1256e-01	0.7842	9.9515e-01	8.7763	3.8698e-01	5.4041
4.6124e-01	1.3773	9.4955e-01	4.3828	3.3811e-01	4.8856
5.1227e-01	1.4265	8.9092e-01	4.9408	2.8846e-01	4.2930
5.6243e-01	1.4206	8.3552e-01	5.3948	2.3766e-01	3.7741
6.1230e-01	1.4496	7.8802e-01	5.1222	1.8857e-01	2.9985
6.5677e-01	2.9102	7.3836e-01	4.7817	1.3858e-01	2.1740

BJH DESORPTION PORE SIZE DISTRIBUTION

Diameter Å	Pore Vol [cc/g]	Pore Surf Area [m²/g]	Dv(d) [cc/Å/g]	Ds(d) [m²/Å/g]	Dv(log d) [cc/g]	Ds(log d) [m²/g]
16.33	1.567E-03	3.838E+00	6.152E-04	1.507E+00	2.308E-02	5.655E+01
18.83	4.239E-03	9.515E+00	1.088E-03	2.311E+00	4.708E-02	1.000E+02
21.30	6.899E-03	1.451E+01	1.073E-03	2.015E+00	5.256E-02	9.872E+01
23.90	8.492E-03	1.718E+01	5.841E-04	9.776E-01	3.211E-02	5.374E+01
26.72	1.046E-02	2.012E+01	6.756E-04	1.011E+00	4.152E-02	6.216E+01
29.76	1.216E-02	2.242E+01	5.378E-04	7.228E-01	3.681E-02	4.948E+01
33.20	1.284E-02	2.323E+01	1.827E-04	2.201E-01	1.395E-02	1.681E+01
37.18	1.357E-02	2.401E+01	1.707E-04	1.837E-01	1.460E-02	1.571E+01
41.84	1.397E-02	2.440E+01	7.981E-05	7.629E-02	7.680E-03	7.342E+00
47.52	1.467E-02	2.498E+01	1.107E-04	9.318E-02	1.209E-02	1.018E+01
54.43	1.505E-02	2.527E+01	5.118E-05	3.761E-02	6.403E-03	4.706E+00
62.49	1.505E-02	2.527E+01	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00
74.11	1.505E-02	2.527E+01	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00
90.96	1.584E-02	2.561E+01	4.132E-05	1.817E-02	8.622E-03	3.792E+00
114.65	1.644E-02	2.582E+01	2.125E-05	7.416E-03	5.582E-03	1.948E+00
160.12	1.644E-02	2.582E+01	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00

296.24 1.644E-02 2.582E+01 0.000E+00 0.000E+00 0.000E+00 0.000E+00
2186.08 2.345E-02 2.595E+01 1.964E-06 3.595E-05 7.044E-03 1.289E-01

AREA-VOLUME-PORE SIZE SUMMARY

SURFACE AREA DATA

Single Point BET..... 2.383E+00 m²/g
BJH Method Cumulative Adsorption Surface Area..... 6.767E+00 m²/g
BJH Method Cumulative Desorption Surface Area..... 2.595E+01 m²/g
DH Method Cumulative Adsorption Surface Area..... 7.498E+00 m²/g
DH Method Cumulative Desorption Surface Area..... 2.940E+01 m²/g
DR Method Micro Pore Area..... 3.823E+00 m²/g

PORE VOLUME DATA

BJH Method Cumulative Adsorption Pore Volume..... 1.645E-02 cc/g
BJH Method Cumulative Desorption Pore Volume..... 2.345E-02 cc/g
DH Method Cumulative Adsorption Pore Volume..... 1.630E-02 cc/g
DH Method Cumulative Desorption Pore Volume..... 2.488E-02 cc/g
DR Method Micro Pore Volume..... 1.362E-03 cc/g
HK Method Cumulative Pore Volume..... 1.756E-02 cc/g
SF Method Cumulative Pore Volume..... 2.016E-03 cc/g

PORE SIZE DATA

BJH Method Adsorption Pore Diameter (Mode)..... 5.782E+01 Å
BJH Method Desorption Pore Diameter (Mode)..... 1.883E+01 Å
DH Method Adsorption Pore Diameter (Mode)..... 5.782E+01 Å
DH Method Desorption Pore Diameter (Mode)..... 1.883E+01 Å
DR Method Micro Pore Width ..... 6.403E+01 Å
DA Method Pore Diameter (Mode)..... 2.680E+01 Å
HK Method Pore Width (Mode)..... 1.933E+01 Å
SF Method Pore Diameter (Mode)..... 3.705E+01 Å

DATA REDUCTION PARAMETERS

Thermal Transpiration : OFF
Last Po Acquired 708.07 mm Hg
Additional Initialization Information Not Recorded.

BJH/DH Moving Average Size : 1
Thickness method : DeBoer

Interaction Constant (K) 2.9600 nm^3 x kJ/mol

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, Adı : CEBECİ, Özge

Uyruğu : T.C.

Doğum tarihi ve yeri : 01.01.1989, Düzce

Medeni hali : Bekar

Telefon : 0 (312) 294 62 45

Faks : 0 (312) 294 62 77

e-mail : ocebeci@kalkinma.gov.tr

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	Gazi Üniversitesi/Kimya Mühendisliği ABD	Devam Ediyor
Lisans	Gazi Üniversitesi/Kimya Mühendisliği Bölümü	2011
Lise	Seydişehir Mahmut Esat A.L.	2007

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2013-devam ediyor	Kalkınma Bakanlığı	Planlama Uzman Yrd.

Yabancı Dil

İngilizce

GAZİ GELECEKTİR...