GAZİ ÜNİVERSİTESİ
Gazi
1926

ATIK SULARDAN TEKSTİL BOYASININ BİYOSORPSİYONLA GİDERİLMESİNİN KESİKLİ SİSTEMDE İNCELENMESİ

Berdan ULAŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

EYLÜL 2015

Berdan ULAŞ tarafından hazırlanan "ATIK SULARDAN TEKSTİL BOYASININ BİYOSORPSİYONLA GİDERİLMİSİNİN KESİKLİ SİSTEMDE İNCELENMESİ" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Mübeccel ERGUN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

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

.....

Başkan: Prof. Dr. Süleyman KARACAN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara Üniversitesi

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

.....

Üye: Prof. Dr. Habibe Canan CABBAR

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

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

.....

Tez Savunma Tarihi: 14/09/2015

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 Bilişim 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.

Berdan ULAŞ

14/09/2015

ATIK SULARDAN TEKSTİL BOYASININ BİYOSORPSİYONLA GİDERİLMESİNİN KESİKLİ SİSTEMDE İNCELENMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Berdan ULAŞ

GAZİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMERİ ENSTİTÜSÜ

Eylül 2015

ÖZET

Sentetik boyarmaddeler, mürekkep, gıda, kozmetik, kâğıt ve tekstil sektörlerinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu endüstrilerin atıkları oldukça renklidir ve bu atıkların su kaynaklarına deşarj edilmesi çevreye zarar vermektedir. Bu çalışmada, ağırlıklı olarak tekstil endüstrisinde kullanılan ve çevre için önemli kirlilik nedeni olan boyar maddelerden Remazol Orange RR'nin, ölü *Saccharomyces cerevisiae* mayası ile biyosorpsiyonu; parametrik incelemeyle (pH, başlangıç boya derişimi, biyosorbent derişimi ve sıcaklık) ve Cevap Yüzey Yöntemi kullanılarak irdelenmiştir. Yapılan parametrik çalışma sonucunda, Remazol Orange RR biyosorpsiyonu için çalışılan aralıklarda % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi açısından en uygun koşullar pH 3, 200 ppm başlangıç boya derişimi, 50^{o}C ortam sıcaklığı ve 1 g/L biyosorbent derişimi olarak belirlenmiştir. Yapılan kinetik çalışmalar *S. cerevisiae* ile Remazol Orange RR biyosorpsiyonunun ikinci derecemsi kinetik modelle iyi bir şekilde uyum sağladığını gösterirken; elde edilen denge verilerinin adsorpsiyon izotermlerine uygulanması sonucunda söz konusu biyosorpsiyon işleminin Langmuir modeliyle uyumlu olduğu vurgulanmıştır. Remazol Orange RR biyosorpsiyonunun termodinamik incelemesi sonucunda entalpi değişimi 35,9 kj/mol, entropi değişimi 88,1 j/mol K, aktivasyon enerjisi 3,36 kj/mol, serbest enerji değişimi (25, 35 ve 45^{o}C için sırasıyla) -10,04; -8,03 ve -8,33 kJ/mol olarak belirlenmiştir. *S. cerevisiae* biyokütlesi ile Remazol Orange RR biyosorpsiyonu için Cevap Yüzey Yöntemi Merkezi Kompozit Tasarım metodu kullanlarak gerçekleştirilen optimizasyon çalışması sonucunda ise çalışılan aralıktaki optimum değerler pH 2,94; başlangıç boya çözeltisi derişimi 230 ppm ve biyosorbent derişimi 2,39 g/L olarak belirlenmiştir. Belirlenen bu optimum değerlerde önerilen model tarafından hesaplanan biyosorbent giderim etkinliği 91,52% ve biyosorpsiyon kapasitesi 74,66 mg/g'dır. Çalışma sonucunda ölü *S. cerevisiae* mayası kullanımıyla Remazol Orange RR boyasının arıtımının başarılı bir şekilde gerçekleştirilebileceği ortaya konmuştur.

Bilim Kodu	:	912.1.023
Anahtar Kelimeler	:	Biyosorpsiyon, *Saccharomyces cerevisiae*, reaktif boya, Remazol Orange RR, Cevap Yüzey Yöntemi
Sayfa Adedi	:	189
Danışman	:	Prof. Dr. Mübeccel ERGUN

INVESTIGATION OF BIOSORPTION OF TEXTILE DYE FROM WASTE WATER IN BATCH SYSTEM

(M. Sc. Thesis)

Berdan ULAŞ

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

September 2015

ABSTRACT

Synthetic dyestuffs are used widely in the inks, food, cosmetics, paper and textile industries. These industries' waste are highly colored and discharging the water source of this waste is damaging to the environment. In this study, Remazol Orange RR which is the one of the dyestuff that mainly used in the textile industry and is a major cause of pollution for the environment biosorption with dead *Saccharomyces cerevisiae* yeast was examined by parametric (pH, initial dye concentration, biosorbent concentration and temperature) and Response Surface Method. The results of parametric studies show that the most favorable conditions in terms of % dye removal and biosorption capacity were determined; pH 3, 200 ppm initial dye concentration, 50^{o}C temperature and 1 g/L biosorbent concentration. The results of kinetic studies show that Remazol Orange RR biosorption with *S. cerevisiae* is good fit to pseudo second order kinetics model. Besides after the implementation of the obtained equilibrium data applying the adsorption isotherm, it is pointed that the biosorption is good fit with Langmuir model.

As a result of thermodynamic investigation of Remazol Orange RR's biosorpsion, enthalpy change, entropy change and activation energy were determined respectively 35,9 kj/mol, 88,1 j/mol K and 3,36 kj/mol. In addition, gibbs free energy change were determined -10,04; -8,03 ve -8,33 kJ/mol for 25, 35 and 45^{0}C rescpectively. As a result of optimization method which implemented using Response Surface Method Central Composite Design for Remazol Orange RR biosorption with S. *cerevisiae* biomass, it is determined that pH 2,94; 230 ppm initial dye solution concentration and 2,39 g/L biosorbent concentration. For this optimum values, biosorbent removal efficiency and biosorption capacity were found respectively 91,52% and 74,66 mg/g by the proposed model. The study results revealed that the removal of Remazol Orange RR dye can be carried out successfully with the use of dead yeast *S. cerevisiae*.

Science Code : 912.1.023

Key Words : Biosorption, *Saccharomyces cerevisiae*, reactive dye, Remazol Orange RR, Response Surface Method

Page Number : 189

Supervisor : Prof. Dr. Mübeccel ERGUN

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans çalışmam boyunca sağladığı bilimsel katkıları, titizliği, sabrı ve anlayışı ile her zaman yanımda olan danışmanım Sayın Prof. Dr. Mübeccel ERGUN'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam boyunca büyük desteğini gördüğüm değerli hocam Sayın Doç. Dr. Ayşe TOSUN'a teşekkür ederim.

Tez çalışmam süresince yardımlarını esirgemeyen arkadaşım Özge CEBECİ'ye teşekkür ederim.

Hiçbir konuda desteklerini esirgemeyen meslektaşlarım ve sevgili arkadaşlarım Yavuz YAĞIZATLI, Gülce AÇIL ve Ceren SEDEF'e çok teşekkür ederim.

Karşılaştığım her sorunda yanımda olan, tez süresi boyunca gerek akademik gerekse de manevi açıdan verdiği destekten dolayı Araş. Gör. Tümay TEMİZ'e çok teşekkür ederim.

Sevgisini her an hissettiğim ve tez çalışmam sürecinde kaybettiğim amcam Cesim ULAŞ'a bugüne kadar yaşattığı tüm güzel duygular için minnettarlığımı belirtir, teşekkür ederim.

Destekleriyle ve sonsuz sabırlarıyla her zaman yanımda olan, maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen babam Kasım ULAŞ'a, annem Fatma ULAŞ'a ve ablam Özlem ULAŞ'a sonsuz teşekkür ederim

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET iv

ABSTRACT v

TEŞEKKÜR vi

İÇİNDEKİLER vii

ÇİZELGELERİN LİSTESİ xii

ŞEKİLLERİN LİSTESİ xiv

SİMGELER VE KISALTMALAR xvii

1. GİRİŞ 1

2. TEMEL BİLGİLER 3

2.1. Atık Sular 3

2.1.1. Tekstil atık suları 3

2.1.2. Tekstil boyası içeren atık suların çevre ve canlılar üzerindeki etkileri 6

2.1.3. Tekstil atık sularının arıtım yöntemleri 7

2.2. Mikrobiyoloji ve Mikroorganizma 17

2.2.1. Mikroorganizmalarda çoğalma 18

2.2.2. Mikroorganizmaların sınıflandırılması 19

2.3. Boya ve Boyarmadde 22

2.3.1. Boyaların sınıflandırılması 23

2.4. Adsorpsiyon 28

2.4.1. Adsorpsiyon türleri 29

2.4.2. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler 30

2.4.3. Adsorbentler 32

2.4.4. Adsorpsiyon izotermleri 32

Sayfa

2.4.5. Adsorpsiyon kinetiği 34

2.4.6. Adsorpsiyon termodinamiği 36

2.5. Biyosorpsiyon 37

2.5.1. Biyosorpsiyonun mekanizması 38

2.5.2. Biyosorpsiyona etki eden faktörler 41

2.5.3. Biyosorpsiyonun uygulama alanları 43

2.5.4. Biyosorpsiyonun avantajları ve dezavantajları 45

2.6. Optimizasyon 46

2.6.1. Cevap Yüzey Yöntemi 46

3. LİTERATÜR ÇALIŞMASI 55

4. DENEYSEL YÖNTEM 75

4.1. Mikroorganizmanın Üretilmesi 75

4.1.1. Eğik agar ortamının hazırlanması ve mikroorganizmanın aşılanması 75

4.1.2. Ön aktifleştirme ortamının hazırlanması 76

4.1.3. Üreme ortamının hazırlanması 77

4.2. Biyosorpsiyon Deneyleri 78

4.2.1. Dalga boyu taraması 78

4.2.2. Kalibrasyon doğrusunun çizilmesi 78

4.2.3. Denge süresinin belirlenmesi 79

4.2.4. Biyosorpsiyonu etkileyen çeşitli parametrelerin incelenmesi 79

4.3. Remazol Orange RR Biyosorpsiyonunun Uygun Olduğu Adsorpsiyon İzoterminin Belirlenmesi 80

4.4. Remazol Orange RR Biyosorpsiyonunun Uygun Olduğu Kinetik Modelin Belirlenmesi 80

Sayfa

4.5. Cevap Yüzey Yöntemi Deney Planı 81

5. DENEYSEL BULGULAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ 83

5.1. Remazol Orange RR Boyasının Dalga Boyu Taraması 83

5.2. Remazol Orange RR İçin Kalibrasyon Eğrisinin Çizilmesi 83

5.3. Remazol Orange RR Boyasının Biyosorpsiyon Denge Süresinin Belirlenmesi 84

5.4. Remazol Orange RR Boyasının *S. cerevisiae* Biyokütlesi İle Gideriminde pH Etkisinin İncelenmesi 85

5.5. Remazol Orange RR Boyasının *S. cerevisiae* Biyokütlesi İle Gideriminde Başlangıç Boya Derişiminin Etkisinin İncelenmesi 87

5.6. Remazol Orange RR Boyasının *S. cerevisiae* Biyokütlesi İle Gideriminde Biyosorbent Derişiminin Etkisinin İncelenmesi 89

5.7. Remazol Orange RR Boyasının *S. cerevisiae* Biyokütlesi İle Gideriminde Sıcaklığın Etkisinin İncelenmesi 91

5.8. Remazol Orange RR Biyosorpsiyon Denge Verilerinin Adsorpsiyon İzotermlerine Uygulanması 93

5.9. Remazol Orange RR Biyosorpsiyonunun Kinetik İncelemesi 99

5.10. Remazol Orange RR Biyosorpsiyonunun Termodinamik İncelemesi 105

5.11. *S. cerevisiae* ile Remazol Orange RR Biyosorpsiyonunun Cevap Yüzey Yöntemi İle İncelenmesi 110

5.11.1. Cevap fonksiyonu olarak % giderim değerinin şeçildiği durum için MKT yönteminin uygulanması 111

5.11.2. Cevap fonksiyonu olarak kapasite değerinin şeçildiği durum için MKT yönteminin uygulanması 123

5.11.3. MKT yöntemi kullanılarak % giderim ve biyosorbent kapasitesi cevap fonksiyonlarının optimizasyonu 129

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 133

KAYNAKLAR 135

EKLER 149

Sayfa

EK-1. Remazol Orange RR boyasının Dyestar satış kataloğunda yer alan özellikleri 150

EK-2. Mikroorganizmanın çoğalması için hazırlanan agar ortamı 151

EK-3. Eğik agar ortamında üreyen *S. cerevisiae* mayası 152

EK-4. *S. cerevisiae* için hazırlanan üreme ortamı 153

EK-5. Üreme ortamında çoğalan mayanın santrifüj edilmesi 154

EK-6. Sterilizasyondan çıkarılan çözeltiye uygulanan süzme işlemi 155

EK-7. Biyosorpsiyon işlemlerinde kullanılmak üzere elde edilen ölü *S. cerevisiae* 156

EK-8. Remazol Orange RR dalga boyu taraması verileri 157

EK-9. Remazol Orange RR için kalibrasyon doğrusunun çizilmesinde kullanılan veriler 158

EK-10. Remazol Orange RR boyasının *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyonunun denge süresi verileri 159

EK-11. Çeşitli pH değerlerinde Remazol Orange RR boyasının *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyonunun % giderim ve kapasite verileri 160

EK-12. Çeşitli başlangıç boya derişimlerinde Remazol Orange RR boyasının *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyonunun % giderim ve kapasite verileri 161

EK-13. Çeşitli biyosorbent derişimlerinde Remazol Orange RR boyasının *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyonunun % giderim ve kapasite verileri 162

EK-14. Remazol Orange RR biyosorpsiyona ortam sıcaklığının etkisinin incelendiği veriler 163

EK-15. Remazol Orange RR biyosorpsiyonu için Langmuir izotermi verileri 164

EK-16. Remazol Orange RR'nin *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyonunda Langmuir model parametreleri 165

EK-17. Remazol Orange RR biyosorpsiyonu için Freundlich izotermi verileri 166

EK-18. Remazol Orange RR biyosorpsiyonu için Freundlich model parametreleri 167

EK-19. Remazol Orange RR biyosorpsiyonu için Temkin izotermi verileri 168

Sayfa

EK-20. Remazol Orange RR biyosorpsiyonu için Temkin model parametreleri 169

EK-21. Remazol Orange RR biyosorpsiyonu için birinci derecemsi kinetik model verileri 170

EK-22. Birinci derecemsi kinetik model parametreleri 171

EK-23. Remazol Orange RR biyosorpsiyonu için ikinci derecemsi kinetik model verileri 172

EK-24. İkinci derecemsi kinetik model parametreleri 173

EK-25. Remazol Orange RR biyosorpsiyonu için partikül içi difüzyon modeli verileri 174

EK-26. Partikül içi difüzyon kinetik modeli parametreleri 175

EK-27. Remazol Orange RR biyosorpsiyonu için sıvı film difüzyon modeli verileri 176

EK-28. Sıvı film difüzyon kinetik modeli parametreleri 177

EK-29. Remazol Orange RR biyosorpsiyonu için termodinamik parametrelerin hesaplandığı veriler 178

EK-30. F Dağılım Tablosu (α=0,05) 179

EK-31. Biyosorbent kapasitesi için artık değer normal olasılık grafiği 180

EK-32. Biyosorbent kapasitesi için teorik olarak hesaplanan değerlere karşı gözlenen değerlerin dağılımı grafiği 181

EK-33. Artık değerlere karşı tahmini biyosorbent kapasitesi değerlerinin dağılımı grafiği 182

EK-34. Outlier T değerlerine karşı tahmini biyosorbent kapasitesi değerlerinin dağılımı grafiği 183

EK-35. Remazol Orange RR biyosorpsiyonu işleminde biyosorbent kapasitesi için Box-Cox grafiği 184

EK-36. Üç faktörlü MKT modelinde biyosorbent kapasitesi üzerinde doğrusal etkisi bulunan parametrelerin tek faktör grafikleri 185

EK-37. Biyosorbent kapasitesi için üç boyutlu cevap yüzey grafikleri 187

ÖZGEÇMİŞ 189

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge **Sayfa**

Çizelge 2.1. Boyama atık sularının karakteristikleri 5

Çizelge 2.2. Boyama prosesinde kullanılan kimyasal maddeler 6

Çizelge 2.3. Biyosorpsiyon ve biyobiriktirme işlemlerinin karşılaştırılması 17

Çizelge 2.4. Amerika'daki biyosorpsiyon pilot tesisleri 44

Çizelge 2.5. Üç değişken için MKT deney matriksi 48

Çizelge 2.6. Genel varyans analizi tablosu 50

Çizelge 2.7. Varyans Analizi Tablosu 52

Çizelge 4.1. Remazol Orange RR biyosorpsiyonu için MKT deney programı 81

Çizelge 5.1. Çeşitli sıcaklıklarda Remazol Orange RR biyosorpsiyonu için Langmuir modeli ile hesaplanan ($q_{e,hes}$) ve deneysel ($q_{e,den}$) biyosorpsiyon kapasitesi değerleri 94

Çizelge 5.2. Çeşitli sıcaklıklarda Remazol Orange RR biyosorpsiyonu için Freundlich modeli ile hesaplanan ($q_{e,hes}$) ve deneysel ($q_{e,den}$) biyosorpsiyon kapasitesi değerleri 95

Çizelge 5.3. Çeşitli sıcaklıklarda Remazol Orange RR biyosorpsiyonu için Temkin modeli ile hesaplanan ($q_{e,hes}$) ve deneysel ($q_{e,den}$) biyosorpsiyon kapasitesi değerleri 97

Çizelge 5.4. Çeşitli sıcaklıklardaki denge modellerinin korelasyon katsayısı 97

Çizelge 5.5. Çeşitli sıcaklıklardaki denge modelleri için ortalama hataların karesi yöntemiyle hata hesabı 97

Çizelge 5.6. İncelenen kinetik modeller için R^2 ve MSE değerleri 103

Çizelge 5.7. *S. cerevisiae* ile Remazol Orange RR biyosorpsiyonu için bulunan termodinamik parametreler 106

Çizelge 5.8. Remazol Orange RR biyosorpsiyonunun optimizasyonu için MKT deneyi verileri 111

Çizelge **Sayfa**

Çizelge 5.9. Remazol Orange RR biyosorpsiyonunun optimizasyonu için MKT ANOVA sonuçları 112

Çizelge 5.10. Remazol Orange RR % giderimi için oluşturulan modelin tanımlayıcı istatistiksel değerleri 117

Çizelge 5.11. Biyosorbent kapasitesi optimizasyonu için varyans analizi sonuçları 123

Çizelge 5.12. Biyosorbent kapasitesi için oluşturulan modelin tanımlayıcı istatistikleri 126

Çizelge 5.13. Optimizasyon için bağımsız parametrelerin ve cevap değerlerinin aralıkları 130

Çizelge 5.14. Design Expert 9 tarafından hesaplanan optimizasyon sonuçları 131

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil **Sayfa**

Şekil 2.1. Mikroorganizmalarda çoğalma yolları 18

Şekil 2.2. Protistlerin ailesine ait mikroorganizmaların sınıflandırılması 19

Şekil 2.3. Reaktif boyarmaddenin genel şematik yapısı 27

Şekil 2.4. Hücre metabolizmasına göre biyosorpsiyon mekanizmasının sınıflandırılması 39

Şekil 2.5. Metal uzaklaştırılan bölgeye göre biyosorpsiyon mekanizmasının sınıflandırılması 39

Şekil 5.1. Remazol Orange RR boyasının 300-700 nm arasındaki dalga boyu taraması 83

Şekil 5.2. Remazol Orange RR için kalibrasyon doğrusu 84

Şekil 5.3. Remazol Orange RR çözeltisi biyosorpsiyonu için zamana bağlı olarak derişim değişimi ($T=25^0C$; C_0=100 ppm; C_b=2 g/L; Karıştırma hızı=140 rpm) 85

Şekil 5.4. Farklı pH değerlerinde *S.cerevisiae* ile biyosorplanan Remazol Orange RR boyar maddesinin % giderim ve kapasite değerleri ($T=25°C$; C_b=1 g/L; C_0=50 ppm; Karıştırma hızı =140 rpm) 86

Şekil 5.5. Farklı başlangıç boya derişimlerinde *S.cerevisiae* ile biyosorplanan Remazol Orange RR boyar maddesinin % giderim ve kapasite değerleri ($T=25°C$; C_b=1 g/L; pH=3; Karıştırma hızı=140 rpm) 88

Şekil 5.6. Farklı başlangıç biyosorbent derişimlerinde *S.cerevisiae* ile biyosorplanan Remazol Orange RR boyar maddesinin % giderim ve kapasite değerleri ($T=25°C$; C_0=200 ppm; pH=3; Karıştırma hızı=140 rpm) 89

Şekil 5.7. Farklı sıcaklıklarda *S.cerevisiae* ile biyosorplanan Remazol Orange RR boyar maddesinin % giderim ve kapasite değerleri (C_0=200 ppm; pH=3; C_b=1 g/L; Karıştırma hızı=140 rpm) 92

Şekil 5.8. Remazol Orange RR biyosorpsiyonunun çeşitli sıcaklıklardaki (25, 35, 45 ve 50^oC) Langmuir izotermleri 94

Şekil **Sayfa**

Şekil 5.9. Remazol Orange RR biyosorpsiyonunun çeşitli sıcaklıklardaki (25, 35, 45 ve 50^{o}C) Freundlich izotermleri 95

Şekil 5.10. Remazol Orange RR biyosorpsiyonunun çeşitli sıcaklıklardaki (25, 35, 45 ve 50^{o}C) Temkin izotermleri 96

Şekil 5.11. Remazol Orange RR biyosorpsiyonu için farklı sıcaklıklardaki (25, 35, 45 ve 50^{o}C) birinci derecemsi kinetik modeller 100

Şekil 5.12. Remazol Orange RR biyosorpsiyonu için farklı sıcaklıklardaki (25, 35, 45 ve 50^{o}C) ikinci derecemsi kinetik modeller 100

Şekil 5.13. Remazol Orange RR biyosorpsiyonu için farklı sıcaklıklardaki (25, 35, 45 ve 50^{o}C) partikül içi difüzyon modelleri 101

Şekil 5.14. Remazol Orange RR biyosorpsiyonu için farklı sıcaklıklardaki (25, 35, 45 ve 50^{o}C) sıvı film difüzyon modelleri 102

Şekil 5.15. Remazol Orange RR boyası için (1/T) değerlerine karşı Langmuir modelinden elde edilen b sabitleri kullanılarak çizilen grafik 106

Şekil 5.16. Remazol Orange RR biyosorpsiyonu için ikinci derecemsi kinetik modelden elde edilen k_2 sabitleri kullanılarak çizilen aktivasyon enerjisi grafiği 109

Şekil 5.17. % Boya giderimi için artık değer normal olasılık grafiği 114

Şekil 5.18. Teorik olarak hesaplanan değerlere karşı gözlenen değerlerin dağılımı 114

Şekil 5.19. Artık değerlere karşı tahmini % giderim değerlerinin dağılımı..... 115

Şekil 5.20. Outlier T değerlerine karşı tahmini % giderim değerlerinin dağılımı 115

Şekil 5.21. Remazol Orange RR biyosorpsiyonu işleminde % giderim için Box-Cox grafiği 116

Şekil 5.22. Üç faktörlü MKT modelinde % giderim üzerinde doğrusal etkisi bulunan pH parametresinin tek faktör grafiği 118

Şekil 5.23. Üç faktörlü MKT modelinde % giderim üzerinde doğrusal etkisi bulunan başlangıç boya derişimi parametresinin tek faktör grafiği 119

Şekil 5.24. Üç faktörlü MKT modelinde % giderim üzerinde doğrusal etkisi bulunan biyosorbent derişimi parametresinin tek faktör grafiği 119

Şekil **Sayfa**

Şekil 5.25. pH ve başlangıç boya derişiminin Remazol Orange RR % giderimine etkisini gösteren üç boyutlu grafik 120

Şekil 5.26. pH ve biyosorbent derişiminin Remazol Orange RR % giderimine etkisini gösteren üç boyutlu grafik 121

Şekil 5.27. Biyosorbent derişimi ve başlangıç boya derişiminin Remazol Orange RR % giderimine etkisini gösteren üç boyutlu grafik 122

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklamalar
A_T	Temkin izotermi denge bağlanma sabiti (L/g)
B	Isı sorpsiyonuyla ilgili bir sabit, J/mol
b	Langmuir izotermi sabiti, L/mg
b_T	Temkin izoterm sabiti
C	Adsorbent ile adsorbat arasında oluşan tabakanın kalınlığı hakkında bilgi veren bir sabit
C_e	Denge anında çözeltide kalan adsorbat miktarı mg/L
CV	Değişim katsayısı
E_a	Aktivasyon enerjisi, kJ/mol
h_{ii}	Hat matrisinin köşegen elemanları
k_0	Sıcaklıktan bağımsız bir faktör, g/(mg.dk)
k_1	Birinci derecemsi kinetik model hız sabiti, 1/dk
k_2	İkinci derecemsi kinetik model hız sabiti, g/mg.dk
k_i	Partikül içi difüzyon hız sabiti, mg/g. dk^2
k_{ad}	Adsorpsiyon hız sabiti, g/(mg.dk)
K	Kitlelerin sayısı
K_f	Freundlich izotermi sabiti
n	Adsorpsiyon kuvveti
n	Gözlemlerin tümünün sayısı
n_i	i. örneklemdeki gözlemlerin sayısı
q	Herhangi bir anda gram adsorbent başına adsorplanan madde miktarı, mg/g
q_e	Dengedeki birim adsorbent başına adsorplanan adsorbat miktarı, mg/g
p	Model parametrelerinin ve herhangi blok katsayılarının sayısı

Simgeler	Açıklamalar
q_s	Yüzeyde tam bir tek tabaka oluşturmak için adsorbentin birim ağırlığında adsorplanan maksimum madde miktarı, mg/g
R	İdeal gaz sabiti
R^2	Regresyon katsayısı
R^2_{adj}	Düzeltilmiş regresyon katsayısı
t	Temas süresi, dk
x_{ij}	i. örneklemdeki j. gözlem
x_i	i. örneklemdeki gözlemsel değerlerin toplamı
$\bar{x}_i$	i. örneklemdeki gözlemlerin ortalaması
x	Tüm gözlem değerlerinin toplamı
$\bar{x}$	Gözlemlerin tümünün ortalaması
ΔG	Serbest enerji değişimi, kj/kg
ΔH	Entalpi değişimi, kj/kg
ΔS	Entropi değişimi, kj/kg.K
σ^2	Artıkların ortalama karesi
μ_i	i. kitlenin (bilinmeyen) ortalaması

Kısaltmalar	Açıklamalar
ADMI	Amerikan boya imalatçıları enstitüsü renk birimi
ANOVA	Varyans analizi
BOİ	Biyolojik oksijen ihtiyacı
TOK	Toplam organik karbon
AKM	Askıda katı madde
ÇKM	Çözünmüş katı madde
COD	Kimyasal oksijen ihtiyacı
BOD	Biyokimyasal oksijen ihtiyacı
MKT	Merkezi Kompozit Tasarım
CYY	Cevap Yüzey Yöntemi
GKT	Genel kareler toplamı

Kısaltmalar	Açıklamalar
GAKT	Gruplar arası kareler toplamı
GİKT	Gruplar içi kareler toplamı
KOİ	Kimyasal oksijen ihtiyacı
SS_{PE}	Saf hatanın kareler toplamı
SS_{LOF}	Uyum yokluğundan kaynaklanan kareler toplamı
SS_{E}	Artık kareler toplamı

1. GİRİŞ

Sentetik boyar maddeler, kozmetikten tekstil sektörüne kadar çok geniş bir skalada yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Sentetik boyar maddelerin kullanıldığı endüstrilerin atıkları oldukça renklidir ve bu atıkların alıcı kaynaklara deşarj edilmesi çevreye zarar vermektedir. Ayrıca bu atıklar ışık geçirgenliğini azalttığından su altı yaşamdaki fotosentetik aktiviteleri önemli ölçüde etkileyebilmektedir. Bunun yanı sıra bu tür atıkların içinde bulunan metal ve klor içeren maddeler bazı su altı canlıları için toksik etki gösterebilmektedir [1]. Endüstriyel ölçekte yaklaşık 10000 farklı renkte boyanın üretildiği tahmin edilmektedir. Bunların 20%'si tekstil endüstrisinde kullanılırken, bu miktarın 15%'i üretim veya uygulama aşamasında çevreye salınmaktadır [2]. Renk giderim çalışmalarının son yıllarda büyük dikkat çekmesinin tek nedeni alıcı ortama verilen boyaların toksik özellik göstermesi değildir. Aynı zamanda bunların görünümü de olumsuz şekilde etkilemesi bu konuda yapılan çalışmaların yoğunlaşmasına neden olmaktadır [1].

Reaktif boyalar, azo bazlı kromoforun değişik tipdeki reaktif gruplarla birleşmesi sonucu oluşmakta ve tekstil liflere bağlanmasıyla diğer boya sınıflarından ayrılmaktadır. Reaktif boyalar tekstil endüstrisinde çok geniş bir kullanım alanına sahip olmaktadır. Türkiye'de reaktif boyarmadde tüketimi yılda yaklaşık 5700 ton olarak bildirilmekte ve geleneksel arıtım sistemlerinden çok fazla etkilenmeden geçebildikleri için giderimlerinde güçlükler yaşanmaktadır [1, 3]. Reaktif boyaların yüksek derecedeki yaygın kullanımı göz önünde bulundurulduğunda, bu boyaların alıcı su kaynaklarından gideriminin çevre açısından çok önemli olduğu görülmektedir.

Boya içerikli suların arıtımı için fiziksel, kimyasal ve biyolojik yaklaşımları içeren birçok teknik önerilmiştir veya uygulanmıştır [4]. Fakat aktif çamur prosesi gibi çoğu atık su arıtım yönteminin, genellikle boyaların kimyasallara dayanıklı olması ve biyo-parçalanabilir olmaması sebeplerinden dolayı boya gideriminde etkisiz olduğu rapor edilmiştir [5]. Buna ilaveten, bazı fiziksel ve kimyasal metotlar yüksek çalışma maliyeti, toksik kimyasalların aşırı kullanılması ve katı uygulama koşulları gibi dezavantajlara sahip olmaları nedeniyle sınırlı kullanım alanına sahip olabilmektedir [6, 7].

Adsorpsiyon prosesi, fiziksel, kimyasal ve biyolojik birçok doğal işlemde önem taşımaktadır. Atık sulardaki organik ve kimyasal kirleticilerin uygun bir katı yüzey

üzerinde tutularak giderilmesi işleminde de sıklıkla adsorpsiyon prosesinden faydalanılmaktadır. Son yıllarda adsorpsiyon prosesi kullanılarak yapılana atık su arıtımı çalışmalarında araştırmalar daha ucuz sorbentlerin araştırılmasına odaklanmış durumdadır. Bu kapsamda biyolojik materyaller kullanılarak atık suların arıtılması işlemi konusunda yoğun olarak çalışmalar yürütülmekte ve bu işlem biyosorpsiyon olarak adlandırılmaktadır [3, 8]. Günümüzde yapılan araştırmalar, biyosorpsiyon prosesinin en umut verici teknolojiler arasında olduğunu göstermekte ve farklı türlerdeki biyosorbent maddelerle yapılan boya giderimi çalışmaları oldukça dikkat çekmektedir. Biyolojik yöntemlerle gerçekleştirilen atık su arıtımı işleminin diğer fiziksel ve kimyasal yöntemlere kıyasla daha ekonomik ve çevre dostu olduğu belirtilmektedir. Farklı mikroorganizmalar (bakteri, maya, mantar ve algler gibi) farklı türdeki boyaları giderebilme özelliği gösterdiğinden mikrobiyal renksizleştirme yöntemleri çoğunlukla tekstil endüstrisi atıklarının arıtımında kullanılır [9, 10, 11].

Mevcut tez çalışması kapsamında tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan reaktif boyar maddelerden Remazol Orange RR'nin, *S. cerevisiae* mayası ile biyosorpsiyonu kesikli sistemde incelenmiştir. Remazol Orange RR'nin *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyon işlemine etki eden faktörler parametrik olarak incelenmiştir. Ayrıca araştırılan biyosorpsiyon işlemi için modelleme çalışmaları Cevap Yüzey Yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın parametrik inceleme bölümünde pH, başlangıç boya derişimi, biyosorbent derişimi ve sıcaklık parametreleri incelenmiştir. Cevap Yüzey Yöntemi kullanılarak yapılan modelleme bölümünde ise pH, başlangıç boya derişimi ve biyosorbent derişimi bağımsız değişkenler olarak belirlenmiştir. Söz konusu biyosorpsiyon işleminin kinetik modellemesi yapılarak kinetik sabitleri belirlenmiştir. Bunun yanı sıra Remazol Orange RR biyosorpsiyonunun denge verileri Langmuir, Freundlich ve Temkin modellerine uygulanarak elde edilen verilerin bu modellerle olan uyumluluğu incelenmiş ve gerçekleştirilen biyosorpsiyon işlemini en uygun şekilde tanımlayan model tespit edilmiştir. Çalışmanın son bölümünde söz konusu biyosorpsiyon işlemine ait termodinamik değerler belirlenmiştir. Bu kapsamda; entalpi değişimi, entropi değişimi, serbest enerji değişimi ve aktivasyon enerjisi değerleri hesaplanmıştır.

2. TEMEL BİLGİLER

2.1. Atık Sular

Su kirliliği, su kaynağının kimyasal, fiziksel, bakteriyolojik, radyoaktif ve ekolojik özelliklerinin olumsuz yönde değişmesi şeklinde gözlenen ve doğrudan veya dolaylı yollarla biyolojik kaynaklarda, insan sağlığında, balıkçılıkta, su kalitesinde ve suyun diğer amaçlarla kullanılmasında engelleyici bozunmalar yaratacak madde veya enerji atıklarının boşaltılmasını ifade etmektedir [12].

Atık suları oluşturan kaynaklar aşağıdaki örneklerden oluşabilir;

Evsel atık sular: Evlerden, ticari işletmelerden, kurumlardan ve benzer binalardan boşaltılan atık su.

Endüstriyel atık sular: Öncelikle endüstriyel atıkları içeren atık sular.

Süzüntü/Akıntı: Su direkt veya indirekt bir yolla kanalizasyona girmektedir. Süzüntü, yüzey sularının; sızıntı yerleri, çatlaklar, kırıklar veya kanalizasyon borularının porlu duvarlarından kanalizasyon sistemine girmesidir. Akıntı ise yağmur veya kar sularının çatılardan yerlere, buradan mazgallara akarak veya caddelerdeki üstü yuvarlak kapaklı yeraltındaki kablo sistemlerinin tamiri için ayrılmış delikler vasıtasıyla kanalizasyon, sistemine ulaşmasıdır.

Yağmur suları: Yağmur yağmasıyla veya karların erimesiyle oluşan sulardır [12].

2.1.1. Tekstil atık suları

Tekstil sektörü, çok sayıda alt sektörden oluşan heterojen bir yapıya sahiptir. Endüstride sentetik elyaf üretimi; doğal ve sentetik elyaf hazırlama ile iplik üretimi; kumaş dokuma ve örme, dokusuz yüzeyli kumaş üretimi ve halı imalatı süreçlerini içermektedir. Tekstil endüstrisinde imalat süreçlerinde terbiye, boyama, baskı ve apreleme işlemleri gibi yaş (ıslak) prosesler ile dokuma, örme, eğirme, kurutma ve sabitleme işlemleri gibi kuru proseslerden yararlanılmaktadır [13].

Tekstil ürünleri imalatındaki artışa paralel olarak tekstil endüstrisi atık su miktarları da hızla artmakta ve dünyadaki endüstriyel kaynaklı kirlenmede önemli bir paya sahip olmaktadır. Tekstil endüstrisinde oluşan atık sular miktar ve bileşim yönünden oldukça fazla değişkenlik göstermektedir. Bu durum her geçen gün yenilenen işletme prosesleri ve uygulanan teknolojilerdeki farklılıkların oluşan atık suların bileşimine olan yansıması ile ilişkilendirilmektedir [13].

Tekstil atık sularının bileşimi; uygulanan işletme koşullarına, ıslak ve kuru proses basamaklarında kullanılan farklı organik kökenli bileşiklere, boyamada ve diğer işlemlerde kullanılan organik ve inorganik formdaki kimyasalların çeşitliliğine bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Genel olarak tekstil atık sularında; kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), pH, biyolojik oksijen ihtiyacı ($BOİ_5$), renk ve tuzluluk gibi birçok kirlilik parametresine ait yüksek değerler saptanmakta ve endüstride kullanılan farklı teknolojiler paralelinde uygulanan her işlem açığa çıkan atık suların standart bir arıtma yöntemi ile arıtılmasını olanaksız hale getirmektedir [13].

Boyama prosesi

Tekstil endüstrisinde dokumaya renk vermek için genellikle katran veya petrol bazlı ara ürünlerden elde edilen sentetik boyalar kullanılmaktadır. Dünyada 100 000'nin üzerinde ticari boya türü bulunmakta olup, her yıl 10^9 kg'ın üzerinde boyar madde üretildiği rapor edilmektedir [14].

Tekstil endüstrisi atık sularında karşılaşılan en büyük problem, atık suların yüksek miktarlarda kolay bozunmayan özellikte kimyasal ve boyar madde içermesi olarak tanımlanmaktadır. Boyama işlemi, liflere renk verme prosesi olarak açıklanmaktadır [15].

Yalnızca boya banyosunda değil, boyama sonrasında da yüksek miktarlarda su tüketimi gerçekleşmektedir. Boyama işleminde lif üzerine boyanın tutunmasını artırmak amacıyla metaller, tuzlar, formaldehit, sülfit, sülfür ve yüzey aktif maddeler gibi atık suda temel kirlilik yaratan kimyasallar suya eklenebilmektedir. Boyama prosesi sonrasında genellikle yüksek renk ve düşük organik madde içeriğine sahip atık sular oluşmaktadır. Boyama işlemi sonrası atık suyun karakteristiği Çizelge 2.1'de gösterilmiştir [15].

Çizelge 2.1. Boyama atık sularının karakteristikleri [15]

Boya türü	Elyaf çeşidi	Renk (ADMI)	BOİ (mg/L)	TOK (mg/L)	AKM (mg/L)	ÇKM (mg/L)	pH
Asit	Poliamid	4000	240	315	14	2028	5.1
1:2 Metal Kompleks	Poliamid	370	570	400	5	3945	6,8
Bazik	Akrilik	5600	210	255	13	1469	4,5
Direkt	Viskoz	12500	15	140	26	2669	6,6
Reaktif, kesikli	Pamuklu	3890	0	150	32	12500	11,2
Reaktif, sürekli	Pamuklu	1390	102	230	9	691	9,1
Vat	Pamuklu	1910	294	265	41	3945	11,8
Dispers	Polyester	1245	198	360	76	1700	10,2

Kullanılan bazı kimyasal maddeler ve boyar maddelerin biyolojik olarak parçalanabilirliği düşük olduğundan, bileşiminde bu maddeleri bulunduran atık suların biyolojik olarak arıtılabilirliği zor olmaktadır [13]. Boyama prosesinde sıklıkla kullanılan kimyasal maddeler ve fonksiyonları Çizelge 2.2'de detaylı bir şekilde verilmiştir. Çizelge 2.2'den, boya prosesinde kullanılan kimyasallar; tuzlar, asitler, bazlar, tamponlar, kompleks yapıcılar, dispers edici/düzgünleştirici ve yüzey aktif maddeler, okside edici maddeler, indirgeyici maddeler ve taşıyıcılar olarak sınıfladırıldığı görülmektedir.

Çizelge 2.2. Boyama prosesinde kullanılan bazı kimyasal maddeler [15]

Kimyasal Madde	Bileşim	Fonksiyon
Tuzlar	Sodyum klorür Sodyum sülfat Sodyum nitrat	Elyafın zeta potansiyelini nötralize edici
Asitler	Asetik asit Sülfürik asit	pH kontrolü
Bazlar	Sodyum hidroksit Sodyum karbonat	pH kontrolü
Tamponlar	Fosfat	pH kontrolü
Kompleks Yapıcılar	Etilen diamin tetra asetikasit (EDTA)	Kompleks yapma, yavaşlatıcı
Dispers edici/düzgünleştirici ve yüzey aktif maddeler	Anyonik, katyonik ve non-iyonik	Boyaları dağıtma, boya uygulamasını düzene sokma
Okside Edici Maddeler	Hidrojen peroksit Sodyum nitrit	Boyaları çözünemez yapma
İndirgeyici Maddeler	Sodyum hidrosülfit Sodyum sülfit	Boyaları çözünebilir yapma, reaksiyona girmemiş boyanın uzaklaştırılması
Taşıyıcılar	Fenil fenoller Klorlu benzenler	Adsorpsiyonun artırılması

2.1.2. Tekstil boyası içeren atık suların çevre ve canlılar üzerindeki etkileri

Pek çok endüstri tarafından kontrol altında alınmayan ve uygunsuz koşullarda deşarj edilen atık sular çok önemli çevresel problemlere sebep olmaktadır. Kirliliğin kontrolünün insanlığın geleceği açısından çok önemli bir faktör olduğu kaçınılmaz bir gerçektir. Buna göre, boyaların insan sağlığı üzerindeki etkilerinin gastrointestinal rahatsızlıklardan kansere kadar geniş bir aralıkta değişebildiği rapor edilmektedir. Yüksek oranda atık su üreten endüstrilerin atık sularının herhangi bir işlem uygulanmadan çevreye bırakılması, doğal su kaynakları ve çevredeki toprakları olumsuz bir şekilde etkilemektedir. Atıklardaki

yüksek değerlerdeki KOİ ve $BOİ_5$ ile yüksek miktarlardaki partikül madde, yağ ve gres varlığı çözünmüş oksijeni azaltmakta ve bu durum su altı ekolojik yaşamını olumsuz bir şekilde etkilemektedir. Suda bulunan çok az miktarlardaki boya (10-50 mg/L) bile suyun geçirgenliğini, sudaki gaz çözünürlüğünü ve suyun estetik görünümünü önemli derecede etkilemektedir [16]. Bunlara ek olarak, bu durum azalan ışık penetrasyonuna neden olduğu için fotokimyasal aktiviteleri de etkileyebilmektedir [17]. Boyar maddelerin ve bunların yan ürünlerinin doğa üzerinde toksik etkiye sahip olması ve insanlar üzerinde mutajenik ve kanserojenik etki göstermesi arıtılmalarını zorunlu hale getirmektedir [18, 19, 20].

Tekstil proses atık suları oldukça renkli olup genellikle 10-20 mg/L konsantrasyon aralığında boyar madde içermektedirler. Herhangi bir arıtım uygulanmadan alıcı ortama direkt deşarj edildiklerinde ise önemli problemlere neden olabilmektedirler. Bu problemlerden en önemlileri, boyaların toksik etki göstermeleri ve doğada biyoakümülasyona neden olmaları olarak tanımlanabilmektedir. Boyar maddeler kimyasal ve fotolitik olarak stabil özellik gösterdiklerinden, doğal çevrede inatçı ve kalıcıdırlar. Tüm bu sebeplerden göz önünde bulundurulduğunda, arıtılmadan çevreye deşarj edilen atık sular ekotoksik risk oluşturmakta ve estetik problemlere neden olmaktadır [13, 21, 22].

Boyar maddelerin canlılar üzerindeki toksik etkilerinin araştırıldığı çalışmalarda toksik etki, suda yaşayan canlılardan (balık, alg, bakteri vb.) insanlara kadar uzanan geniş çaplı bir yelpazede incelenmiş ve boyar maddelerin akut toksisitelerinin genellikle düşük olduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte insanlarda ise boyar maddelere karşı akut hassasiyet reaksiyonlarına sıklıkla rastlanılmaktadır. Özellikle bazı dispers boyar maddelerin egzama gibi alerjik reaksiyonlara neden olduğu bilinmektedir [13].

Tekstil fabrikaları atıklarının birikerek artan oranda krom ihtiva ettikleri ve krom iyonunun besin zincirine girme olasılığının çok yüksek olduğu belirtilmektedir. Bileşiminde çeşitli boyalar ve kimyasallar bulunduran koyu bir renge sahip olmakta ve boşaltıldığı su kaynağının rengini de bulanıklaştırmaktadır. Bu durum su altı canlıların fotosentez yapmasını engellemekte ve doğal yaşamda büyük değişikliklere neden olmaktadır [23, 24].

2.1.3. Tekstil atık sularının arıtım yöntemleri

Tekstil atık sularından rengin gideriminde fizikokimyasal ve biyolojik bir çok farklı proses kullanılmaktadır. Bu prosesler genel olarak incelendiğinde, biyolojik yöntemlerin fiziksel

ve kimyasal yöntemlere kıyasla daha ekonomik ve çevre dostu olması bakımından daha avantajlı olduğu söylenebilir. Ancak, yapılan çalışmalarda bu renk giderim proseslerinden sadece tek birinin kullanılmasının çoğu kez yeterli olmadığı, birçok yöntemin bir arada kullanımının teknik ve ekonomik olarak daha uygun olduğu görülmüştür [13].

Kimyasal Yöntemler

Tekstil atık sularının kimyasal yöntemlerle arıtılması uzun yıllardan beri en çok rağbet gören yöntem olarak bilinmektedir. Bu durumun en büyük nedeni ise atık su kalitesinde meydana gelen değişikliklerin kullanılan kimyasalda veya uygulanan dozda yapılan değişikliklerle kolayca tolere edilebilmesi olarak açıklanmaktadır [25]. Tekstil endüstrisi atık sularının arıtımında en yaygın kullanılan kimyasal yöntemler; oksidasyon yöntemleri, kimyasal çöktürme, flokülasyon yöntemi ve cucurbituril ile arıtım olarak sıralanabilmektedir [15].

Oksidasyon

Oksidasyon, kimyasal yöntemler arasında en yaygın kullanılan renk giderme yöntemlerinden biri olarak bilinmektedir. Basit bir uygulama yöntemine sahip olması sıklıkla tercih edilmesinin başlıca nedenlerindendir. Kimyasal oksidasyon sonucunda boya molekülündeki aromatik halka kırılmakta ve bu sayede atık sudaki boyar madde giderilmektedir [15].

H_2O_2-Fe(II) tuzları (Fenton ayıracı)

Fenton ayıracı (Fe(II) tuzlarıyla aktive edilmiş hidrojen peroksit); biyolojik arıtmanın mümkün olmadığı toksik atık suların oksidasyon yoluyla arıtılmasında kullanılmaktadır. Fenton ayıracı ile yapılan arıtım, ön oksidasyon ve koagülasyon olmak üzere iki temel adımda gerçekleşmektedir. Renk ile KOİ gideriminin büyük bir kısmı ön oksidasyon basamağında gerçekleşmektedir [15].

Atık suların fenton ayıracı ile arıtılmasında renk yok edildiği gibi adsorbe olabilir organohalidler de giderilebilmektedir. Ayrıca, metal-kompleks türündeki boyalardan kaynaklanan ağır metaller demir oksitler ile birlikte nötralizasyon basamağında

çöktürülebilmektedir. Fenton ayıracı ile arıtma bu özelliği sayesinde H_2O_2 kullanılan yöntemlere göre daha avantajlı konumda bulunmaktadır [26].

COD, renk ve toksisite giderimi gibi avantajlarının yanında prosesin bazı dezavantajları da bulunmaktadır. Örneğin yöntem floklaşma işlemini de içerdiğinden atık sudaki kirleticiler çamura transfer olmakta ve çamur problemi ortaya çıkmaktadır [27].

Ozon uygulaması

Ozon uygulamalarının 70'li yılların başında başladığı belirtilmektedir. Ozonlama ile dikkate değer boyutlarda renk giderimi sağlanabilmektedir. Ozonlama sonucu elde edilen renk giderimi oranı ise boyanın cinsine göre farklılık göstermektedir [15, 28].

Ozonlama yönteminde boya banyosu çıkış sularının ozonlandıktan sonra tekrar kullanılabilmesi tesis için kimyasal madde ve su tasarrufu sağlamakta bu sayede atık su arıtma tesisinin yükü azalmaktadır [29]. Yüksek kararsızlığı sayesinde oldukça iyi bir yükseltgen olan ozon, aynı zamanda tekstil yaş proseslerinden kaynaklanan atık sulardaki yüzey aktif maddeler ve taşıyıcılar gibi diğer kirleticilerin giderilmesine de yardımcı olmaktadır. Ozonla oksidasyon yönteminin klorlu hidrokarbonların, fenollerin, pestisitlerin ve aromatik hidrokarbonların parçalanmasında da oldukça etkili olduğu belirtilmektedir. Boya içeren atık sulara uygulanan dozaj, toplam renge bağlılık göstermekte ve giderilecek COD, kalıntı ya da çamur oluşumuna veya toksik ara ürünlerin oluşumuna neden olmamaktadır. Boya içeren atık suların ozonlanmasında hız sınırlayıcı basamağın ozonun gaz fazından atık suya olan kütle transferi olduğu vurgulanmaktadır. Ozonun gaz fazında uygulanabilir olması ve dolayısıyla diğer bazı yöntemlerin aksine atık çamur oluşturmaması yöntemin avantajları arasında sıralanabilmektedir. Boyalardaki kromofor grupları genellikle konjuge çift bağlı organik bileşikler olarak bilinmektedir. Bu bağlar kırılarak daha küçük moleküller oluşturabilmekte ve renkte azalmaya neden olabilmektedir. Oluşan bu küçük moleküller ise atık suyun kanserojenik ya da toksik özelliklerini arttırabilmektedir. Bu durumun önlenmesinde ise yine ozonlama ilave bir arıtım metodu olarak da uygulanabilmektedir [15]. Ozonun yaklaşık olarak yirmi dakika gibi bir yarılanma ömrüne sahip olması ozonlama yönteminin en büyük dezavantajı olarak görülmektedir. Bu durum ozonlamanın sürekli yapılması gerekliliğini ortaya koymakta ve yüksek maliyet getirmektedir. Ozonun bozunma hızının alkali şartlarda hız kazanması göz

önünde bulundurulması gereken bir diğer faktör olup atık suyun pH değerinin dikkatli bir şekilde takip edilmesini zorunlu kılmaktadır [30].

Fotokimyasal yöntem

Fotokimyasal yöntemde boya molekülleri, hidrojen peroksit varlığında UV ile karbondioksit ve suya dönüştürülmektedir. Parçalanma yüksek derişimlerdeki hidroksil radikallerinin oluşmasıyla sonuçlanmaktadır. UV ışığı hidrojen peroksiti aktive ederek iki hidroksil radikaline parçalanmasını sağlamaktadır [15]. Gerçekleşen reaksiyon aşağıdaki eşitlik ile özetlenebilmektedir:

$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2OH^-$

Bu sayede organik maddenin kimyasal oksidasyonu gerçekleşmektedir. Fotokimyasal yöntemlerde UV radyasyonu genellikle civa ark lambalarıyla sağlanmaktadır. Unkroth ve ark. tarafından yapılan bir çalışmada civa lambalarının kullanılmasına alternatif olarak lazer destekli fotokimyasal arıtım önerilmiş, ancak yapılan çalışma sonucunda yöntemin enerji verimliliği açısından iyi sonuçlar vermediği görülmüş, yeni ve daha etkili bir radyasyon kaynağının geliştirilmesi gerekliliği vurgulanmıştır [15, 31].

Fotokimyasal yöntemle boyar maddenin giderim hızı UV radyasyonunun şiddetine, pH'a, boyar maddenin yapısına ve boya banyosunun kompozisyonuna bağlılık göstermektedir. Genellikle nötral pH değerlerinde, yüksek şiddetli UV radyasyonunda farklı boya sınıfları için farklı değerler alan optimum miktarda hidrojen peroksit uygulandığında ve boya banyosu ortamında yükseltgenme potansiyeli peroksitten büyük olan oksitleyici maddeler bulunmadığında etkili bir renk giderimi elde edilebilmektedir [32]. Boya içeren atık suların fotokimyasal yöntemlerle arıtılmasında atık çamur oluşmaması ve kötü kokulara neden olan organiklerin önemli derecede azaltılıyor olması önemli avantajlar olarak vurgulanmaktadır [15].

Sodyum hipoklorit (NaOCl) uygulaması

Renkli atık suların kimyasal oksidasyonu klorlu bileşiklerin kullanımıyla da mümkün olabilmektedir. Bu yöntemde klor iyonu boya molekülünün amino grubuna etki ederek azo

bağının kırılmasını sağlamaktadır. Klor iyonu konsantrasyonundaki artışla renk gideriminde de artış sağlanmaktadır. Sodyum hipoklorit yöntemi ile yapılan renk giderimi çalışmalarında asit ve direkt boyalar için tatmin edici sonuçlar rapor edilmektedir. Reaktif boyaların arıtımı için ise genellikle daha uzun zamana ihtiyaç duyulmaktadır. Metal kompleks boya çözeltileri, arıtımdan sonra kısmen renkli kalırken dispers boya çözeltilerinde NaOCl ile renk giderimi gerçekleştirilememektedir. Son yıllarda alıcı ortamlarda neden olduğu bir takım olumsuz etkiler sebebiyle boyar madde giderimi için klor kullanımı sınırlandırılmaktadır [15, 32].

Elektrokimyasal yöntem

Elektrokimyasal yöntem, 1990'ların ortalarında geliştirilen yeni bir yöntem olarak belirtilmektedir. Elektrokimyasal bir reaksiyonda yük, elektrot ile iletken sıvı içindeki reaktif türler arasındaki ara yüzeyde transfer olmaktadır. Elektrokimyasal bir reaktör bir anot, bir katot, bir iletken elektrolit ve güç kaynağından oluşmaktadır. Katot tarafında yük, reaksiyona giren türlere geçmekte ve oksidasyon durumunda azalmaya neden olmaktadır. Anot tarafında ise yük reaktif türlerden elektroda geçerek oksidasyon durumunu arttırmaktadır. Oksidasyon durumundaki değişmeler ise türlerin kimyasal özelliklerinin ve formlarının değişmesine yol açmaktadır [15].

Elektrokimyasal yöntem, boya gideriminde etkili bir şekilde kullanılabilirliği açısından birtakım önemli avantajlara sahiptir. Örneğin söz konusu yöntemde kimyasal madde tüketimi çok azdır veya yoktur. Ayrıca çamur oluşumu söz konusu olmamaktadır. Yöntem oldukça etkili ve ekonomik bir boya giderimi sağlamakta, renk gideriminde ve dirençli kirleticilerin parçalanmasında yüksek verim göstermektedir. Organik bileşiklerin elektrokimyasal yöntemlerle arıtımında söz konusu bileşikler anot üzerinde su ve karbondioksite okside olmaktadır. Başlangıçta anot olarak sıklıkla grafit kullanılmakta iken son yıllarda yapılan çalışmalarda elektro-oksidasyon için ince tabaka halinde soy metallerle (platin, rutenyum vb.) kaplanmış titanyum elektrotların kullanımı üzerinde yoğunlaşılmaktadır [15].

Yöntemin en büyük dezavantajlarından biri ise tehlikeli bileşiklerin oluşma olasılığı olarak vurgulanmaktadır. Naumczyk ve ark. tarafından yapılan çalışmada 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 dezavantaj olarak belirtilmektedir. Kullanılan elektrik maliyeti diğer yöntemlerdeki kimyasal madde giderleriyle kıyaslanabilir nitelikte olmaktadır [33].

Kimyasal floklaştırma ve çöktürme yöntemi

Floklaşma ve çökelme kimyasal maddeler yardımıyla sağlanmaktadır. Atık suya katılan kimyasal maddeler yardımıyla meydana gelen floklaşma ile çözünmüş maddeler ve kolloidler giderilmektedir. En çok kullanılan kimyasallar arasında $Al_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$, $FeSO_4$ ve kireç bulunmaktadır. Tünay ve ark. (1996) tarafından yapılan çalışmada asit boya içeren atık suyun arıtımında kimyasal çöktürme, kimyasal oksidasyon ve adsorpsiyon yöntemleri uygulanmış ve yöntemler renk giderim verimlilikleri açısından incelenmiştir. Kimyasal çöktürme deneylerinde makul kimyasal dozlarıyla orta dereceden yüksek dereceye kadar renk gideriminin sağlandığı ve kullanılan kimyasallar içinde alumun nispeten daha etkili olduğu görülmüştür. Kimyasal çöktürme yönteminde kurulum masraflarından ziyade işletme masrafları önem taşımaktadır. Özellikle floklaşma maddeleri ve meydana gelen çamurun bertaraf edilmesi, giderlerin önemli bir kısmını teşkil etmektedir [15, 34].

Cucurbituril ile arıtım

Cucurbituril; glikoluril ve formaldehitten oluşan bir polimer olarak tanımlanmaktadır. Şeklinin Cucurbitaceae bitki sınıfının bir üyesi olan balkabağına benzemesinden dolayı bu şekilde isimlendirilmiştir. İsimdeki uril, bu bileşiğin üre monomerini de içerdiğini ifade etmektedir. Yapılan çalışmalar bileşiğin çeşitli tipteki tekstil boyaları için oldukça iyi bir sorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu göstermektedir. Cucurbiturilin aromatik bileşiklerle kompleks oluşturduğu bilinmekte ve reaktif boyaların adsorpsiyonu için bu mekanizmanın geçerli olabileceği düşünülmektedir. Diğer bir yaklaşım ise giderim mekanizmasının hidrofobik etkileşimlere veya çözünemez cucurbituril-boya-katyon agregatlarının oluşumuna dayandığı doğrultusundadır. Endüstriyel açıdan uygulanabilir bir proses için sabit yataklı sorpsiyon filtrelerine ihtiyaç duyulmaktadır. Böylece adsorbanın fiziksel kuvvetlerle yıkanması ve cucurbiturilin katyonların varlığıyla bozunması engellenebilmektedir. Son yıllarda yapılan çalışmalar ise kimyasal mekanizmaların anlaşılması üzerinde yoğunlaşmakta ve proses üzerine pH değerinin, sıcaklığın ve

hidrolizin etkileri araştırılmaktadır. Çoğu kimyasal yöntem gibi bu yöntemde de en büyük dezavantajın maliyet olduğu belirtilmektedir [15, 35].

Fiziksel Yöntemler

Adsorpsiyon

Adsorpsiyon teknikleri konvansiyonel metodlar için fazla kararlı olan kirleticilerin gideriminde sağladıkları yüksek verimlilik sayesinde son yıllarda büyük ilgi görmektedir. Adsorpsiyona dayalı yöntemler ekonomik açıdan makul olup yüksek kalitede ürün oluşumu sağlamaktadır. Boya ve sorbentin etkileşimi, adsorbentin yüzey alanı, tanecik büyüklüğü, sıcaklık, pH ve temas süresi gibi pek çok fizikokimyasal faktör adsorpsiyon prosesi üzerinde etkili olmaktadır [15].

Adsorpsiyonla renk gideriminde en çok kullanılan yöntem aktif karbon yöntemidir. Aktif karbonla renk giderimi özellikle katyonik, mordant ve asit boyalar için etkiliyken, dispers, direkt, vat, pigment ve reaktif boyalar için daha az bir renk giderimi söz konusudur. Metodun performansı kullanılan karbonun tipine ve atık suyun karakteristiğine bağlıdır. Rejenerasyon ve tekrar kullanım performansta azalmaya neden olurken bu dezavantaj aşırı miktarda aktif karbon kullanılmasıyla giderilebilir. Ancak aktif karbon pahalı bir malzemedir [15].

Adsorbent olarak kullanılabilen diğer bir malzeme bataklık kömürüdür. Bataklık kömürü, boya içeren atık sulardaki polar organik bileşikleri ve geçiş metallerini adsorplayabilmektedir. Bataklık kömürü aktif karbona göre daha ucuzdur ancak aktif karbonun toz haldeki yapısından kaynaklanan geniş yüzey alanı daha yüksek bir adsorpsiyon kapasitesini ifade etmektedir. Ağaç kırıntıları, uçucu kül ve kömür karışımı, silika jeller, doğal killer, mısır koçanı gibi malzemeler de, boya gideriminde adsorbent olarak kullanılabilmektedir. Bunların ucuz ve elde edilebilir oluşu boyar madde gideriminde kullanımını ekonomik açıdan cazip kılmaktadır [15, 36].

Membran filtrasyonu

Bu yöntemle boyanın sürekli olarak arıtılması, konsantre edilmesi ve en önemlisi atık sudan 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%'ın üzerinde verim gösterir ve yüksek kalitede bir permeat eldesi sağlar. Boya banyoları çıkış sularındaki boyalar ve yardımcı kimyasallar tek bir basamakta giderilmiş olur. Ancak yüksek ozmotik basınç farklılığı ters osmoz uygulamalarını sınırlandırmaktadır. Nanofiltrasyon membranları negatif yüzeysel yüklerinden dolayı iyon seçicidirler. Bir başka ifade ile çok valanslı anyonlar tek valanslı anyonlara göre daha sıkı tutulurlar. Membranların bu karakteristiğine bağlı olarak boyalı atık sularda bulunan bir kısım yardımcı kimyasal membrandan geçebilmektedir. Yapılan çalışmalar, membran filtrasyonu ile çıkış suyunda düşük konsantrasyonda boyar madde içeren tekstil endüstrilerinde suyun tesise geri kazandırılmasının mümkün olduğunu göstermektedir. Ancak yöntem, suyun yeniden kullanımı açısından önemli bir parametre olan çözünmüş katı madde içeriğini düşürmez. Membran teknolojileri, ayırmadan sonra kalan konsantre atığın bertaraf problemlerine neden olması, sermaye giderlerinin yüksek olması, membranın tıkanma olasılığı ve yenilenme gerekliliği gibi dezavantajlara da sahiptir [15, 37, 38].

İyon değişimi

Boya içeren atık suların arıtılmasında iyon değiştiricilerin kullanılması henüz yeterince yaygın değildir. Bunun ana nedeni, iyon değiştiricilerle arıtılarak olumlu sonuç alınan boya sınıfının kısıtlı olduğu düşüncesidir. Yöntemde, atık su, mevcut değişim bölgeleri doygunluğa erişene kadar iyon değiştirici reçineler üzerinden geçer. Bu şekilde, boyar madde içeren atık sulardaki hem katyonik hem de anyonik boyalar uzaklaştırılabilmektedir. Yöntemin avantajları, rejenerasyonla adsorbent kaybının bulunmaması, çözücünün kullanıldıktan sonra iyileştirilebilmesi ve çözünebilir boyaların etkin şekilde giderilebilmesidir. En büyük dezavantaj ise kuşkusuz yöntemin maliyetidir. Organik çözücüler oldukça pahalıdır. Ayrıca iyon değişimi metodu dispers boyalar için pek etkili değildir [15, 27].

Biyolojik yöntemler

Biyolojik arıtım, endüstriyel proseslerden alıcı sistemlere transfer olan organikler için en önemli giderim prosesidir. Tekstil endüstrisi atık suları için önerilen fiziksel ve kimyasal yöntemlerin yüksek maliyet gerektirmeleri ve her boya için kullanılamıyor olmaları,

uygulanmalarının sınırlı olmasına neden olmuştur. Son zamanlarda yapılan çalışmalar birçok boya türünü atık sudan giderebilme yeteneğine sahip yaygın mikroorganizma türlerinin mevcudiyetini vurgulamış ve biyoteknolojik metotları ön plana çıkarmıştır. Bir başka ifade ile teorik olarak biyolojik arıtma sistemlerinin kimyasal ve fiziksel arıtma yöntemlerine göre daha az çamur üretmesi, maliyetinin daha düşük olması veya alıcı ortamlar için zararlı yan ürünlerin oluşmaması gibi özelliklerinden dolayı bu sistemler tekstil endüstrisi atık sularının arıtımı için ideal çözüm olarak kabul edilmektedir [15].

Biyodegradasyon

Biyodegradasyon terimi genel olarak kompleks bileşiklerin biyolojik faaliyetlerle parçalanması (metabolize edilmesi) şeklinde tanımlanabilir. Sıcaklık, pH, su, besin miktarı ve biyolojik olarak parçalanacak kimyasalın sudaki çözünürlülüğü, kimyasala bağlı yan gruplar, molekül büyüklüğü, toksisitesi gibi fizikokimyasal parametreler biyodegradasyonu etkileyen en önemli parametrelerdir. Biyodegradasyon, kimyasalın hücre dışında parçalanması veya hücre içine metabolize edilmesi şeklinde olmaktadır. Bitkilerin doğada üstlendikleri biyodegradasyon, fitoremediasyon olarak adlandırılmaktadır. Fitoremediasyon, ya maddenin akümülasyonu ile hücre içine alınarak metabolize edilmesi ya da depolanması şeklinde veya bitkisel salgıların veya enzimlerin dış ortama verilmesi ile ortamdaki mikrobiyal parçalanmaya destek verilmesi şeklinde olmaktadır. Rizosferde gerçekleşen birçok mikrobiyal parçalanmanın başarılı olan kısmı bitki altı toprağı ve bitki kökleri çevresinde gerçekleşmektedir [16, 39].

Biyobiriktirme

Biyobiriktirme toksik metallerin veya organik maddelerin hücre yapısına bağlanmasını sağlayan bir işlemdir. Aynı zamanda canlı organizmalarla değişik türdeki maddeleri adsorplama ve tutma işlemi olarak da tanımlanabilir. Bu işlemde biyokütlenin biyolojik aktivitesinin çok önemli bir rolü vardır. Hücreler metabolik fonksiyonlarla kirleticileri adsorplar, bu yüzden hücreler canlı olmak zorundadır [40].

Biyobiriktirme iki basamakta ele alınabilir. İlk basamakta metal iyonları hücre yüzeyine bağlanırlar. Biyobiriktirme prosesinin bu kısmı metabolik olarak pasiftir ve biyosorpsiyon mekanizmasıyla aynıdır. Ardından metal iyonları hücre içine aktarılır. Bu prosesin ikinci

basamağı hücreler metabolik olarak aktif olduğunda gerçekleşir. İkinci basamakta organizmanın çoğalması için uygun koşullar sağlanırsa, biyokütle miktarı artar. Bu durum biyosorpsiyona göre daha fazla miktarda metal iyonu giderimine olanak sağlar [40, 41].

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 [27].

Biyosorpsiyon ve biyobiriktirme işlemlerinin karşılaştırılması Çizelge 2.3'de özetlenmiştir. Çizelge 2.3'de biyosorpsiyon ve biyobiriktirme işlemleri; maliyet, pH, seçicilik, giderim hızı, rejenerasyon (yeniden kullanma), metallerin geri kazanımı ve enerji ihtiyacı gibi parametreler göz önünde bulundurularak karşılaştırılmıştır.

Çizelge 2.3. Biyosorpsiyon ve biyobiriktirme işlemlerinin karşılaştırılması [42]

Özellikler	Biyosorpsiyon	Biyobiriktirme
Maliyet	Genellikle düşüktür. Biyokütle endüstriyel atıklardan elde edilebilir. Maliyeti genellikle taşıma ve biyosorbentin üretilmesi kalemleri oluşturur.	Bu proses canlı hücre varlığında gerçekleştiği için maliyet genellikle yüksektir.
pH	Çözeltinin pH'sı sorpsiyon kapasitesini çok büyük ölçüde etkiler. Ama proses geniş bir pH aralığında gerçekleşebilir.	pH'daki değişiklikler, canlı organizmayı etkileyebileceği için önemlidir
Seçicilik	Düşüktür. Ama biyokütlenin modifiye edilmesiyle yükseltilebilir.	Biyosorpsiyona göre daha yüksektir.
Giderim hızı	Çoğu mekanizmalar hızlı gerçekleşir.	Biyosorpsiyona göre daha yavaştır. Hücrelerarası birikim uzun zaman almaktadır.
Rejenerasyon ve yeniden kullanma	Biyosorbent rejenere edilebilir ve tekrardan kullanılabilir.	Hücrelerarası birikimden dolayı yeniden kullanımı daha sınırlıdır.
Metallerin geri kazanımı	Uygun eluentlerle geri kazanım mümkündür	Mümkün olsa bile, biyokütle farklı amaçlar için kullanılamayabilir.
Enerji ihtiyacı	Genelikle düşüktür.	Hücrelerin çoğalması için enerji gereklidir.

2.2. Mikrobiyoloji ve Mikroorganizma

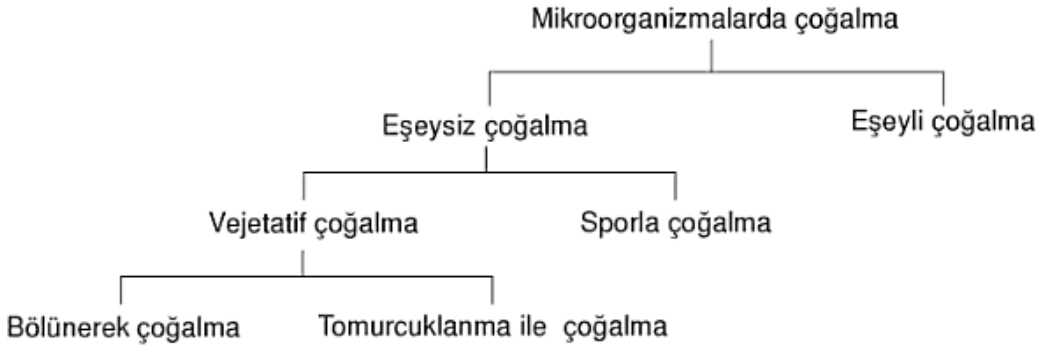
Mikrobiyoloji sözcüğü "mikros", "bios" ve "logos" kelimelerinin birleşmesinden meydana gelmiştir. Yunanca'da "mikro"; küçük, "bio" ; yaşam, "logos" ; bilim anlamına

gelmektedir. Mikrobiyoloji birçoğu yalnızca mikroskopta görülebilen küçük canlıları yani mikroorganizmaları inceleyen bilim dalıdır. Farklı bir yaklaşımla, mikrobiyoloji mikroorganizmaların özelliklerini, yüksek canlılarla ve birbirleriyle ilişkilerini inceleyen bilim dalıdır [43].

2.2.1. Mikroorganizmalarda çoğalma

Mikroorganizmaların çoğaltılması veya bunlardan yararlanarak ürün eldesi istenildiğinde uygun kültüre alınması gerekir. Bu amaçla mikroorganizmaların havaya karşı durumları dikkate alınarak aerob ve anaerob kültür yöntemleri geliştirilmiştir [44].

Mikroorganizmaların çoğalması Şekil 2.1'de sınıflandırılmıştır;

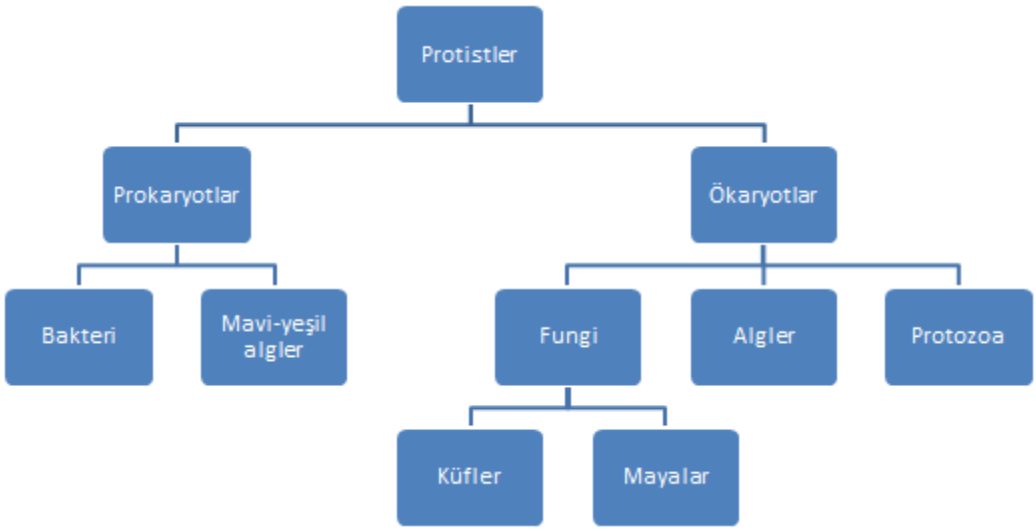


Şekil 2.1. Mikroorganizmalarda çoğalma yolları [44]

Mayalarda en sık görülen çoğalma şekli tomurcuklanmadır. Ergin hale gelen bir maya hücresi eksenlerinden birine yakın doğrultuda hücre duvarında bir açıklık oluşturur ve ozmotik basıncın etkisiyle, sitoplazma zarı ile çevrili bir şişkinlik şeklinde dışarıya çıkıntı meydana getirir. Bu sırada çekirdek bölünmesi başlar ve yeni oluşan çekirdeklerden biri ana hücrede kalırken, diğeri tomurcuk çıkıntısına geçer. Tomurcuk giderek büyür, kendi hücre zarını oluşturur ve en son ana ile yavru hücre arasındaki açıklık kapanarak biri ana diğeri yavru hücre olmak üzere iki birey meydana gelir. Ana hücre ikinci tomurcukla çoğalmasını sürdürürken, yavru da erginleşir, tomurcuk vererek torun hücreyi meydana getirir. Ortam koşulları uygun olduğu sürece bu olay silsile şeklinde devam eder [44].

2.2.2. Mikroorganizmaların sınıflandırılması

Şekil 2.2'de protislerin sınıflandırılması gösterilmiştir. Bu sınıflandırma organizmaların enerji ve besin gereksinimlerine, üreme ve ürün sentez hızlarına, çoğalma şekline ve hareket yeteneklerine dayandırılmıştır [45].



Şekil 2.2. Protistlerin ailesine ait mikroorganizmaların sınıflandırılması [45]

Protistler

Ökaryotik hücre tipine sahip, genellikle tek hücreli organizmaların oluşturduğu bu alemde göreli olarak daha basit yapılı çok hücreli formlar da bulunur. En heterojen alemdir ve alemin tüm üyeleri eşeysiz çoğalabilir. Protistler prokaryotlar ve ökarotlar olmak üzere iki grpta incelenebilir [46].

Prokaryot hücreler

Prokaryotik hücreler veya prokaryotların en önemli farkı çekirdeğin çevresinde membranın olmayışıdır. Oldukça küçük ve basit hücrelerdir. Genellikle tek başlarına bulunurlar. Küresel, çubuk şeklinde veya spiral şekilleri vardır ve bu hücrelerin boyutları 0,5–3,0 µm arasındadır. Hacimleri ise 10^{-12} ml/hücre civarındadır ve bunun 50-80%'i sudur. Kabaca bir prokaryotik hücrenin ağırlığı 10^{-12} gramdır [47].

Prokaryotların üremeleri çok hızlıdır ve tabiatta çok yaygın olarak bulunurlar. Bölünme süreleri 20 dakika ile birkaç saat değişir. Prokaryotların kullandıkları substratların çeşitliliği ve hızlı üremeleri prokaryotları biyolojik araştırmalar ve biyokimyasal prosesler için çekici kılmaktadır [48].

Bakteriler

Bakteriler prokaryot hücre yapısında, doğada yaygın olarak bulunan, canlılarda birçok hastalığın etkeni olan mikroorganizmalardır. Bakteriler geniş bir boyut ve şekil çeşitliliğine sahiptir. Çapları genellikle 0,2-2 μm, boyları 1-6 μm'dir. Çoğunlukla basit ışık mikroskobu ile görülebilmeleri, boyanabilmeleri, üretilebilmeleri, yapı, organel enzim, toksin ve genetik özelliklerinin iyi bilinmesi ve halen araştırılıyor olması, en iyi bilinen mikroorganizma grubunu oluşturmaktadır [49, 50].

Mavi yeşil algler

Mavi-yeşil algler bir diğer adıyla siyanobakterilerin büyük çoğunluğu denizlerde, göllerde, birikinti sularda ve toprakta yaygın olarak bulunurlar. Prokaryotların fotosentez yapan ikinci büyük grubunu oluştururlar. Oksijenik fotosentez tüm siyanobakerilerin en önemli özelliğidir [46].

Ökaryot hücreler

Fungi (mayalar ve küfler), algler, protozoa, hayvan ve bitki hücreleri ökaryotik hücrelerdir. Ökaryotları prokaryotlardan ayıran en önemli fark hücre çekirdeğinin çevresinde membran olmasıdır. Hücre boyutları prokaryotlardan çok daha büyüktür. Tüm yüksek canlılar bu gruba dahildirler [48].

Algler

Algler fotosentetik ökaryotlardandır. Geniş morfolojiye sahiptir ve tek hücrelidirler. Tatlı sular ve denizlerde, toprakta, bitkilerde ve diğer ortamlarda yaşarlar. Alglerin hepsi eşeysiz çoğalabilirler ama bazı algler eşeyli de çoğalabilir. Algler enerji kullanarak fotosentez yapabilirler [50].

Protozoa

Protozoanlar tek hücreli, hücre duvarları eksik, hareketli basit koloniler oluştururlar. Bunların birçoğu parazit veya patojendir. Protozoanlar genellikle toprakta ve suda yaşarlar. Toprakta yaşayanlar suda erimeyen organik maddeleri metabolize ederek suda erir duruma getirmekte ve bu maddelerden topraktaki diğer canlıların yararlanmasını ve verim artışını sağlamaktadır. Bazı protozoanlar canlılar arasında denge sağlamaya yardımcı olurlar. Suda yaşayan protozoanlar ise suyun rengi, kokusu ve tadı üzerinde etkilidirler. Protozoanlar ikiye bölünme, tomurcuklanma ve sporla eşeysiz çoğalmaktadırlar. Parazitik türlerin dışında kalan türlerde eşeyli çoğalma da görülmektedir [50].

Fungi

Funguslar, farklı özelliklere sahip ökaryotik organizmalardan oluşmuş taksonomik bir gruptur. Küfler, miselyum oluşturan çok hücreli funguslardır. Fungusların diğer bir üyesi olan mayalar ise tek hücrelidirler ve genelde miselyum oluşturmamalarıyla karakterize edilirler [51].

Küfler doğada hemen her yere yayılmış olan uzantılı ve çok hücreli funguslardır. Küf hücreleri ard arda dizilerek, hif adı verilen hücre iplikçilerini oluştururlar. Hifler çeşitli dallanma ve budaklanmalar yaparak, karmaşık bir hif topluluğu oluşturacak şekilde bir araya gelirler. Bu hif topluluklarına miselyum denilmektedir. Küfler genel olarak sporlarla çoğalmaktadır [51].

Mayalar tek hücrelidirler ve genellikle yuvarlak, oval veya silindirik bir hücre morfolojisine sahiptirler. Her mayanın kendisine özgü bir hücre morfolojisi vardır. Ancak saf bir maya kültüründe bile, üreme koşullarına veya kültür yaşına bağlı olarak, farklı şekil ve boyutlarda maya hücrelerine rastlanılabilmektedir. Maya hücreleri, bakteri hücrelerinden 2-10 kat daha büyüktür [51].

Mayaların en tipik eşeysiz üreme şekli tomurcuklanmadır. Ana maya hücresinin, bir tarafından dışarıya doğru yaptığı çıkıntıya “tomurcuk” adı verilmektedir. Ana hücredeki çekirdek bölünmesini takiben, çekirdeğin bir tanesi tomurcuğa geçmekte, diğeri ise ana hücrede kalmaktadır. Tomurcuk, genel olarak gelişimini tamamlayınca ana hücre ile

ilişkisini kesmekte ve daha sonra ana hücreden ayrılarak yeni bir maya hücresi haline dönüşmektedir [51].

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 [52].

S. cerevisiae mayasının başlaıca özellikleri aşağıda sıralanmıştır.

- *S. cerevisiae* biyosorpsiyon için mayalar içerisinde en çok tercih edilen mikroorganizmadır.
- *S. cerevisiae* fermentasyonla ekonomik koşullarda kolaylıkla yüksek verimde geliştirilebilir.
- *S. cerevisiae* fermentasyon endüstrisinin ürünü olduğu için daha kolay elde edilebilmektedir.
- *S. cerevisiae* uygulamada kullanıldığında kamu tarafından kolaylıkla kabul edilecektir.
- *S. cerevisiae* biyosorpsiyonla boyar madde gideriminde kullanılabilen ideal bir organizmadır.
- *S. cerevisiae b*oyar madde gideriminde genetik ve morfolojik olarak kolaylıkla modifiye edilebilir [53].

2.3. Boya ve Boyarmadde

Cisimlerin renklendirilmesi "boyamak" kelimesiyle ifade edilir. Cisimlerin yüzeyinin ya dış tesirlerden korunması ya da güzel bir görünüm sağlanması için renkli hale getirilmesinde kullanılan maddelere boya denir. Konuşma dilinde çoğu kez boya ve boyarmadde kelimeleri birbiri yerine kullanılır. Bu iki sözcük eş anlamlı değildir. Boyalar

bir bağlayıcı ile karışmış ama çözünmemiş karışımlardır. Cisimlerin (kumaş, elyaf vb.) kendilerini renkli hale getirmede uygulanan maddelere ise boyarmadde denir. Ancak her renk veren veya renkli olan madde boyarmadde değildir. Genellikle boyarmadde cismin yüzeyi ile kimyasal veya fizikokimyasal bir ilişkiye girerek birleşmiştir. Boyarmadde ile boyanan yüzey (boya ile boyanan yüzeyin aksine) silme, yıkama, kazıma gibi fiziksel işlemlerle başlangıçtaki renksiz durumunu alamaz [54].

2.3.1. Boyaların sınıflandırılması

Boyarmaddeler kimyasal yapılarına göre ve uygulama yöntemlerine göre sınıflandırılmaktadır. Boyarmadde üreticileri için kimyasal yapılarına göre sınıflandırma tercih edilirken, boyarmadde kullanıcıları açısından uygulama yöntemlerine göre sınıflandırma tercih edilir. Uygulama yöntemlerine göre boyalar; reaktif boyalar, dispers boyalar, direkt boyalar, küp boyalar, sülfür boyalar, katyonik boyalar, asit boyalar ve solvent boyalar olarak sınıflandırılabilir [55, 56].

Uygulama yöntemlerine göre sınıflandırma

Genellikle boyama uygulayıcıları, boyarmaddenin kimyasal yapısı ile değil, onun hangi yöntemle elyafı boyayabildiğine bakarlar. Bu nedenle bu yöntemlere göre boyarmaddeleri aşağıdaki şekilde sınıflandırırlar [54]:

Bazik (katyonik) boyarmaddeler

Organik bazların hidroklorürleri şeklinde olup, katyonik grubu renkli kısımda taşırlar. Pozitif yük taşıyıcı olarak N ve S atomu içerirler. Yapılarından dolayı bazik (proton alan) olarak etki ettiklerinden anyonik grup içeren liflerle bağlanırlar. Başlıca poliarilonitril, kısmen de yün ve pamuk elyafın boyanmasında kullanılırlar. Elyaf-boyarmadde ilişkisi iyoniktir; boyarmadde katyonu, elyafın anyonik gruplarıyla tuz oluşturur. Işık ve yıkama haslıkları düşüktür [54].

Asit boyarmaddeler

Genel formülleri Bm-$SO_3^-Na^+$ (Bm: boyarmadde) şeklinde yazılabilen asit boyarmaddeleri, molekülde bir veya birden fazla sülfonik asit grubu (-SO_3H) veya karboksilik asit grubu (-

COOH) içerirler. Bu boyarmaddeler, öncelikle yün, ipek, poliamid, katyonik modifiye akrilonitril elyafı ile kağıt, deri ve besin maddelerinin boyanmasında kullanılır. Bu boyarmaddelere asit boyarmaddeler ismi verilmesinin nedeni uygulamanın asidik banyolarda yapılması ve hemen hemen hepsinin organik asitlerin tuzları oluşudur. Asit boyarmaddeleri kimyasal bakış açısından anyonik boyarmaddeler grubuna girer. Sülfonik asit grubu içeren direkt, metal-kompleks ve reaktif boyarmaddeler de anyonik yapıdadır; fakat farklı yöntemlerle boyama yaptıklarından asit boyarmaddeler sınıfına girmezler. Asit boyarmaddelerle elyaf ilişkisi iyonik bağ şeklindedir [54].

Direkt boyarmaddeler (Substantif boyarmaddeler)

Bunlar genellikle sülfonik, bazen de karboksilik asitlerin sodyum tuzlarıdır. Yapı bakımından direkt ve asit boyarmaddeler arasında kesin bir sınır yoktur. Sadece boyama yöntemi bakımından farklıdırlar. Direkt boyarmaddeler önceden bir işlem yapılmaksızın boyarmadde çözeltisinden selüloz veya yüne doğrudan doğruya çekilirler. Elyafın iç misellerinde hiçbir kimyasal bağ meydana getirmeksizin depo edilirler. Renkli kısımda bazik grup içeren direkt boyarmaddeler, sulu çözeltide dipolar iyon şeklinde bulunurlar. Suya karşı dayanıklılığı sınırlıdır; fakat boyama sonrası yapılan ek işlemlerle yaş haslıkları düzeltilebilir [54].

Dispersiyon boyarmaddeleri

Suda eser miktarda çözünebilen, bu nedenle sudaki dispersiyonları halinde uygulanabilen boyarmaddelerdir. Boyarmadde, boyama işlemi sırasında dispersiyon ortamından hidrofob elyaf üzerine difüzyon ile çekilir. Boyama boyarmaddenin elyaf içinde çözünmesi şeklinde gerçekleşir. Dispersiyon boyarmaddeleri başlıca poliester elyafın boyanmasında kullanılır. Ayrıca poliamid ve akrilik elyafı da boyarlar [54].

Metal-Kompleks boyarmaddeler

Belirli gruplara sahip bazı azo boyarmaddeleri ile metal iyonlarının kompleks teşkili ile oluşturdukları boyarmaddelerdir. Kompleks oluşumunda azo grubu rol oynar. Metal katyonu olarak Co, Cr, Cu ve Ni iyonları kullanılır. Krom kompleksleri daha çok yün,

poliamid; bakır kompleksleri ise pamuk ve deride kullanılır. Işık ve yıkama haslıkları yüksektir [54].

Küpe boyarmaddeleri

Karbonil grubu içeren ve suda çözünmeyen boyarmaddelerdir. Bunlar indirgeme ile suda çözünür hale getirilirler ve bu halde iken elyafa çektirilirler. Daha sonra oksidasyonla yeniden çözünmez hale getirilirler. İndirgeme aracı olarak sodyum ditiyonit, oksidasyon için hava oksijeni kullanılır. İndirgeme sonucu boyarmadde molekülündeki keto grubu enol grubuna dönüşür. Meydana gelen sodyum leuko bileşiğinin direk boyarmaddeler gibi elyaf afinitesi yüksektir. Daha çok selülozik kısmen de protein elyafın boyanması ve baskısında kullanılırlar. Doğal kökenli olanları eskiden beri bilinmektedir. Küpe boyarmaddesindeki karbonil grubu oksijeni indirgediğinde enolat oksijenine dönüşür. Bunlardan ilkinde kromofor ikincisinde oksokrom özellik gösterir [54].

Pigment boyarmaddeleri

Tekstil elyafı, organik ve anorganik pigmentlerle de boyanabilir. Daha çok organik olanları tercih edilir. Pigmentlerin elyaf afinitesi yoktur. Kimyasal bağ ve absorpsiyon yapmazlar. Bağlayıcı madde denilen sentetik reçineler ile elyaf yüzeyine bağlanırlar. Suda çözünmediklerinden sudaki yağ ve yağdaki su emülsiyonları şeklinde ince dağılmış olarak kullanılırlar. Emülsiyon, elyaf veya kumaşa emdirildikten sonra bozulur. Özellikle açık renklerde yıkama ve ışık haslıkları iyidir. Sürtünme haslığının yüksek olmayışı, koyu renklerin elde edilememesi, bağlayıcı filmin hava etkisiyle parçalanması, bağlayıcının kumaşa sertlik vermesi sakıncalı özellikleridir. Bu kusurları gidermek için son zamanlarda araştırmalar yapılmış ve ilerlemeler kaydedilmiştir [54].

Azoik boyarmaddeler

Elyaf üzerinde oluşturularak son şekline dönüştürebilen bütün boyarmaddeler bu sınıfa girer. Naftol-AS boyarmaddeleri ile ftalosiyanin boyarmaddeleri bu sınıftandır. Bunlarda elyaf afinitesi olan bileşen önce elyafa emdirilir. Daha sonra ikinci bileşenle reaksiyona sokularak suda çözünmeyen boyarmaddeye dönüştürülür. Bu işlemle hemen hemen bütün renk çeşitlemeleri elde edilir [54].

Mordan boyarmaddeler

Mordan sözcüğü, boyarmaddeyi elyafa sabit tesbit eden madde veya bileşim anlamına gelir. Birçok doğal ve sentetik boyarmadde bu sınıfa girer. Bunlar asidik veya bazik fonksiyonel gruplar içerirler ve bitkisel ve hayvansal elyaf ile kararsız bileşikler oluştururlar. Bu nedenle hem elyaf hem de boyarmaddeye karşı aynı kimyasal ilgiyi gösteren bir madde (mordan), önce elyafa yerleştirilir. Daha sonra elyaf ile boyarmadde suda çözünmeyen bir bileşik vermek üzere reaksiyona sokulur. Böylece boyarmaddenin elyaf üzerinde tutunması sağlanır. Mordan olarak suda çözünmeyen hidroksitler oluşturan Al, Sn, Fe, Cr tuzları kullanılır. Bu tuzların katyonları ile boyarmadde molekülleri elyaf üzerinde suda çözünmeyen kompleksler oluşturur. Günümüzde yalnız krom tuzları yün boyamada önem taşımaktadır [54].

Reaktif boyalar

Elyaf yapısındaki fonksiyonel gruplar ile gerçek kovalent bağ oluşturabilen reaktif gruplar içeren boyarmaddelerdir. Selülozik elyafın boyanmasında ve baskısında kullanılan ve son yıllarda geliştirilen bu boyarmaddeler ayrıca yün, ipek ve poliamid boyanmasında da kullanılırlar. Gerçek kovalent bağ nedeniyle elyaf üzerine kuvvetle tutunurlar. Reaktif grup molekülün renkli kısmına bağlıdır. Bütün reaktif boyarmaddelerde ortak olan özellik hepsinin kromofor taşıyan renkli grup yanında, bir reaktif bir de moleküle çözünürlük sağlayan grup içermesidir. Reaktif boyarmaddelerde kullanılan kromofor gruplar önem sırasına göre azo, metal kompleks azo, antrakinon, trifendioksazin, ftalosiyanin ve formazan olarak verilebilir [54].

<u>Reaktif boyarmaddelerde kimyasal yapı</u>

Reaktif boyarmaddeler diğer boyarmadde sınıflarına benzer bir yapı göstermekle birlikte fazladan lif ile reaksiyona giren reaktif grubu içerir. Önem sırasına göre gruplar şöyle verilebilir:

- Kromofor grup
- Reaktif grup
- Köprü grubu

- Çözünürlük sağlayıcı grup

Kromofor grup moleküle renk sağlayan gruptur. Başlıca azo, antrakinon ve diğer sınıflardan olabilir. Reaktif grup ise boyarmaddenin ikinci önemli yapısal parçasıdır. Lif ile reaksiyona girerek boyarmaddenin life bağlanmasını sağlar. Köprü grubu reaktif grupla kromofor grubu birbirine bağlar, çoğunlukla sentez açısından uygun olduğundan –NH- grubu tercih edilir. Reaktif boyarmaddelerin sulu ortamda çözünür olması istenir. Sülfonik asitlerin sodyum tuzu reaktif boyarmaddelerde en çok kullanılan çözünürlük sağlayıcı gruplardır. Bu gruplar bazı durumlarda kromofor gruplar üzerinde bulunurken (triazin reaktif grupta), bazı durumlarda reaktif grup üzerinde yer alırlar (ß-sülfoetilsülfonil reaktif grup) [56, 57].

Şekil 2.3. Reaktif boyarmaddenin genel şematik yapısı [57]

Boyaların uygulama yöntemlerine göre sınıflandırılmasının yanı sıra kimyasal yapılarına göre de bir boya sınıflandırılması yapılmaktadır.

Boyar maddeler yapısal olarak sınıflandırılırken, molekülün temel yapısı esas alınabildiği gibi, molekülün kromojen ve renk verici özellikteki kısmı da esas kabul edilebilir Bu sınıflandırma tipinde; antrakinon boyalar, azo boyalar, indigoit boyalar, katyonik boyalar, polimetin boyalar, di- ve tri aril karbenyum boyaları, ftalosiyanin boyalar, kükürt boyalar, metal kompleks kromoforları ve diğer kromoforlar bulunmaktadır [54]. Mevcut tez çalışması kapsamında kullanılan Remazol Orange RR boyasının kimyasal yapısı göz önünde bulundurulduğunda azo boya grubuna girdiği düşünülmektedir.

Azo boyalar bütün ticari boyaların yarısından daha fazlasını içerdiği için açık ara en önemli boya sınıfıdır. Azo boyalar en az bir azo grup (-N=N-) içerirler. Azo gruplar iki gruba bağlanırlar, bu gruplardan en az bir tanesi aromatiktir ama genellikle her ikisi de aromatiktir. Azo boyalar nitrojen atomlarının sp^2 hibritleşmesi yaptığı, 120^0 bağ açısına sahip olan boyalardır [55].

Remazol Orange RR

Bu çalışmada kullanılan Remazol Orange RR boyası reaktif bir boya çeşidi olarak bilinmektedir. Dyestar firması tarafından ticari marka olarak tescillendiği için kimyasal formülü saklı tutulmakta ve renk indeksi bilgisi bulunmamaktadır. Dyestar firması satış kataloğuna göre Remazol Orange RR boyasının özellikleri aşağıdaki gibidir;

-Emmeli boyama uygulaması için çok güvenilir sonuçlar verir,
-İyi yayılma özellikleri vardır,
-Birikme özelliği yüksektir
-Işık haslığı iyidir,
-Yüksek ekoloji standartlarının gereksinimlerini karşılar,
-Kolay yıkanır (EK-1).

2.4. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, bir maddenin (adsorbat) katı bir yüzey (adsorbent) üzerinde birikmesidir. Adsorbat katı veya gaz fazında olabilir. Adsorpsiyon için itici kuvvet, adsorbatla bağ oluşturabilen katı yüzeyindeki doymamış kuvvetlerdir. Bu kuvvetler elektrostatik veya van der waals etkileşimileridir (geri dönüşümlü). Daha güçlü etkileşimler ise adsorbat ve adsorbent arasındaki doğrudan elektron transferini içerirler (geri dönüşümsüz). Bu etkileşimlerin gücü, adsorbentin rejenerasyonunda ve adsorbatın geri kazanımında görece zorluğu veya kolaylığı belirler [58].

Adsorpsiyon işlemi kimya endüstrisinde ayırma işlemlerinin geniş bir bölümünde kullanılmaktadır. Aktif karbon, dünya çapındaki yıllık tahmini $380 milyon satış rakamıyla en yaygın kullanılan adsorbenttir. Adsorpsiyon bir ayrıştırma işlemi olarak birçok avantaj sağlar. Adsorpsiyon, distilasyon uygulanmasının zor olduğu durumlarda (kaynama

noktaları yakın olan bileşenler, gaz-sıvı azeotrop veya türlerin düşük relatif uçuculuğa sahip olması) kullanılabilir. Adsorpsiyonla ilgili terimlerin tanımı aşağıda verilmiştir:

Adsorpsiyon: Bir maddenin fazlar arası ara yüzey üzerinde birikmesi,

Adsorbent: Ayrılacak maddeyi yüzeyinde toplayan faz,

Adsorbat: Adsorbe edilecek çözünen,

İzoterm: Adsorbatın katı fazdaki ve sıvı fazdaki konsantrasyonları arasındaki denge ilişkisidir [58].

2.4.1. Adsorpsiyon türleri

Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, Van der Vaals veya elektrostatik kuvvetler nedeniyle meydana gelir. Bu çekim, adsorbe edilen akışkan bileşenin ve adsorbentin polar yapısına bağlıdır. Van der Vaals kuvvetleri doğrudan polarizebilite ile ilgilidir. Etkileşimin relatif gücünün tahmini sorbat boyutuna ve polarizebilitesine dayanmaktadır. Elektrostatik kuvvetler; polarizasyon kuvvetlerini, alan-dipol etkileşimlerini ve alan gradyanı-kuadropol etkileşimlerini içermektedir. Bu kuvvetler yüzey polar olduğunda ortaya çıkar. Fiziksel adsorpsiyon tersinirdir. Fiziksel adsorpsiyon; sıcaklığa duyarlıdır, görece hızlı bir kinetiğe ve düşük adsorpsiyon enerjisine sahiptir. Sorbent yüzeyinde çoklu sorbat tabakaları meydana gelebilir [59].

Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, adsorbent ve adsorbat arasında kovalent bağ veya kimyasal reaksiyon oluştuğu durumlarda meydana gelir. Genellikle kimyasal adsorpsiyon, sadece moleküllerin tek katmanlı adsorbent yüzeyi üzerinde birikmesine izin verir. Kimyasal adsorpsiyon genellikle tersinmezdir. Kimyasal adsorpsiyon daha spesifik, kinetiği daha yavaş ve daha büyük adsorpsiyon ısısına sahiptir [59].

Değişim adsorpsiyonu

Zıt elektrik yüklerine sahip adsorban ile adsorbent yüzeyinin birbirini çekmesi ile meydana gelen adsorpsiyondur [59].

2.4.2. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler

Adsorbentin yüzey alanı

Kimyasal bir reaksiyonda yüzey alanı büyüklüğünün reaksiyonu olumlu yönde artırdığını söyleyebiliriz. Burada da adsorbanın yüzey alanının büyük olması demek, onun adsorbat ile temasının daha fazla olması demektir. Dolayısıyla alan büyüdükçe adsorpsiyon da artar [60].

Adsorbentin gözenek büyüklüğü

Adsorpsiyondaki temel mantık adsorbatı, adsorban üzerine almaktır. Adsorbanın gözenek büyüklüklerinin artması demek adsorbat moleküllerinin bu gözeneklere tutunabilme şanslarının artması, yani adsorpsiyonun artması demektir [60].

Adsorbatın çözünürlüğü

Bir çözeltideki maddenin adsorpsiyonu, çözünürlügü ile ters orantılıdır. Çözücü-çözünen bagı ne kadar güçlü olursa adsorpsiyon da o kadar düşük olur. Çünkü bu durumda adsorbatı çözeltiden ayırmak zorlaşacaktır (Lundelius kuralı). Bu da adsorpsiyonun azalması anlamına gelir [60].

Adsorbatın molekül büyüklüğü

Adsorbatın (adsorplanan madde) molekül büyüklüğü, adsorpsiyonu etkileyen bir diğer unsurdur. Eğer adsorpsiyon oranı partekül içine difüzyon mekanizması ile kontrol ediliyorsa ve adsorplanacak maddenin molekül kütlesi küçükse reaksiyon genellikle daha hızlı olur. Diğer taraftan, molekül büyüklüğü fazla olan adsorbatın gözeneklere adsorpsiyonu daha zordur. Dolayısıyla molekül büyüklügünün azalması demek adsorpsiyonun artması demektir [60].

Adsorbatın iyon yükü

Adsorpsiyon oranı, yüklü olan moleküller için nötral moleküllere göre daha azdır. Eğer adsorbent yüzeyi ile adsorbat yüzeyi birbiriyle aynı iyon yüküne sahipse, elektrostatik etkileşimden dolayı birbirlerini iteceklerdir. Bu da adsorbatın, adsorbent üzerine bağlanmasını dolayısıyla da adsorpsiyonu zorlaştıracaktır. Eğer birden fazla maddenin aynı çözeltiden adsorpsiyonundan bahsediliyorsa iyon yükünün adsorpsiyon için önemi azalıyor demektir [60].

Çözeltinin pH değeri

Parçacık yüzeyi, içinde bulunduğu ortamın asidik ya da bazik özelliğine bağlı olarak fonksiyonel gruplar ihtiva etmektedir. Çözelti fazında bulunan adsorbat, katı faz yüzeyinde bulunan gruplar üzerinde tutulur. Genel olarak, maddelerin nötral olduğu pH değerlerinde adsorpsiyon hızı artar. Bunun nedeni, hidrojen ve hidroksit iyonlarının oldukça güçlü adsorplanma yetenekleridir. Ortamda fazlaca hidrojen ve hidroksit iyonu bulunursa, bu iyonlar adsorbat iyonları ile yüzeye bağlanma yarışına gireceklerdir. Bu da yüzeyin adsorbat molekülleri ile daha az kaplanma riskinin olması demektir. Dolayısıyla adsorpsiyon da nötr duruma göre daha az olacaktır [60].

Ortam sıcaklığı

Adsorpsiyon reaksiyonları genelde ekzotermiktir, yani reaksiyon sırasında ortama ısı aktarılır. Bu yüzden de adsorpsiyon derecesi genellikle sıcaklığın düşmesi ile artar. Eğer reaksiyon endotermik yani ortamdan ısıalan bir reaksiyonsa, adsorpsiyon sıcaklığın artması ile artacaktır [60].

Çözelti karışımları

Çok bileşenli çözeltiler içerisinde bulunan madde, saf olarak bulunduğu çözeltideki durumuna göre daha az adsorbe olur. Bunun nedeni, aynı çözücüde birlikte bulunduğu diğer maddelerle olan adsorbe olma rekabetidir [60].

Yüzey gerilimi

Adsorpsiyon, yüzey reaksiyonları ve bunlarla alakalı kuvvetlerle (faz sınırları ya da yüzey sınırları gibi) bağlantılıdır. Yüzey gerilimini azaltabildiğimiz ölçüde bahsedilen kuvvetlerin etkileri azaltılarak adsorpsiyonun daha kolay gerçekleşmesi sağlanabilir [60].

Basınç

Gazların adsorpsiyonu sırasında basınç yükseltilecek olunursa, adsorbent daha fazla miktarda madde adsorplayacaktır. Çözeltilerden adsorpsiyon için de aynı kural geçerlidir [60].

Adsorbatın diğer özellikleri

Adsorbatın hidrofilik ya da hidrofobik olması da adsorpsiyonu etkiler. Suda çözünebilen (hidrofilik) bir madde, suda daha az çözünen (hidrofobik) diğer bir maddeye göre daha az adsorbe olacaktır. Ayrıca, çözeltideki moleküllerin lifobik (çözelti sevmeme) karakteri veya katıya olan yüksek ilgileri de adsorpsiyonu olumlu yönde etkiler [60].

2.4.3. Adsorbentler

Adsorpsiyon işleminde adsorplama faaliyetini gerçekleştiren maddeye adsorbent denir. En çok bilinen adsorbentler; silika jel, aktif karbon, alümina, zeolitler ve killerdir. Bir adsorbentte aranan başlıca özellikler; kapasite, seçicilik, rejenerasyon kabiliyeti, kinetik, uyumluluk, maliyet, yüksek gözeneklilik, geniş adsorbat derişimi aralığındaki etkinlik, makrogözenek ve mikrogözenek arasında iyi bir denge sağlaması, hidrofobik kimyasal yapısı ve yüzey alanıdır [61].

Adsorpsiyon kapasitesi, bir adsorbentin en önemli özelliğidir. Birim kütle adsorbentin adsorpladığı adsorbat miktarı adsorpsiyon kapasitesi olarak adlandırılır. Kapasite; akışkan faz derişimi, sıcaklık, başlangıç adsorbent koşulları gibi faktörlerden etkilenmektedir. Adsorpsiyon kapasitesi, gerekli olan adsorbent miktarını gösterdiği için yatırım maliyeti açısından çok önemlidir [61].

2.4.4. Adsorpsiyon izotermleri

Adsorbatın katı fazdaki ve sıvı fazdaki konsantrasyonları arasındaki denge ilişkisini gösteren bağıntılara adsorpsiyon izotermi adı verilir. Bu tez kapsamında denge değerlerinin uygulandığı Langmuir adsorpsiyon izotermi, Freundlich adsorpsiyon izotermi ve Temkin adsorpsiyon izotermi; model eşitlikleri de göz önünde bulundurularak detaylı bir şekilde incelenmiştir.

Langmuir adsorpsiyon izotermi

Langmuir adsorpsiyon izotermi, adosorbentin dış yüzeyinde oluşan tek tabakalı adsorbatı nicel olarak ifade eder ve bundan sonra daha fazla adsorpsiyon gerçekleşmeyeceğini belirtir. Langmuir, metal iyonunun katı ve sıvı faz arasındaki denge dağılımını gösterir. Langmuir izotermi, sınırlı sayıdaki sonlu alıcı ortamlar içeren yüzey üzerindeki tek tabakalı adsorpsiyon için geçerlidir. Model yüzeyde üniform adsorpsiyon enerjisi olduğunu ve yüzey düzleminde adsorbat yer değiştirmesinin olmadığını varsayar. Bu varsayımlara dayanarak Langmuir modeli Eş. 2.1 ile ifade edilir [62]:

$$q_e = \frac{q_s b C_e}{1 + bC_e} \tag{2.1}$$

Eş. 2.1 lineerleştirildiğinde Eş. 2.2 elde edilir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_s} + \frac{C_e}{q_s} \tag{2.2}$$

q_s ve b değerleri; C_e değerlerine karşı (C_e/q_e) değerlerinin grafiğe geçirilmesinin ardından doğrunun eğimi ve doğrunun y eksenini kestiği noktadan bulunur [62, 63].

Freundlich adsorpsiyon izotermi

Freundlich adsorpsiyon izotermi, heterojen yüzeylerin adsorpsiyon karakteristiklerini tanımlamak için yaygın olarak kullanılır. Freundlich tarafından önerilen ampirik ifade Eş. 2.3'de gösterilmiştir [62]:

$$\mathrm{q}_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \tag{2.3}$$

Eş. 2.3'ün logaritması alınarak lineerleştirilirse Eş. 2.4 elde edilir [62]:

$$logq_e = logK_f + \frac{1}{n} logC_e \tag{2.4}$$

Eş. 2.4'de; $logq_e$ değerlerine karşılık $logC_e$ değerleri grafiğe geçirildiğinde eğim (1/n) değerini, doğrunun y eksenini kestiği nokta ($logK_f$) değerini vermektedir.

K_f sabiti adsorpsiyon kapasitesini yaklaşık olarak gösterirken; 1/n adsorpsiyonun gücünün bir fonksiyonudur [64].

Temkin izotermi

Bu izoterm adsorbent-adsorbat etkileşimlerini dikkate alarak bir faktör önerir. Bu model çok düşük ve yüksek derişim değerlerini görmezden gelerek, tabakadaki bütün moleküllerin adsorpsiyon ısısının lineer olarak düşeceğini varsaymıştır [65, 66].

Temkin izotermi Eş 2.8 ile ifade edilmiştir [66].

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(A_T C_e) \tag{2.5}$$

Eş 2.5 yeniden düzenlenirse Eş. 2.6 elde edilir:

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T + \left(\frac{RT}{b_T}\right) lnC_e \tag{2.6}$$

$$B = \frac{RT}{b_T} \tag{2.7}$$

Eş. 2.7 ve Eş. 2.6 birleştirilirse Eş 2.8 elde edilir:

$$q_e = B \ln A_T + BlnC_e \tag{2.8}$$

Eş. 2.8'de; q_e değerlerine karşılık lnC_e değerleri grafiğe geçirildiğinde eğim B değerini, doğrunun y eksenini kestiği nokta ($B*lnA_T$) değerini vermektedir [62].

2.4.5. Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon zamana bağlı bir prosestir. Organik maddelerin atık sulardan gideriminde, tasarım ve adsorbentin değerlendirilebilmesi için adsorpsiyon hızının bilinmesi gerekir. Adsorpsiyon prosesinde boyar maddenin adsorbent yüzeyine adsorpsiyonu esnasındaki mekanizmayı açıklamak için ileri sürülen çeşitli kinetik modeller vardır [67]. Bu kinetik modellerden bazıları aşağıda incelenmiştir.

Birinci derecemsi kinetik model

Birinci derecemsi kinetik model Lagergren tarafından geliştirilmiş ve Eş. 2.9 ile ifade edilmiştir:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q) \tag{2.9}$$

Eş. 2.9'da integral işlemi ve sınır koşulların (t = 0, q = 0; t=t, q=q) yerine koyulması sonucunda Eş. 2.10 elde edilir:

$$\log(q_e - q) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2{,}303}t \tag{2.10}$$

$\log(q_e\text{-}q)$ değerlerine karşı t grafiğinin bir doğru vermesi bu modelin uygulanabilirliğini göstermektedir. Çizilen grafiğin eğiminden k_1 bulunurken; teorik q_e değeri grafiğin y eksenini kestiği noktadan bulunur. Bu model, çoğu zaman etkileşim zamanının tüm aralıkları için geçerli değildir, ancak adsorpsiyon prosesinin ilk dakikaları (20-30 dakika) için uygulanabilir [67].

İkinci derecemsi kinetik model

İkinci derecemsi denklem katı fazın emme kapasitesine dayanmaktadır. Diğer modelin aksine adsorpsiyonun tüm aralıklardaki davranışını tahmin eder. İkinci derecemsi kinetik model aşağıdaki gibidir:

$$\frac{\mathrm{dq}}{\mathrm{dt}} = \mathrm{k_2}\,(\mathrm{q_e} - \mathrm{q})^2 \tag{2.11}$$

Eş. 2.11'in integrali alınıp; t=(0-t) ve q=(0-q) sınır koşullarına göre yazıldığında ve lineerleştirildiğinde, Eş. 2.12 elde edilir:

$$\frac{\mathrm{t}}{\mathrm{q}} = \frac{1}{\mathrm{k_2 q_e^2}} + \frac{1}{\mathrm{q_e}}\mathrm{t} \tag{2.12}$$

Bu modelin uygulanabilmesi için (t/q)'ya karşı (t) grafiğinin lineer çıkması gerekmektedir. Çizilen bu grafiğin eğiminden ve ordinatı kestiği noktadan; q_e ve k_2 değerleri bulunabilir [67].

Partikül içi difüzyon modeli

Partikül içi difüzyon modeli Weber ve Morris tarafından geliştirilmiştir ve Eş. 2.13'de gösterilmiştir:

$$q_t = k_i.t^{1/2} + c \quad (2.13)$$

Hız sabiti k_i; q_t'nin $t^{1/2}$ karşı çizilen grafiğinin eğiminden hesaplanır. C ise kesişim değerine eşittir [53, 68, 69].

Sıvı film difüzyon modeli

Film difüzyon kütle transfer hız denklemi Boyd ve ark. tarafından (1947) geliştirilmiştir ve Eş. 2.14'de gösterilmiştir.

$$\ln\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) = -R^I t \quad (2.14)$$

Burada, R^I (dak^{-1}) sıvı film difüzyon sabitini göstermektedir.

Bu modelin uygulanabilmesi için $\ln(1-q_t/q_e)$'ye karşı (t) grafiğinin lineer çıkması gerekmektedir ve çizilen bu grafiğin eğiminden $-R^I$ değeri bulunabilir [36].

2.4.6. Adsorpsiyon termodinamiği

Adsorpsiyon işleminin termodinamik açıdan incelenmesi ve serbest enerji değişimi, entalpi değişimi, entropi değişimi ve aktivasyon enerjisi gibi termodinamik parametrelerin belirlenebilmesi için bazı bağıntılar kullanılmalıdır. Bu bağıntılar aşağıda detaylı bir şekilde verilmiştir.

Hız sabiti Arrhenius denklemi ile sıcaklığın ve aktivasyon enerjisinin bir fonksiyonu olarak yazılabilir:

$$k_{ad} = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.15)$$

Eş. 2.15 lineerleştirildiğinde Eş. 2.16 elde edilir:

$$\ln k_{ad} = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (2.16)$$

ln(k_{ad})'ye karşı (1/T) değerleri ile çizilen doğrusal grafiğin eğiminden aktivasyon enerjisi bulunabilir.

ΔG, ΔH ve ΔS gibi termodinamik parametreler Eş. 2.17 ile Eş. 2.18'den ve Van't Hoff denkleminden hesaplanabilir:

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

Belli bir sıcaklıktaki ΔG değeri, Langmuir denkleminin lineerleştirilmiş formundan bulunabilen b değeri kullanılarak belirlenebilir.

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

lnK'ya karşı (1/T) değerleri grafiğe geçirildiğinde, ΔH ve ΔS değerleri çizilen grafiğin eğiminden ve ordinatı kestiği noktadan bulunabilir [70].

2.5. Biyosorpsiyon

Biyosorpsiyon, maddelerin bir çözeltiden biyolojik materyaller kullanılarak uzaklaştırılması olarak basit bir şekilde tanımlanabilir. Bu maddeler organik, inorganik, çözünebilir veya çözünemez olabilirler. Başka bir deyişle sulu çözeltilerdeki atık maddelerin hücre yüzeyi veya içinde biyolojik materyallerle akümüle edilmesine biyosorpsiyon denilmektedir. Biyosorpsiyon, fizikokimyasal bir prosestir ve absorpsiyon, adsorpsiyon, iyon değişimi, yüzey kompleksleşmesi ve çöktürme gibi mekanizmaları içerir. Biyosorpsiyon; bakteri, yengeç kabukları, fungus ve alg gibi biyomateryaller

kullanılarak metal içeren düşük konsantrasyon ve yüksek hacimli atık suların iyileştirilmesi için uygun maliyetli biyoteknolojik bir yöntem olarak bilinmektedir [71].

2.5.1. Biyosorpsiyonun mekanizması

Biyosorpsiyon mekanizmasının aydınlatılması teknolojinin gelişmesine katkı sağlayacağı için gereklidir. Bu tür mekanizmalar karışıktır ve tam olarak anlaşılamamıştır. Mekanizma ve modelleme ile ilgili kapsamlı bir literatür söz konusudur. Bu mekanizmaları kontrol ve karakterize eden önemli faktörler:

-Metal bağlanması için uygun biyolojik ligandların türü,

-Biyokütlenin durumu yani canlı veya ölü olması,

-Hedef metallerin veya metal türlerinin kimyasal, stereokimyasal ve koordinasyon özellikleri,

-pH ve ortak iyon gibi metal çözeltisinin karakteristikleri [72, 73, 74].

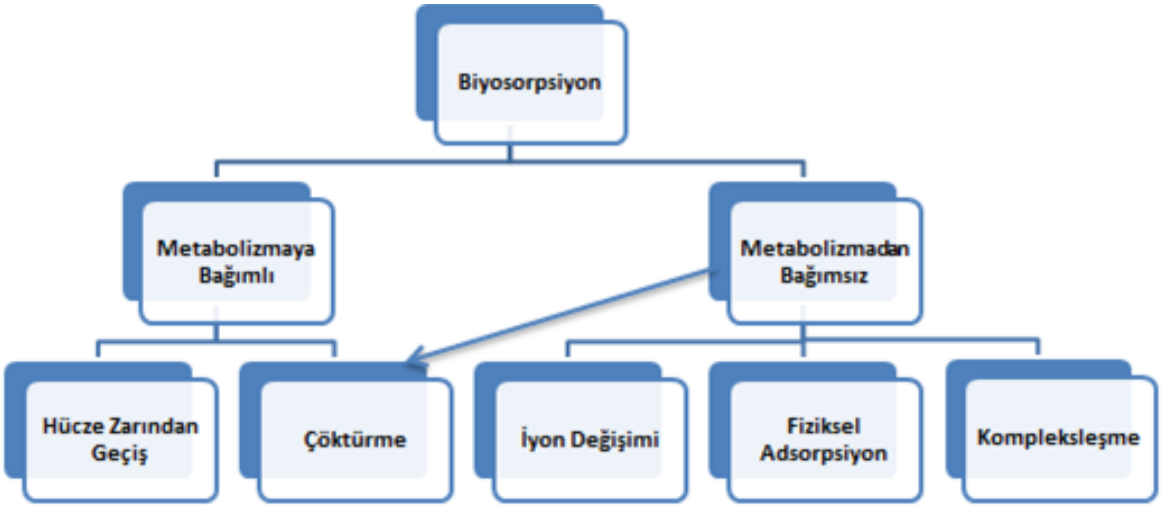
Mikroorganizma yapısı kompleks olduğundan metallerin hücre tarafından tutulma mekanizmaları çeşitlidir. Bu mekanizmalar aşağıda çeşitli kriterlere göre sınıflandırılmıştır.

a) Hücre metabolizmasına göre

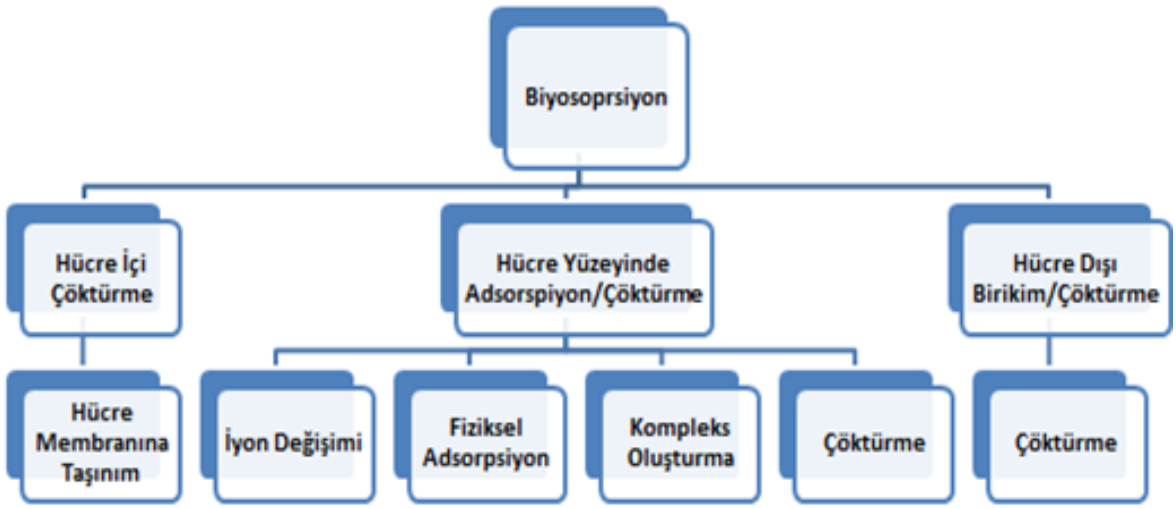
1. Metabolizmaya bağımlı (Canlı mikroorganizma)
2. Metabolizmadan bağımsız (Ölü mikroorganizma)

b) Metalin çözeltiden uzaklaştırıldığı bölgeye göre;

1. Hücre dışı birikim/çöktürme
2. Hücre yüzeyi biyosorpsiyon/çöktürme
3. Hücre içi birikim [75]



Şekil 2.4. Hücre metabolizmasına göre biyosorpsiyon mekanizmasının sınıflandırılması [75]



Şekil 2.5. Metal uzaklaştırılan bölgeye göre biyosorpsiyon mekanizmasının sınıflandırılması [75]

Şekil 2.5 çeşitli biyosorpsiyon mekanizmalarını şematik olarak göstermektedir. Metallerin hücre zarından geçerek taşınmasıyla hücre içi birikim elde edilir ve hücre içi birikim hücre metabolizmasına bağlıdır. Bu yüzden bu tür biyosorpsiyon canlı hücreler için geçerlidir. Hücre içi birikim mekanizmasıyla gerçekleşen biyosorpsiyon işlemi metal varlığında reaksiyona giren mikroorganizmanın aktif savunma sistemi ile ilgilidir. Bu yüzden bu durumda biyosorpsiyon hızlı gerçekleşmez, mikroorganizmanın reaksiyona girmesi için zaman gerekir [75].

Metal ve hücre yüzeyindeki fonksiyonel gruplar arasında fizikokimyasal etkileşimler (fiziksel adsorpsiyon, iyon değişimi, kompleksleşme) söz konusuysa, bu durum metabolizmadan bağımsız hücre yüzeyi sorpsiyonu olarak nitelendirilir. Mikrobiyal biyokütlenin hücre duvarının başlıca bileşenleri polisakkaritler, proteinler ve lipitlerdir. Bunun yanı sıra birçok metal bağlayan fonksiyonel gruplar (karboksilat, hidroksil, sülfat, fosfat ve amino grupları) içerirler. Metabolizmadan bağımsız bu tür biyosorpsiyon nispeten daha hızlı ve tersinirdir [76].

Çöktürme durumunda ise sınıflandırma tek bir şekilde ifade edilemez. Metal çöktürülmesi hem çözeltide hem de hücre yüzeyi üzerinde gerçekleşebilir. Dahası, toksik metallerin varlığında mikroorganizma çöktürme prosesini destekleyen bileşikler üretirse, çöktürme mekanizması hücre metabolizmasına bağlı olabilir. Diğer taraftan, metal ve hücre yüzeyi arasında kimyasal bir etkileşim gerçekleştiğinde çöktürme işlemi hücre metabolizmasından bağımsız hale gelebilir [75].

Aşağıda, her bir mekanizma için tanımlamalar yapılmıştır;

Hücre membranına taşıma

Yukarıda değinildiği gibi hücre membranına taşınma hücre metabolizmasına bağlı olarak gerçekleşir. Aslında bu tür mekanizma hakkında çok az bilgiye ulaşılabilir.

Hücre membranına taşıma mekanizması iki temel basamaktan oluşur. Birinci basamağı ağır metallerin metabolizmadan bağımsız olarak hücre duvarlarına bağlanması oluşturur. İkinci basamakta ise metabolizmaya bağlı olarak metal iyonları hücre içerisindeki membrana taşınır [75].

Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon van der Waals kuvvetlerinin varlığıyla ilintilidir. Çeşitli ağır metaller ile farklı mikroorganizmalar arasındaki elektrostatik çekim ile fiziksel adsorpsiyon gerçekleşebilmektedir [75].

İyon değişimi

Mikroorganizmaların hücre duvarları temel yapı taşları olarak polisakkarit içerirler. Doğal polisakkaritlerin iyon değişim özellikleri üzerine detaylı araştırmalar yapılmış ve çift değerlikli metal iyonlarının polisakkarit iyonlarıyla yer değiştirdiği (iyon değişimi) belirlenmiştir [75].

Kompleksleşme

Çözeltiden metalin uzaklaştırılması biyosorbentin hidroksil, amino, fosfat gibi aktif grupları ile metal iyonu arasındaki etkileşim sonrası hücre yüzeyinde kompleks oluşumu yoluyla gerçekleşir [75].

Çöktürme

Çöktürme terimi çoğu zaman çözünmeyen inorganik metal çökeltilerinin oluşumu olarak tanımlanır. Ama mikrobiyal hücreler tarafından gerçekleştirilen metal biyosorpsiyonunda organik metal çökeltiler de oluşabilir. Çökelme; mikrobiyal hücrenin içinde, mikrobiyal hücreye temas halinde veya mikrobiyal hücrenin katı fazından bağımsız bir şekilde gerçekleşebilir [77].

Şekil 2.4'de de görüldüğü gibi çöktürme hücre metabolizmasına bağlı olabilir ya da ondan bağımsız olabilir. Çökelme, hücre metabolizmasına bağlı ise bu mikroorganizmanın toksik bir metalle karşı karşıya geldiğinde mikroorganizmanın savunma sisteminin oluşturduğu bileşikler ile metal iyonunun reaksiyonu sonucunda meydana gelir. Eğer çökelme hücre metabolizmasına bağlı değilse bu sefer metal iyonu ile hücre yüzeyi arasında kimyasal bir etkileşim olur ve tutunma gerçekleşir [75].

2.5.2. Biyosorpsiyona etki eden faktörler

Biyosorpsiyona birçok faktör etki etmektedir. Biyokütlenin tipi ve yapısı en önemli faktörlerdendir. Kaynatma, kurutma, otoklavlama ve mekanik parçalanma gibi fiziksel ve kimyasal işlemler bağlanma özelliklerine etki ederler. Alkali ile işlem yapmak gibi kimyasal işlemler özellikle fungal sistemlerde genellikle biyosorpsiyon kapasitesini arttırmaktadır [71, 78]. Hücre boyutlarını, duvar bileşimini ve hücre dışı ürün oluşumunu

değiştirdiği için biyokütlenin büyümesi, beslenmesi ve yaşı da biyosorpsiyona etki etmektedir. Artan biyokütle derişimiyle birlikte birim ağırlık başına biyosorplanan madde azaldığı için biyosorpsiyon verimi azalmış olacaktır [79]. Bunların dışında pH, anyon ve katyonların varlığı, metal çeşitlemesi, kirletici çözünürlülüğü ve sıcaklık gibi fizikokimyasal faktörler de biyosorpsiyonu etkilemektedir [71]. Biyosorpsiyonu etkileyen ve üzerinde en çok parametrik çalışma yapılan bazı faktörler aşağıda detaylı olarak incelenmiştir.

Karıştırma hızı

Biyosorpsiyona etki eden faktörlerden birisi yöntemin gerçekleştiği ortamdaki karıştırma hızıdır. Biyosorpsiyon hızı, sistemin karıştırma hızına bağlı olarak ya film difüzyonu ya da por difüzyonu ile kontrol edilir. Eğer karıştırma işlemi yapılırsa tanecik etrafındaki sıvı film kalınlığı fazla olacak ve film difüzyonu, hızı sınırlandıran etmen olacaktır. Yeterli bir karışım sağlanırsa film difüzyon hızı, hızı sınırlandıran etmen olan por difüzyon noktasına doğru artar. Genelde por difüzyonu, yüksek derecede karıştırılan kesikli sistemlerde hızı sınırlandıran faktördür [80].

pH

Ortamın pH'ı birçok nedenden ötürü, biyosorpsiyonu etkileyen önemli bir parametredir. Organik asitler düşük pH değerlerinde daha fazla adsorbe olurken organik bazlar yüksek pH'da daha iyi adsorplanır [59].

Sıcaklık

Sıcaklık biyosorpsiyonu etkileyen bir diğer faktördür ve biyosorpsiyonun gerçekleştiği reaksiyonlarda önemli bir parametredir. Teorik olarak sıcaklık arttıkça biyosorpsiyon azalmaktadır. Biyosorpsiyonunun ilk anlarında biyokütleye bağlanan iyonlar artan sıcaklık nedeniyle tekrar biyokütleden salınma eğilimindedirler [82]. Deng ve ark. benzer sıcaklık aralıklarında gerçekleştirdiği çalışmada sıcaklık artışı ile biyosorpsiyonun arttığını ve gerçekleşen reaksiyonun endotermik olduğunu belirtmişlerdir [83]. Bu sonuçların yanı sıra Kuyucak ve Volesky *Ascophyllum nodosum* biyokütlesi ile Co giderimi çalışmasında, sıcaklığın 4°C'den 23°C'ye yükselmesi sonucu iyonların giderim yüzdesinin %50–70

arttığını göstermişlerdir. Sıcaklık 40°C'ye çıktığında ise az miktarda tutunmanın gerçekleştiğini ve 60°C ve üzeri sıcaklıklarda biyosorbentin yapısında meydana gelen değişimden dolayı bir değişiklik olduğunu ve biyosorpsiyon kapasitesinde biyokütlenin bozulmasından dolayı azalma meydana geldiğini belirtmişlerdir [85]. Biyosorpsiyon, endotermik proseslerde sıcaklık artışıyla artarken, sıcaklığın düşmesiyle azalır. Bununla birlikte biyosorpsiyon işlemi ekzotermik özellik gösterdiğinde, sıcaklık azalınca biyosorpsiyon kapasitesi artacaktır [81].

Biyokütle miktarı

Biyosorpsiyon yöntemlerine etki eden önemli faktörlerden biride biyokütle miktarıdır. Genel bir kural olarak sabit bir başlangıç metal konsantrasyonunda biyosorpsiyon yöntemlerinin gerçekleştiği çözelti ortamındaki biyokütle miktarının artması ile biyosorpsiyon verimi artmaktadır. Başlangıç konsantrasyonu sabit iken çözeltide kalan iyon konsantrasyonunun azalması ve biyokütle miktarının artması ile biyosorpsiyon kapasitesi azalmaktadır [59].

2.5.3. Biyosorpsiyonun uygulama alanları

1980'ler ve 1990'larda biyosorpsiyonun kullanıldığı birkaç pilot tesis ve ticari ünite Amerika'da inşa edilmiştir (Çizelge 2.4). Bu pilot tesisler biyosorpsiyonun metal kenetlenme/geri kazanım prosesleri için özellikle de uranyum söz konusuyken uygulanabilirliğini doğrulamıştır.

Biyosorpsiyon kendine özgü bir karakteristiğe sahip bir prosestir. Biyosorpsiyon, çözünmemiş metalleri çok seyreltik kompleks çözeltilerden yüksek bir verimle ayırabilir. Bu özelliği biyosorpsiyonu, yüksek hacimli ve düşük derişimli kompleks atık suların arıtılması için ideal bir yöntem haline getirmektedir. Ayrıca son zamanlarda, biyoreaktörlerde metabolik olarak aktif mikrobiyal hücreler varlığında; biyosorpsiyon, paralel bir mekanizma gibi katkı sağlar [86, 87].

Çizelge 2.4'de biyosorpsiyon prosesinin kullanıldığı pilot tesisler, bu tesislerde kullanılan mikroorganizmalar ve immobilizasyon matriksi gösterilmiştir.

Çizelge 2.4. Amerika'daki biyosorpsiyon pilot tesisleri [88–92]

İsim	**Mikroorganizma**	**İmmobilizasyon Matriksi**
Bio-fix U.S. Bureau of Mines, (Golden, Colorado)	Siyanobakteri (*Spirulina*) Maya Alg Bitkiler (*Lemna* sp., *Sphagnum* sp.)	Polietilen veya Polipropilen veya dimetilformid içinde polisülfon
AMT-Bioclaim	*Bacillus subtilis*	
AlgaSORB^{TM} Bio-recovery system Inc., (Las Cruces, New Mexico)	*Chlorella vulgaris*	Silika veya poliakrilamid jel
B.V.Sorbex Inc., (Montreal, Canada)	*Sargassum natans* *Ascophyllum* *nodosum* *Halimeda opuntia* *Palmyra pamata* *Chondrus crispus* *Chlorella vulgaris*	
Tsezos - Baird- Shemilt	*Rhizopus arrhizus*	Patentli yöntemler

Metal iyonlarının mikrobiyal hücrelerce biyosorpsiyonu sonucu oluşan katı atığın yönetilmesinde uygulanan arıtım prosedürü ve sorbe edilen metal iyonlarının karakteristikleri göz önünde bulundurulmalıdır. Eğer mikrobiyal hücreler kimyasal bir matrikste sorbent moleküllerle birlikte immobilize ediliyorsa bu sürecin ekonomik hale getirilmesinde tek metot, geri kazanılacak metalin ekonomik değerinden bağımsız olarak metallerin desorbe edilmesi olacaktır. Genellikle metaller, seyreltik asit veya şelatlaştırıcı/kelatlaştırıcı bileşenler gibi bir desorbant ajanıyla süzülerek geri

kazanılmaktadırlar. Fakat sürecin ekonomisi açısından metal geri kazanımı önemli bir parametre oluşturmuyorsa, yüklenen biyokütle kurutma işleminden sonra atık su yönetimi için belirlenen güvenlik düzenlemeleri ışığında işleme tabi tutulmalıdır [93].

2.5.4. Biyosorpsiyonun avantajları ve dezavantajları

Biyosorpsiyonun avantajları ve dezavantajları maddeler halinde aşağıda verilmiştir:

Biyosorpsiyonun avantajları;

- Ölü biyokütle genellikle atık veya doğal bir kaynaktan kolay ve ucuza elde edilebilir.
- Biyokütle cansız olduğundan üreme parametreleri elimine edilebilir.
- Boya giderimi çok hızlıdır ve verimlidir, biyosorbent materyal genellikle bir iyon değiştirici gibi davranmaktadır.
- Ölü hücreler toksisiteden etkilenmezler.
- Adsorbat desorbe edilebilir veya geri kazanılabilir.
- Sistem matematiksel olarak tanımlanabilir.
- Çamur oluşumu yoktur.
- Boya seçiciliği; farklı türdeki biyokütlelerin boya sorbsiyon performansı farklı boyalara göre değişkenlik gösterebilir [94].

Biyosorpsiyonun dezavantajları;

- Hücre yüzeyi çok hızlı bir şekilde metale/boyaya doygun hale gelmektedir. Yüzeyde metali/boyayı tutan yerler dolduğunda daha ileri arıtım için metali/boyayı desorbe etmek gerekmektedir.
- Ölü hücreler çökmeyi kolaylaştıran metalin değerliğini biyolojik olarak değiştirme potansiyeline sahip değildir.
- Adsorpsiyon pH gibi etkilere duyarlıdır.
- Organik türleri, metabolik olarak parçalama potansiyeline sahip değildir.
- Literatürde en çok karşılaşılan biyosorbentler mantar ve alglerdir. Dolayısıyla bu biyosorbentlerin doğal ortamından toplanması ve nakliyesi biyosorbent maliyetini arttırmaktadır [59, 94, 95].

2.6. Optimizasyon

Optimizasyon, prosesin belirlenen hedefler (yanıtlar) doğrultusunda, bağımsız değişkenlerin birbirleriyle olan etkileşimleri ve bu bağımsız değişkenlerin hedefe (yanıta) olan etkileri de göz önünde bulundurularak bir araya getirilip uygulanması işlemidir. Herhangi bir optimizasyon prosedürü, genellikle hedef fonksiyonu adı verilen önceden tanımlanmış kriterleri maksimize veya minimize etmek için karar değişkenleri adı verilen belirlenen koşulların değiştirilmesini içerir [96, 97].

2.6.1. Cevap Yüzey Yöntemi

Cevap Yüzey Yöntemi, "Denemelerin Optimum Koşullara Ulaşması" ismi ile 1951 yılında Box ve Wilson tarafından geliştirilmiş ve tanımlanmıştır. İlk olarak kimya endüstrisine uygulanmıştır. Myers ve Montgomery Cevap Yüzey Yöntemi'ni, proseslerin geliştirilmesi ve optimizasyonu için gerekli istatistiksel ve matematiksel tekniklerin birlikte kullanıldığı bir yöntem olarak tanımlamıştır [17].

Cevap Yüzey Yöntemi, proses değişkenlerinin deneysel uzayını araştırmak için deneysel stratejileri, sistemin yanıtı ve üzerinde etkili olan bağımsız değişkenler arasındaki ilişkiyi belirlemek için kullanılan empirik modelleme tekniklerini ve proses değişkenlerinin sistemin yanıtında arzu edilen etkiyi gösterdiği seviyelerinin bulunması için kullanılan optimizasyon tekniklerini içermektedir [98].

Cevap Yüzey Yöntemi genel olarak 3 aşamadan (eleme denemeleri, bölge araştırması ve işlemin veya ürünün optimizasyonu) oluşmaktadır. Eleme denemeleri, daha az sayıda ve daha verimli esas deneme yapılmasına olanak sağlamaktadır. İkinci aşama olan bölge araştırmasında amaç, eleme denemeleri ile belirlenen bağımsız değişkenlerin sistemin yanıtında oluşturdukları değerlerin, optimum noktaya yakın sonuçlar verip vermediğini belirlemektir. Cevap Yüzey Yöntemi'nin üçüncü aşaması, işlem optimum noktaya yaklaşıldığında başlar. Gerçek yanıt fonksiyonu optimum nokta etrafında önemli bir eğrilik göstermektedir. Bu eğriliğin tahminlenmesinde lineer olmayan modeller, genellikle ikinci dereceden polinomiyal modeller, üssel modeller veya eksponensiyel modeller kullanılır. Uygun bir model elde edildikten sonra, bu model optimum noktanın araştırılmasında kullanılır [97].

Merkezi Kompozit Tasarım (MKT)

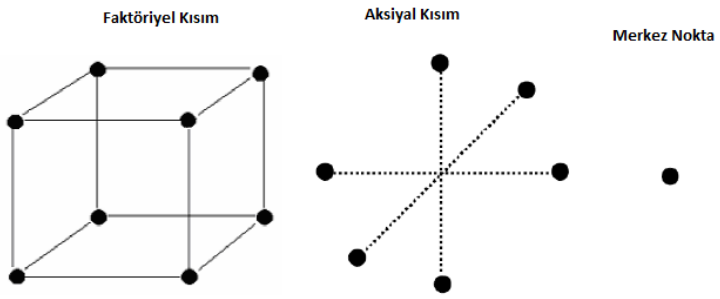
Merkezi Kompozit Tasarım (MKT), Cevap Yüzey Yöntemi (CYY) içerisinde bulunan ve en çok kullanılan istatistiksel optimizasyon yöntemidir. Merkezi Kompozit Tasarım ardışık deneysel çalışmalar için çok uygundur. Söz konusu tasarım yönteminde; en yüksek faktör düzeyi, en düşük faktör düzeyi ve faktörler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

- Faktöriyel noktalar; bir faktörün +1 veya -1 yani en yüksek veya en düşük düzeylerinden oluşur
- Aksiyal noktalar; değişken sayısına bağlı olarak merkezden α uzaklığında olan noktalardan oluşur. İki düzey noktalarının daha da ötesinde olan, program tarafından belirlenen +α ve -α değerleridir.
- Merkez nokta; Parametrelerin iki düzey (faktoriyel) noktalarının orta noktalarıdır ve deneysel hatayı tahmin etmek için tekrar edilirler [99].

Bu tasarımın taşıdığı özellikler şunlardır:

- Yapılacak deney sayısı, $N= k^2 +2k+c_p$ eşitliği ile bulunur. Burada k etken sayısı, c_p ise merkezdeki tekrar sayısıdır.
- α değeri değişken sayısına bağlı olan bir değerdir ve $\alpha =2^{k/4}$ eşitliği ile bulunur.
- Tasarımdaki bütün faktörler beş seviyede (−α, −1, 0, +1, + α) çalışılır [100].

Şekil 2.6'da üç değişkenli MKT bileşenleri gösterilirken; Çizelge 2.5'de ise MKT'ye ait deneysel düzende kodlanmış değerler gösterilmektedir.



Şekil 2.6. Merkezi kompozit tasarımın (MKT) bileşenleri [100]

Çizelge 2.5. Üç değişken için MKT deney matriksi [100]

	X_1	X_2	X_3
Faktöriyel kısım	-1	-1	-1
	1	-1	-1
	-1	1	-1
	1	1	-1
	-1	-1	1
	1	-1	1
	-1	1	1
	1	1	1
Aksiyal kısım	-α	0	0
	α	0	0
	0	-α	0
	0	α	0
	0	0	-α
	0	0	α
Merkez nokta	0	0	0

İstatistiksel analizde kullanılan kavramlar ve Design Expert 9 programı

Regresyon katsayısı (R^2)

Model tarafından belirlenen ortalama etrafındaki değişkenlik miktarını ölçen kavrama regresyon katsayısı denir ve R^2 sembolüyle ifade edilir. R^2 değeri Eş. 2.19 ile hesaplanır [99].

$$R^2 = 1 - \left[\frac{SS_{Artık}}{SS_{Artık} - SS_{Model}}\right] = 1 - \left[\frac{SS_{Artık}}{SS_{Toplam} - SS_{Eğrilik} - SS_{Block}}\right] \quad (2.19)$$

Düzeltilmiş regresyon katsayısı (R^2_{adj})

Model tarafından belirlenen ortalama etrafındaki değişkenlik miktarını ölçen ve modeldeki terim sayısına göre ayarlayan kavrama düzeltilmiş regresyon katsayısı denir ve R^2_{adj} sembolüyle ifade edilir. Modeldeki terim sayısı arttıkça, düzeltilmiş regresyon katsayısı azalır. R^2_{adj} değeri Eş. 2.20 ve Eş. 2.21 ile hesaplanabilir [99].

$$R^2_{adj} = 1 - \left[\frac{\left(\frac{SS_{Artık}}{df_{Artık}}\right)}{\left(\frac{SS_{Artık} + SS_{Model}}{df_{Artık} + df_{Model}}\right)}\right] \tag{2.20}$$

$$R^2_{adj} = 1 - \left[\frac{\left(\frac{SS_{Artık}}{df_{Artık}}\right)}{\left(\frac{SS_{Toplam} - SS_{Eğrilik} - SS_{Block}}{df_{Toplam} - df_{Eğrilik} - df_{Block}}\right)}\right] \tag{2.21}$$

Yeterli hassasiyet değeri

Yeterli hassasiyet değeri, tasarım noktalarındaki tahminlenen değer aralıklarıyla, ortalama tahmin hatasını karşılaştıran bir orandır. Bu oranın 4'ten fazla olması yeterli model tahminlemesinin gerçekleştiğini gösterir. Yeterli hassasiyet değeri Eş. 2.22 ve Eş. 2.23 ile hesaplanır [99].

$$\frac{\max(\hat{Y}) - \min(\hat{Y})}{\sqrt{\bar{V}}\,x\sqrt{(\hat{Y})}} > 4 \tag{2.22}$$

$$\bar{V}(\hat{Y}) = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} \bar{V}(\hat{Y}) = \frac{p\sigma^2}{n} \tag{2.23}$$

Varyasyon katsayısı

Standart sapmanın ortalamaya göre % değişimini tanımlayan kavrama varyasyon katsayısı denir. Varyasyon katsayısı ne kadar küçükse o deneme veya çalışma sonucu da o kadar güvenilir veya doğru denilebilir [99].

Varyans analizi

Varyans analizi, normal dağılış gösteren iki ya da daha fazla grup arasındaki farklılığın önemli olup olmadığını belirlemede ve bu farklılığı oluşturan sebepleri kontrolde kullanılan bir metottur [101].

Çizelge 2.6. Genel Varyans Analizi Tablosu [101]

Kitle	1	2	...	k	
Örneklem Hacmi	n_1	n_2	...	n_k	
Örneklem Birimleri	X_{11} X_{12} X_{13} . . . X_{1n1}	X_{21} X_{22} X_{23} . . . X_{2n2}	... ...	X_{k1} X_{k1} X_{k1} . . . X_{knk}	
Örneklem Birimlerinin Toplamı	X_1	X_2	...	X_k	X
Örneklem Ortalaması	$\overline{X_1}$	$\overline{X_2}$	...	$\overline{X_k}$	$\bar{X}$

Tablonun oluşturulması için kullanılan denklemler aşağıda verilmiştir;

$$x_i = \sum_{j=1}^{n_i} x_{ij} \qquad i = 1, 2, 3, \ldots n_i \tag{2.24}$$

$$x = \sum_{i=1}^{k} x_i \qquad n = \sum_{i=1}^{k} n_i \tag{2.25}$$

$$\bar{x} = \frac{x}{n} = \frac{\sum_{i=1}^{k} \sum_{j=1}^{n_i} x_{ij}}{n} = \frac{\sum_{i=1}^{k} n_i \overline{x_i}}{n} \tag{2.26}$$

Gözlemlerin genel değişebilirliği "genel kareler toplamı" denilen bir ifadeyle ölçülür ve bu ifade Eş. 2.27'de gösterilmiştir [101].

$$\text{G. K. T} = \sum_{i=1}^{k}\sum_{j=1}^{n_i}(x_{ij} - \bar{x})^2 \tag{2.27}$$

Grup (kitle) ortalamaları arasındaki değişebilirlik "gruplar arası kareler toplamı" denilen bir ifadeyle ölçülür ve bu ifade Eş. 2.28 ile gösterilmiştir [101].

$$\text{G. A. K. T} = \sum_{i=1}^{k} n_i(\overline{x_i} - \bar{x})^2 \tag{2.28}$$

Gruplar (kitleler) arasındaki değişebilirlik "gruplar içi kareler toplamı" denilen bir ifadeyle ölçülür ve bu ifade Eş. 2.29 ile gösterilmiştir [101].

$$\text{G. İ. K. T} = \sum_{i=1}^{k}\sum_{j=1}^{n_i}(x_{ij} - \overline{x_i})^2 \tag{2.29}$$

Genel kareler toplamı; gruplar içi kareler toplamı ve gruplar arası kareler toplamı ifadelerinin toplamına eşittir. Genel kareler toplamının, gruplar içi ve gruplar arası kareler toplamı gibi iki bileşene ayrılması, kitle ortalamalarının eşitliğinin testi için varyans analizinin temelini oluşturur. Bu durum Eş. 2.30 ile ifade edilmiştir [101].

$$\text{G.K.T} = \text{G.İ.K.T} + \text{G.A.K.T} \tag{2.30}$$

Varyans analizinde önem kontrolü

Burada grupların ortalamaları ve varyansları arasında farkın önemli olup olmadığına bakılacaktır.

Aynı varyansa sahip k tane normal dağılmış kitlenin ortalamalarının testinde hipotezler:

"$H_0 : \mu_1 = \mu_2 = \ldots = \mu_k$"

"H_1 : kitle ortalamalarından en az ikisi farklıdır" şeklinde kurulur.

$\frac{G.A.K.O}{G.İ.K.O}$ oranının payı $(k-1)$, paydası $(n-k)$ serbestlik dereceli F dağılımına sahiptir.

Eğer sıfır hipotezimiz doğru ise bu iki kareler ortalamasının değerleri birbirine yaklaşacak ve bunun sonucu olarak da $\frac{G.A.K.O}{G.İ.K.O}$ değeri yaklaşık olarak bir değerine eşit çıkacaktır. Hesaplanan değer, tablodan (k-1) ve (n-k) serbestlik derecelerinde bulunan değer ile karşılaştırılır. Eğer $\frac{G.A.K.O}{G.İ.K.O} > F_{1-\alpha}$ ise H_0 hipotezi reddedilir (α önem düzeyi). Bu anlatılanların varyans tablosunda özetlenmiş hali Çizelge 2.7'de yer almaktadır [101].

Çizelge 2.7. Varyans Analizi Tablosu [101]

Değişkenlik kaynağı	Serbestlik derecesi	Kareler toplamı	Kareler ortalaması	F
Gruplar arası	k-1	G.A.K.T	$G.A.K.O = \frac{G.A.K.T}{k-1}$	$\frac{G.A.K.O}{G.İ.K.O}$
Gruplar içi	n-k	G.İ.K.T	$G.İ.K.O = \frac{G.İ.K.T}{k-1}$	
Toplam	n-1	G.K.T		

Artıklar

Her nokta için gerçek değerlerle tahmin edilen değerler arasındaki farktır ve Eş.2.31 ile ifade edilir [99].

$$e_i = y_i - \hat{y}_i \tag{2.31}$$

Student t'ye dönüştürülmüş artıklar

Student t'ye dönüştürülmüş artıklar Eş. 2.32 ile hesaplanır ve artıkların dağılımını gözlemlemek için sıklıkla kullanılır.

$$t_i = \frac{e_i}{s_{-i}\sqrt{(1-h_{ii})}}, i = 1,2,3 \ldots . n \tag{2.32}$$

Hat matrisi aşağıdaki gibi ifade edilir:

$h_{(nxn)}=X(X^{ı}X)^{-1}X^{ı}$

Hesaplamalar sonunda elde edilen stundent t'ye dönüştürülmüş olan artıklar n-p-1 serbestlik dereceli t dağılımına göre kıyaslanır. Eğer t çizelge değeri t_i değerinden daha büyükse "bu gözlemin denkleme etkisi vardır", t çizelge değeri t_i değerinden küçükse "bu gözlemin denkleme etkisi yoktur" şeklinde yorumlanır [99].

Uyum yokluğunun test edilmesi

Uyum yokluğu seçilen model verileri iyi bir şekilde tanımladığı zaman ortaya çıkar. Uyum yokluğunun olup olmadığına tahmin edici değişkenler için cevap değişkeninin aldığı değerler tekrarlı bir şekilde elde edildiği durumdaki gözlenen hata ile eğrinin uyumundaki hata karşılaştırılarak karar verilir. Uyum yokluğunun var olması bulunan modelin tahmin edici özelliğinin istatistiksel bir anlamlılığa sahip olmadığını gösterir. Bu sorunun giderilmesinde kullanılan iki yöntem vardır. Bunlardan birincisi verilerin dönüştürülmesi diğeri ise modelin genişletilerek daha kompleks ve daha fazla sayıda verinin elde edilmesidir.

Cevap değişkeninin her bir X_i tahmin edicisi için aldığı "m" tane değeri gösteren "n_i" tane gözleme sahip olduğumuzu varsayalım. y_{ij} cevap değişkeninin j. gözlem, i. tahmin edici değişken için aldığı değerleri, n bütün gözlem değerlerinin toplamını gösterir. Varyans analizi çizelgesinde yer alan artık kareler toplamının iki bileşeni vardır.

$$SS_E = SS_{PE} + SS_{LOF} \tag{2.33}$$

$$SS_{PE} = \sum_{i=1}^{m}\sum_{j=1}^{n_i}\left(y_{ij} - \hat{y}_i\right)^2 \tag{2.34}$$

$$SS_{LOF} = \sum_{i=1}^{m} n_i(\bar{y}_i - \hat{y}_i)^2 \tag{2.35}$$

Uyum yokluğunun test edilmesi için kurulacak olan kontrol hipotezi "uyum yokluğu vardır" şeklindedir. Kontrol hipotezinin reddedilmesi durumunda oluşturulan modelin veri setini iyi bir şekilde temsil ettiğine karar verilir [102].

Uyum iyiliğinin test edilmesi için Eş. 2.36 kullanılır [17]:

$$F_0 = \frac{SS_{LOF}/(m-p)}{SS_{PE}/(n-m)}_{LOF} = \frac{MS_{LOF}}{MS_{PE}} \tag{2.36}$$

Design Expert 9 programı ve kullanım esasları

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

- İncelenecek parametrelerin alt ve üst sınırları programa girilmiştir ve MKT'ye uygun olan deney planı elde edilmiştir.
- Önerilen deney planı doğrultusunda deneyler yapılmıştır ve bulunan cevap değerleri (% boya giderimi ve biyosorbent kapasitesi) programa girilmiştir.
- Girilen değerler sonucunda programla ANOVA testi yapılmıştır.
- Model eşitlikleri, kodlanmış ve gerçek değerler cinsinden belirlenmiştir.
- Model uygunluğunun test edilmesi için program tarafından oluşturulan; normal olasılık grafiği, teorik olarak hesaplanan değerlere karşı gözlenen değerlerin dağılımı grafiği, tahmini cevap değerlerine karşı artık değerlerin dağılımı grafiği ve Outlier T değerlerine karşı tahmini cevap değerlerinin dağılımı grafiği kullanılmıştır.
- Oluşturulan modelin tanımlayıcı istatistiksel değerleri programla belirlenmiştir.
- Deney verilerinin bir dönüştürmeye ihtiyacı olup olmadığı Box-Cox grafiğiyle incelenmiştir.
- Parametrelerin, cevap fonksiyonlarına tek tek etkilerini incelemek için program tarafından oluşturulan tek faktör grafikleri kullanılmıştır.
- Parametrelerin ikili etkileşimlerinin cevap fonksiyonuna etkisini incelemek için program tarafından çizilen cevap yüzey grafikleri kullanılmıştır.
- Cevap fonksiyonlarının optimizasyonu için programda yer alan nümerik yöntemden yararlanılmıştır.

3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Bu çalışmada, *S. cerevisiae* mayası ile Remazol Orange RR biyosorpsiyonu parametrik ve Cevap Yüzey Yöntemi ile incelendiği için, bu konuda yapılmış çalışmalar araştırılmıştır. Bu çalışmalar; giderilecek atık türü, kullanılan biyosorbent ve incelenen parametreler düşünülerek incelenmiştir.

Suteu ve ark. tarafından yapılan çalışmada Brilliant Red HE-3B reaktif boyasının *S. cerevisiae* ölü biyokütlesi tarafından kesikli sistemde biyosorpsiyonu incelenmiştir. Denge deney verilerinin incelenmesinde Freundlich, Langmuir ve Dubinin-Radushkevich izoterm modelleri kullanılmış ve bu modeller arasında en iyi uyum Freundlich ve Langmuir izotermleriyle bulunmuştur. Çalışma sonucunda 20^{o}C'de kapasite 104,2 mg/g olduğu ve kesikli biyosorpsiyon prosesinin ikinci derecemsi kinetik modele uygun olarak ilerlediği rapor edilmiştir. Elde edilen sonuçlarla, biyokütle tarafından gerçekleştirilen reaktif boya biyosorpsiyonunun endotermik bir fiziksel-kimyasal süreç olup temel olarak pozitif yüklü biyokütle yüzeyi ile anyonik boya molekülleri arasındaki elektrostatik etkileşimlere dayandığı belirtilmiştir. Yürütülen çalışmada biyosorpsiyon mekanizması FTIR spektroskopisi ve mikroskobik ölçümlerle de doğrulanmıştır. Yapılan FTIR ölçümleri ile biyosorbentin sahip olduğu hidroksil, amin ve amid gruplarının boya molekülünün bağlanmasında görev alabileceği yorumu getirilmiştir [103].

Ghaedi ve ark. tarafından yapılan çalışmada Brilliant Green ve Methylene Blue boyalarının ikili sistemlerden *S. cerevisiae* kullanılarak biyosorpsiyonu araştırılmıştır. Çalışmada optimum biyosorpsiyonun pH 6'da gerçekleştiği belirlenmiş ve bu durumun mevcut sistemin teknolojik uygulamalarda da kullanılabilirliğini arttıracağı rapor edilmiştir. Elde edilen denge verilerinin Freundlich izoterm modeline uyum gösterdiği belirlenmiştir. Bunun yanısıra çoklu boya bileşeni içeren sistemlerde biyosorpsiyonun önemi vurgulanmıştır. Çalışılan boyaların *S. cerevisiae* tarafından hızlı bir şekilde biyosorpsiyona uğratıldığı ve oda sıcaklığında yaklaşık 5 dakika içerisinde dengeye ulaşıldığı belirtilerek *S. cerevisiae*'nın iyi bir adsorbent olduğu vurgulanmıştır. Adsorbent miktarının biyosorpsiyona etkisinin de incelendiği çalışmada artan adsorbent miktarının yüzey alanında ve adsorpsiyon bölgelerinde artış sağlamak yoluyla boya biyosorpsiyonunu arttırdığı fakat belli bir adsorbent miktarından sonra dengeye ulaştığı belirtilmiştir. Yürütülen çalışmada ikili karışım halinde bulunan boyaların konsantrasyonlarının

simültane olarak belirlenebilmesi amacıyla geliştirilen türevlendirilmiş spektrofotometrik metod kullanılmıştır [104].

Farah ve El-Gendy tarafından yapılan çalışmada Acid Red 14 (AR14) anyonik boyasının kuru *S. cerevisiae* biyokütlesi tarafindan biyorsopsiyonu denge, kinetik ve termodinamik açıdan incelenmiştir. Kesikli olarak yürütülen deneylerde boya konsatrasyonu, sıcaklık, temas süresi, adsorbant dozajı, karıştırma hızı, pH ve tuz konsantrasyonu parametreleri incelenmiştir. Mevcut sistemin yüksek korelasyon katsayısı ve düşük standart sapma değerleriyle ikinci derecemsi kinetik modelle daha iyi açıklanabildiği ortaya konmuştur. Biyosorpsiyon prosesinin kimyasal bir adsorpsiyon olup endotermik karakterde gerçekleştiği tespit edilmiştir. Kesikli biyosorpsiyon deneylerinde elde edilen denge verileri en iyi Langmuir modeliyle uyum sağlamıştır. Sıcaklığın adsorpsiyona etkisinin incelendiği çalışmalarda sıcaklıktaki artışın giderim oranında da artış sağladığı gözlenmiş ve adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğu belirtilmiştir. Sıcaklık artışının etkisi, boya moleküllerin mobilitelerindeki artış ile adsorbent yüzeyindeki gözenek boyutlarının artması ve adsorbent yüzeyinin aktivasyonuyla açıklanmıştır. Karıştırma hızındaki artışın biyosorpsiyon üzerinde olumlu etki gösterdiği belirtilmiştir. Çalışmada boya çözeltisinin sahip olduğu başlangıç pH değerinin biyosorbent yüzeyindeki bağlanma bölgelerini ve kullanılan boyanın sudaki kimyasını etkilemesi açısından önemli olduğu vurgulanmıştır. Bu çalışmada genel olarak asidik boya gideriminin asidik çözeltilerde nötral veya bazik çözeltilere kıyasla daha verimli gerçekleştiği yorumu getirilmiştir. [105].

Mahmoud ve ark. tarafından yürütülen çalışmada Ramazole Blue boyasının *S. cerevisiae* kullanılarak giderimi araştırılmıştır. Farklı deneysel parametrelerin giderim üzerine etkisinin incelendiği çalışmada optimum pH değeri 2 olarak bulumuştur. Denge derişimi ve dengede adsorpsiyon kapasitesi değerleri Langmuir ve Freundlich izotermleri kullanılarak belirlenmiştir. Farklı başlangıç boya konsantrasyonlarındaki giderimin incelenmesiyle başlangıç konsantrasyonundaki artışın giderimi hızlandırdığı fakat belli bir konsantrasyonun üzerinde biyosorbentin doyuma ulaşması nedeniyle bu etkinin kaybolduğu ve giderimde azalma gözlendiği belirtilmiştir. Biyosorbent miktarının optimizasyonunda biyosorbent miktarındaki artışla biyokütle başına düşen giderim miktarının azaldığı gözlenmiş ve bu durum perdeleme etkisi ve maya partiküllerinin mobilitesindeki azalışla açıklanmıştır [58].

Wanyonyi ve ark. tarafından gerçekleştirilen çalışmada Congo Red (CR) boyasının kurutulmuş *Eichhornia crassipes* kökleri kullanılarak sulu çözeltilerden adsorpsiyonu incelenmiştir. Deneysel veriler adsorpsiyon sürecinin etkileşim süresi, adsorbent miktarı, başlangıç boya konsantrasyonu ve partikül boyutu parametrelerinden yüksek oranda etkilendiğini ortaya koymuştur. Sorpsiyon kinetiğinin ikinci derecemsi bir kinetik modeli takip ettiği ve Freundlich izoterm modeliyle en iyi uyumu gösterdiği belirtilmiştir [106].

Kabbout ve Taha tarafından yürütülen çalışmada *Aspergillus fumigatus* biyokütlesinin Methylene Blue (MB) boyasının gideriminde kullanılabilirliği incelenmiştir. Biyosorpsiyon veriminin bazik koşullarda arttığı 7 ile 13 arasında ise yaklaşık 90% olduğu hesaplanmıştır. Biyosorpsiyon için optimum sıcaklık parametresi oda sıcaklığı olarak belirlenmiştir. Çalışmada gerçekleşen adsorpsiyon sürecinin Langmuir ve Freundlich izotermleriyle uyumlu olduğu rapor edilmiştir [107].

Podstawczyk ve ark. tarafından yürütülen çalışmada yumurta kabuklarının Malachite Green boyasının gideriminde kullanılması incelenmiştir. Çalışma kapsamında biyosorpsiyon sürecinde boya moleküllerinin yumurta kabuklarına bağlanma mekanizması Cevap Yüzey Yöntemi (CYY) Box-Behnken tasarımı kullanılarak optimize edilmiştir. Boya moleküllerinin yumurta kabuklarına bağlanmasında görev alacak fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla alınan FT-IR ölçümleri karbonat grubunun önemli bir rol üstlendiğini ortaya koymuştur. Malachite green biyosorpsiyonu için CYY ile oluşturulan quadratik polinom eşitliğinin deneysel verilerle uyumu regresyon katsayısı ve ANOVA analizi ile ortaya konmuştur [108].

Arı ve Çelik tarafından yapılan çalışmada Orange G boyasının biyosorpsiyonu incelenmiş, anyonik ve katyonik boyalara bağlanabilme özelliği olduğu bilinen *Pyracantha coccinea* bitkisi biyosorbent olarak kullanılmıştır. Çalışmada bitkinin doğal haline kıyasla katyonik olarak modifiye edilmiş halinin daha iyi bir biyosorbent olduğu rapor edilmiştir. Kesikli ve sürekli sistemlerin kullanıldığı çalışmada pH, biyosorbent dozu, etkileşim sıcaklığı ve süresi, boya konsantrasyonu, tuz konsantrasyonu ve akış hızı gibi parametreler optimize edilmiştir. Çalışmada optimize edilmiş kesikli süreçte boya gideriminin yaklaşık %96 seviyesinde olduğu rapor edilmiştir. Elde edilen kinetik veriler ikinci derecemsi bir modele uyum sağlarken, denge durumu verileri Langmuir izoterm modelleriyle uyum sağlamıştır.

Çalışma sonucunda modifiye *P. coccinea*'nın azo boyalarının atık sulardan uzaklaştırılmasında etkin olarak kullanılabileceği belirtilmiştir [109].

Tunalı ve ark. tarafından gerçekleştirilen çalışmada Acid Red 57 (AR57)'in, konserve endüstrisinde sıklıkla atık ürün olarak bırakılan *Phaseolus vulgaris L.* biyokütlesi üzerine biyosorpsiyonu değişen pH, etkileşim süresi, biyosorbent konsantrasyonu ve sıcaklık değerleri için kesikli sistemde incelenmiştir. Çalışmada boya biyosorpsiyonunun hızlı bir şekilde gerçekleştiği ve 20 dakika içinde dengeye ulaştığı belirtilmiştir. Biyosorpsiyon denge verilerinin yüksek korelasyon katsayılarıyla Langmuir izoterm modeline uyduğu saptanmıştır. Langmuir izoterm modeline göre *P. vulgaris* L.' nin AR57 boyası için 20 ^{o}C'deki maksimum biyosorpsiyon kapasitesi $4{,}09\times10^{-4}$ mol /g veya 215,1 mg/g olarak belirlenmiştir. AR57'nin biyosorpsiyonu için belirlenen termodinamik parametreler bu biyosorpsiyonun spontan ve ekzotermik olduğunu göstermiştir. İkinci derecemsi kinetik model; farklı sıcaklıklarda, AR57 boyasının *P. vulgaris* L. üzerine biyosorpsiyon davranışını açıklamak için kullanılmıştır. Matriks etkisinin biyosorpsiyonu ne şekilde etkilediğinin belirlenmesi amacıyla biyokütle giderim etkinliği ayrıca gerçek tekstil atık sularında da incelenmiş ve elde edilen verilerle biyosorpsiyon üzerinde dikkate değer bir matriks etkisinin gözlenmediği belirtilmiştir. *P. vulgaris* L. 'nın maksimum biyosorpsiyon kapasitesinin pH 2'de gerçekleştiği tespit edilmiştir. Bu durum AR57 ile *P. vulgaris* L. 'in yüzeyi arasındaki elektrostatik etkileşimle ve çözelti pH'sı arttıkça, biyosorbent yüzeyindeki pozitif yüklü bölgelerin sayısının azalması, negatif yüklü bölgelerin sayısının artmasıyla açıklanmıştır. Bazik pH değerlerinde minimum biyosorpsiyonun gözlenmesi durumu ise bazik koşullarda ortamda aşırı miktarda bulunan hidroksil iyonları ile negatif yüklü boya iyonlarının biyosorpsiyon bölgeleri için yarışma halinde olmalarıyla açıklanmıştır. Sıcaklığın biyosorpsiyona etkisinin incelendiği çalışmada dengeye ulaşılmadan önce sıcaklıkla biyosorpsiyon hızının arttığı görülse de biyosorpsiyon kapasitesinin azaldığı ve bu aşamada sürecin kinetik kontrollü olarak ilerlediği belirtilmiştir. Dengeye ulaşıldıktan sonra artan sıcaklıkla biyosorpsiyon kapasitesinin azaldığı ve bu durumun biyosorpsiyon sürecinin ekzotermik bir süreç olduğunu belirttiği vurgulanmıştır [110].

Akar ve ark. tarafından rapor edilen çalışmada filamentli bir mantar olan *Thamnidium elegans*'dan elde edilen biyokütlenin Reactive Red 198 (RR198) biyosorpsiyonunda kullanılabilirliği kesikli ve dinamik akışlı sistemde incelenmiştir. Gözlenen biyosorpsiyon

sürecinin ikinci derecemsi kinetik ve Langmuir izoterm modelleriyle uyumlu olduğu tespit edilmiştir. Biyosorpsiyon-desorpsiyon çalışmalarında *T. elegans*'ın iyi bir rejenerasyon yeteneğine sahip olduğu rapor edilmiştir. Kullanılan biyomateryalin yarışmalı durumda ve gerçek atık su örneklerinde de yüksek oranda biyosorpsiyon sağladığı belirtilmiştir. Ortam asitliğinin biyosorpsiyon üzerine etkisi incelendiğinde maksimum biyosorpsiyon pH 2 değerinde gözlenmiş olup bu değer arttıkça biyosorpsiyonun önemli oranda azaldığı pH 4 ile 10 aralığında ise neredeyse hiç biyosorpsiyon gerçekleşmediği belirtilmiştir. Asidik pH değerlerinin olumlu etkisi pozitif yüklü mikroorganizma yüzeyi ile anyonik boya arasındaki elektrostatik çekimle açıklanmıştır. Biyosorpsiyon kapasitesi pH değeri yükseldikçe azalmakta ve bu durum hücre duvarındaki fonksiyonel grupların deprotone olması sonucu hücre yüzeyindeki pozitif yük yoğunluğunun azalması ile açıklanmaktadır. Sıcaklık optimizasyonu çalışmalarında sıcaklıktaki değişimin biyosorpsiyon yüzdesi üzerinde kayda değer bir değişime neden olmadığı gözlenmiş, *T. elegans*'ın geniş bir sıcaklık aralığında uygulama alanı bulabileceği vurgulanmıştır. Söz konusu çalışmada biyosorpsiyonun etkinliği tuz, ağır metal iyonları ve diğer anyonik boyalar varlığında da incelenmiştir. Elde edilen verilerle *T. elegans*'ın yarışmalı koşullarda da RR198 giderimi için kullanılabileceği tespit edilmiştir [111].

Kousha ve ark. tarafından yapılan çalışmada Malachite Green boyasının *Scenedesmus quadricauda* ve *Chlorella vulgaris* tarafından biyosorpsiyonunda deneysel koşulların Cevap Yüzey Yöntemi kullanımıyla optimize edilmesi araştırılmıştır. Başlangıç boya konsantrasyonu, başlangıç çözelti pH'sı, biyosorbent miktarı ve etkileşim süresi parametreleri Box-Behnken tasarımı ile analiz edilmiştir. Oluşturulan modelin doğrulanmasında ANOVA testi kullanılmıştır. *S. quadricauda* ve *C. vulgaris* için belirlenen model istatistiksel olarak önemli olduğu vurgulanmıştır. Her iki model için uyum eksikliği p-değerleri önemli olarak belirtilmiş olup sırasıyla 0,67 ve 0,71 olarak hesaplanmıştır. Mevcut durumda modelin kuadratik (4.dereceden) olması gerektiği Cevap Yüzey Yöntemi ile ortaya konmuştur. Deneysel veriler ikinci derecemsi modelle uyum göstermiştir. Termodinamik çalışmalarda hesaplanan ΔG değerleri biyosorpsiyonun kendiliğinden yürüyen bir süreç olduğunu desteklemiştir. Sıcaklıktaki artışla orantılı olarak negatif ΔG değerlerinde gözlenen artış sürecin yüksek sıcaklıklarda daha verimli gerçekleştiğini göstermiştir. Bu durum ise yüksek sıcaklıklarda boya moleküllerinin çözeltiden biyosorbente daha hızlı difüzlenmesiyle açıklanmıştır. Benzer şekilde hesaplanan pozitif ΔH değerleri sürecin endotermik karakterde olduğunu ortaya

koymuştur. Çalışma kapsamında gerçekleştirilen FT-IR ölçümleriyle biyokütlenin sahip olduğu karboksil gruplarının boya sorspsiyonundan sorumlu olduğu belirlenmiştir [112].

Mahony ve ark. yaptığı çalışmada yaygın olarak kullanılan Reactive Orange 16, Reactive Blue 16 ve Reactive Red boyalarının, kurutulmuş *Rhizopus arrhizus* ile biyosorpsiyonunu kesikli bir sistemde incelemişlerdir. Biyokütlenin asidik pH değerlerinde pozitif yüklü olması ve reaktif boyaların anyonik olmasından dolayı maksimum boya alımının pH 2'de gerçekleştiği ve boya gideriminin ağırlıklı olarak pH'ya bağlı olduğu belirtilmiştir. Azalan pH'la birlikte biyokütle üzerindeki artan sayıdaki zayıf baz gruplarının protonlandığı ve net pozitif yük elde edildiği belirtilmiştir. Reactive Orange 16'nın çalışmada incelenen diğer boyalara göre daha etkin bir şekilde adsorplandığı (yaklaşık 200 mg/g) rapor edilmiştir. Yüksek seviyedeki kadmiyum varlığının biyokütlenin adsorpsiyon kapasitesini önemli ölçüde azaltmadığı rapor edilmiştir. Ayrıca Reactive Orange 16, Reactive Blue 16 ve Reactive Red boyalarından oluşan çok bileşenli çözeltiden de boya giderimi incelenmiştir ve *R.arrhizus* biyokütlesinin düşük pH'larda aktif kömüre göre daha iyi bir boya adsorpsiyon potansiyeline sahip olduğu da rapor edilmiştir [113].

Aksu ve Dönmez, farklı maya türlerinin (*S. cerevisiae, Schizosaccharomyces pombe, Kluyveromyces marxianus, Candida sp., C. tropicalis, C. lipolytica, C. utilis, C. quilliermendii* ve *C. membranaefaciens)* laboratuar koşullarında pH'ın ve boya derişimin bir fonksiyonu olarak Remazol Blue reaktif boyasını biyosorpsiyon kapasitelerini ve hızlarını karşılaştırmışlardır. Tüm mayalar için optimum pH değeri 2 olarak belirlenmiştir. Tüm maya türleri 100 mg/L boya derişiminde yüksek biyosorpsiyon kapasitesi göstermişlerdir. Denge biyosorpsiyon kapasitesinin *Candida* sp., *C. tropicalis* ve *C. lipolytica* için boya derişiminin 400 mg/L'ye kadar artışı ile, *C. quilliermendii* ve *C. utilis* için 300 mg/L'ye kadar artışı ile, *S. cerevisiae, S. pombe, K. marxianus* ve *C. membranaefaciens* 200 mg/L'ye kadar artışı ile arttığı görülmüştür. Yüzde giderimin ise tüm maya türleri için boya derişimi arttıkça azaldığı görülmüştür. Dokuz maya türü arasında, *C. lipolytica* en yüksek boya giderim kapasitesine sahiptir (q=250 mg/g). Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon modelleri *C. membranaefaciens* hariç tüm *Candida* mayalarının boya biyosorpsiyonunu tanımlamak için uygun olduğu gözlenmiştir. Boya giderim prosesi tüm maya-boya sistemleri için ikinci derecemsi kinetik modeli ile uyumlu olduğu bulunmuştur [1].

Aksu ve Tezer tarafından yapılan çalışmada Remazol Black B (RB), Remazol Red RR (RR) ve Remazol Golden Yellow RNL (RGY) gibi vinil sülfon tipi reaktif boyaların, yeşil bir alg olan *Chlorella vulgaris* üzerindeki biyosorpsiyonu kesikli bir sistemde incelenmiştir. Bütün boyalar için en yüksek boya alım kapasitesinin pH 2'de gerçekleştiği belirtilmiştir. Maksimum biyosorpsiyon kapasitesi RB için 35^0C'de 63 mg/g olarak, RR ve RGY için 25ºC'de sırasıyla 55,2 mg/g ve 35 mg/g olarak rapor edilmiştir. Biyosorpsiyon kapasitesinin artan başlangıç boya derişimi ile birlikte arttığı (RB ve RR boyaları için 800 mg/L 'ye kadar, RGY boyası için 200 mg/L'ye kadar) rapor edilmiştir. Çalışılan üç boya arasından RB boyasının yaklaşık 419,5 mg/g değeriyle en verimli şekilde adsorplandığı belirtilmiştir. Freundlich, Langmuir, Redlich–Peterson ve Koble–Corrigan adsorpsiyon modelleri; biyosorpsiyon dengesinin ve izoterm sabitlerinin matematiksel tanımlanması için değişik sıcaklıklarda uygulandığı belirtilmiştir. RB'nin biyosorpsiyon denge verileri Langmuir modeli dışındaki bütün modellere uyarken, RR ve RGY için çalışılan derişim ve sıcaklık aralığında en uygun modelin Langmuir modeli olduğu görülmüştür. İkinci derecemsi kinetik modelin ve saturasyon tipi kinetik modelin deneysel verilere uygulandığı ve her iki modelin de boya giderim prosesi için uygun olduğu görülmüştür [67].

Padmesh ve ark. tarafından yapılan çalışmada kesikli ve kolon sistemlerde taze su makroalgi olan *Azolla filiculoides* ile sulu çözeltilerden Acid Blue 15 boyasını biyosorplama kabiliyeti araştırılmıştır. Kesikli sistemde yapılan deneylerin amacının başlangıç çözelti pH'sı ve boya derişiminin biyosorpsiyona etkisini incelemek olduğu belirtilmiştir. pH değerlerinin 4–7 arasında değiştirildiği ve her pH değeri için 10–1000 mg/L boya derişiminde deneyler yapıldığı vurgulanmıştır. Yapılan pH deneyleri sırasında biosorbent dozu 4 g/L ve karıştırma hızı 150 rpm olarak sabit tutulduğu belirtilmiştir ve bu şartlar altında her derişim değeri için maksimum alımın pH 7'de gerçekleştiği rapor edilmiştir. Bununla birlikte Langmuir modeline göre maksimum boya alımının 116,3 mg/g olarak bulunduğu rapor edilmiştir. Kolon deneylerinde ise yatak yüksekliği (15–25 cm), akış hızı (5-15 ml/dak) ve başlangıç boya derişiminin boya giderimi üzerine etkisinin incelendiği belirtilmiştir. Artan yatak yüksekliği ve başlangıç boya derişimi boya giderimini arttırırken, minimum akış hızında maksimum boya alımının gerçekleştiği rapor edilmiştir. Yatak yüksekliğinin 25 cm, akış hızının 5 ml/dak ve başlangıç boya derişiminin 100 mg/L olduğu optimum şartlarda, *A. Filiculoides* 36,0 mg/g Acid Blue 15 biyosorpladığı rapor edilmiştir. "Bed Depth Service Time" modelinin ve Thomas

modelinin, kolon deneysel verilerini ve model parametrelerini değerlendirmek için kullanıldığı vurgulanmıştır [114].

Kumar ve ark. tarafından yürütülen çalışmada kesikli sistemlerde *Pithophora sp* tarafından Malachite Green boyasının giderimi incelenmiştir. Boya gideriminin artan temas süresi ve başlangıç boya derişimiyle birlikte arttığı rapor edilmiştir. Maksimum alımın pH 6'da gerçekleştiği belirtilmiştir. Denge verilerinin Freundlich izotermiyle uyumlu olduğu tespit edilmiştir. Yapılan kinetik çalışmalar sonucunda biyosorpsiyon prosesinin birinci derece olduğunu ve ortalama hız sabitinin 0,92 dak^{-1} olduğu belirtilmiştir. Biyosorpsiyon prosesinin yüzey difüzyon kontrollü gerçekleştiği ve etkin difüzyon katsayısının 0,011361 cm^2/s bulunduğu rapor edilmiştir [115].

Aksu ve Çağatay yaptıkları çalışmada, kesikli ve sürekli dolgulu yatak adsorpsiyon tekniği kullanarak Gemazol Turquise Blue-G azo tipi reaktif boya iyonlarının *Rhizopus arrhizus* üzerine biyosorpsiyonunu incelemişlerdir. Karıştırmalı kesikli sistemde sıcaklığın, pH' ın, baslangıç boya ve biyosorbent derişiminin; sürekli dolgulu yatakta akış hızı ve başlangıç boya derişiminin etkisi incelenmiştir. Kesikli sistemde en yüksek boya alımı 45°C sıcaklıkta, pH 2'de; 0,5 g/L biyosorbent derişiminde ve 812,6 mg/L baslangıç boya derişiminde 773,0 mg/g olarak bulunduğu rapor edilmiştir. Çalışılan sıcaklık aralığında (25–45 °C) ve boya derişiminde (100–800 mg/L) elde edilen denge verileri Langmuir adsorpsiyon modeli ile uyumludur. Boya tutunum prosesi ikinci derecemi kinetik modeli ve doygun tip kinetiklerle uyumludur. Kesikli sistem için hesaplanan termodinamik parametreler ΔG -3,59 kj/mol, ΔH 27,89 kj/mol olarak rapor edilmiştir. Sürekli dolgulu yatakta ise parametrelerin etkisi pH 2 ve 25 °C sıcaklıkta incelenmiş, kolonun sorpsiyon kapasitesinin akış hızının artmasıyla azaldığı ve boya derişiminin artmasıyla arttığı görülmüştür. Ölü *R.arrhizus* biyokütlesi ile sürekli dolgulu yatakta 776,3 mg/L boya derişimi ve 0,8 ml/dk minimum akış hızında boya tutunumu 823,8 mg/g olarak bulunduğu belirtilmiştir [116].

Bayramoğlu ve ark. yaptıkları çalışmada bir mantar olan *Phanerocheate chrysosporium* biyokütlesinin işlenmiş ve işlenmemiş formlarıyla bir tekstil boyası olan Reactive Blue 4'ün biyosorpsiyonunu incelemişlerdir. Kesikli sistemde yürütülen çalışmada biyosorpsiyon denge zamanının 4 saat olduğu ve maksimum boya alım kapasitesinin pH 3'de gerçekleştiği belirtilmiştir. 600 mg/L boya derişiminde biyosorbentin boya alım

kapasitesileri sırasıyla (doğal, ısı ile muamele edilmiş, asit ile muamele edilmiş, baz ile muamele edilmiş) 132,5; 156,9; 147,6 ve 81,1 mg/g olarak rapor edilmiştir. Biyosorpsiyon dengesinin matematiksel açıklaması için Langmuir, Freundlich, Temkin modelleri kullanılmış ve Freundlich ve Temkin modellerinin Reactive Blue 4 gideriminde işlenmemiş ve ön işlemli biyokütle için uygun olduğu vurgulanmıştır. Çalışılan biyosorpsiyon prosesinin Ritchie kinetik modelini izlediği belirtilmiştir. Aynı biyokütle ile boya giderimi sürekli sistemde de incelenmiş ve 600 mg/L başlangıç boya derişimi ve 20 ml/saat akış hızında, maksimum biyosorpsiyon kapasitesi 211,6 mg/g olarak bulunmuştur [117].

Wang ve ark. boyaların anaerobik çamur tarafından adsorplanma karakteristiklerini incelemişlerdir. Boya tipi, temas süresi, başlangıç boya derişimi, çamur derişimi ve sıcaklık parametrelerinin boya biyosorpsiyonu üzerine etkileri incelenmiş ve termodinamik ve kinetik çalışmalar yapılmıştır. Deneysel sonuçlar anaerobik çamurun Rhodamine B üzerinde daha fazla denge adsorpsiyon yoğunluğuna sahip olduğunu göstermektedir. Rhodamine B'nin çamur üzerindeki adsorpsiyon yoğunluğunun artan çamur derişimiyle birlikte azaldığı belirtilmiştir. Düşük Rhodamine B derişiminde, adsorpsiyon düşük çamur derişiminde doygunluğa ulaşabileceği rapor edilmiştir. Sonuçlar Rhodamine B'nin çamur üzerindeki adsorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich modellerine uyduğunu ve biyosorpsiyon perosesinin ikinci derecemsi kinetik modeli izlediğini göstermiştir [70].

Kumari ve Abraham yaptıkları çalışmada *Aspergillus niger*, *Aspergillus japonica*, *Rhizopus nigricans*, *Rhizopus arrhizus*, ve *S. cerevisiae'ın* cansız biyokütleleri, tekstil boyalarının biyosorpsiyonu açısından incelenmişlerdir. Seçilen anyonik reaktif boyaların; Reactive Black 8, Reactive Brown 9, Reactive Green 19, Reactive Blue 38 ve Reactive Blue 3 olduğu belirtilmiştir. Bu boyaların seçilmesinin en önemli nedeni Hindistan tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaları olduğu vurgulanmıştır. Deneyler 50-200 mg/L başlangıç boya derişimi aralığında gerçekleştirilmiştir. Çalışılan sıcaklıklar ise 20^{o}C, 30^{o}C ve 40^{o}C olarak seçilmiştir. Başlangıç boya derişiminin, biyosorbent yükleme dozunun, sıcaklığın ve pH'ın adsorpsiyon kinetiğine etkisi üzerine çalışılmıştır. Reactive Green 19 *S. cerevisiae* ve *R. nigricans* ile biyosorpsiyonu gözlemlenmiş ve maksimum biyokütle yüklemesi 1 g % olarak belirlenmiştir. 50 mg/L başlangıç boya derişiminde, *S. cerevisiae* ve *R.nigricans'*ın bütün boyalar için yüksek adsorpsiyon verimine ulaştığı tespit edilmiştir ve bu değerin *S. cerevisiae* için 66–91%

arasında değiştiği rapor edilmiştir. Farklı sıcaklıklarda yapılan çalışmalar sonucu *S. cerevisiae* maksimum adsorpsiyonu 30ºC'de sergilediği rapor edilmiştir (66–91%). Yapılan bu çalışmada, cansız biyokütle tarafından seçilen boyaların adsorpsiyon veriminin şu sırayla olduğu görülmüştür: *S. cerevisiae*> *R.nigrikans*> *A. niger*> *R. arrhizus*> *A. japonica. S. cerevisiae*'nın; Reactive Green 19, Reactive Blue 38 ve Reactive Blue 3 boyaları için en yüksek adsorpsiyonu (83,5-91%) sergilediği belirtilmiştir. Söz konusu çalışmada *S. cerevisiae* ve *R.nigricans*'ın sağladığı giderim ile aktif kömür ve IRA 68 (70-91%) karşılaştırılmıştır [118].

Farah ve ark. yaptıkları çalışmada Astrazone Blue boyasını gidermek için *S. cerevisiae* sorbent olarak kullanılmıştır. Adsorpsiyon prosesini etkileyen parametrelerden boya konsantrasyonu, temas süresi, sıcaklık ve pH incelenmiştir. Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri kullanılarak denge konsantrasyonu ve dengede adsorpsiyon kapasitesi değerleri belirlenmiştir. Sıcaklık ve pH'nın arttırılmasıyla birim sorbent başına daha fazla boya yüklemesi gereğini doğurmuştur. Elde edilen verileri en iyi ifade eden modelin Langmuir modeli olduğu rapor edilmiştir. Biyosorpsiyon prosesinin endotermik ve gerçekleşen adsorpsiyonun kimyasal adsorpsiyon olduğu rapor edilmiştir. 30^0C'de ve pH 7'de maksimum adsorpsiyon kapasitesi kuru haldeki *S. cerevisiae* için 70 mg/g olarak bulunmuştur. Bu değer aktif karbon için 18,5 mg/g olarak bulunmuş ve söz konusu boya için *S. cerevisiae'nın* iyi bir sorbent materyali olarak düşünülebileceği rapor edilmiştir [119].

Bayramoğlu ve Arıca'nın yaptıkları çalışmada beyaz çürükçül mantar *Trametes versicolor* biyokütlesinin iki benzidin bazlı boyayı (Direct Blue 1 ve Direct Red 128) giderimi çeşitli parametrelerle birlikte (boyanın moleküler ağırlığı, adsorbent dozu, pH, sıcaklık ve iyonik kuvvet) incelenmiştir. Kesikli sistemde her iki boya için de denge süresinin 6 saat olduğu ileri sürülmüştür. Maksimum biyosorpsiyonun hem ısıyla işlem görmüş hem de doğal biyokütlede DB-1 için pH 6'da ve DR-128 için pH 3'de gerçekleştiği rapor edilmiştir. Doğal ve ısıyla işlem görmüş biyokütlenin biyosorpsiyon kapasitesi (800 mg/L boya derişiminde) DB-1 için 101,1 ve 152,3 mg/g; DR-128 için 189,7 ve 225,4 mg/g olarak rapor edilmiştir. Her iki boyanın da ısı görmüş veya doğal haldeki biyokütle ile biyosorpsiyonunun matematiksel tanımlanmasında Temkin ve Freundlich izotermlerinn uygun olduğu belirtilmiştir. Freundlich modeli küçük molekül ağırlıklı boyaların (DR-128) biyokütle ile daha iyi bir birleşme sağladığını kanıtladığı ileri sürülmüştür ve yapılan

kinetik incelemede biyosorpsiyon işleminin ikinci derece kinetik modeli izlediği görülmüştür [120].

İşcen ve ark. yaptıkları çalışmada Reactive Black 5 (RB 5) boyasının *Penicillium restrictum* biyokütlesi ile giderimini pH, temas süresi, biyosorbent ve boya derişimi parametreleri açısından incelemişlerdir. Sıcaklığın biyosorpsiyon verimi üzerindeki etkisi incelenmiş ve kinetik parametreler belirlenmiştir. 20ºC'de gerçekleştirilen biyosorpsiyon işleminde RB 5 için optimum başlangıç pH'sı, denge süresi ve biyokütle derişimi sırasıyla 1,0; 75 dak; 0,4 g/dm^3 olarak bulunduğu rapor edilmiştir. Maksimum biyosorpsiyon kapasitesi (q_{max}) 175 mg/dm^3 başlangıç boya derişiminde ve 20 ile 50^{0}C sıcaklıklarda sırasıyla 98,33 ve 112,50 mg/g; 35^{0}C sıcaklık ve 200 mg/dm^3 başlangıç boya derişiminde ise 142,04 mg/g olarak rapor edilmiştir. Ayrıca sonuçların biyosorpsiyon prosesinin ikinci derecemsi kinetik modele uyduğunu kanıtlar nitelikte olduğu vurgulanmıştır [121].

Ponnusami ve ark. Reactive Red RGB reaktif boyasının nitrik asitle muamele görmüş pirinç kabuğu üzerindeki biyosorpsiyonunu faktöriyel deneysel tasarım yöntemleri kullanarak araştırmışlardır. Söz konusu boyanın giderimi için biyosorpsiyon yönteminin seçilme sebebi kullanılan biyokütleden bol miktarda bulunabilmesi, maliyetinin ucuz olması, konvensiyonel yöntemlere kıyasla daha az atık bırakması ve daha iyi giderim sağlaması olarak açıklanmıştır. Faktöriyel tasarım dört faktörün birbiriyle etkileşimini incelemek için kullanılmıştır. Faktöriyel tasarımla incelenen parametreler ve alt-üst seviyeleri; pH (2-7), sıcaklık (20 ve 40), adsorbent dozu (5 ve 50 mg/L) ve başlangıç boya derişimi (50-250 mg/L) olarak belirlenmiştir. Bir regresyon modeli önerilmiştir ve bu regresyon modelinin deneysel verilerle son derece uygun olduğu belirtilmiştir. Proses değişkenlerinin boya giderimine etkisini incelemek için T testi varyans analizi, F-test, uyum eksikliği testleri uygulanmıştır. En anlamlı değişkenin pH olduğu rapor edilmiştir [122].

Jadhav ve ark. yaptıkları çalışmada *S. cerevisiae* ile Methyl Red boyasını degradasyon prosesiyle gidermişlerdir. Methyl Red boyasının sabit anyonik koşullar altında ve oda sıcaklığında distile su ile 16 dakika içinde tamamen parçalandığı belirtilmiştir. Fizikokimyasal parametrelerin (ortam pH'sı, ortamın bileşimi, hücrelerin derişimi, boya derişimi, sıcaklık ve karıştırma) Methyl Red giderimine etkisi üzerinde durulmuştur. Methyl Red'in distile sudaki biyodegradasyonu prosesinde pH'ın etkili olduğu

vurgulanmıştır. *S. cerevisiae* hücreleri Methyl Red boyasını distile su içinde 10 döngüye kadar etkin bir şekilde parçayabildiği belirtilmiştir. Saf suda renksiz kültürlerden etil asetat kullanılarak ekstrakte edilen örneklerin UV–VIS, TLC, HPLC ve FTIR ile yapılan analizleri Methyl Red'in farklı metabolitlere biyodegrade edildiğini doğrulamıştır. Distile sudaki (pH 6,5) renksizleştirme işleminden sonra hücrelerdeki lignin peroksidaz ve NADH-DCIP indirgeyicinin aktivitelerindeki önemli bir artış gözlendiği vurgulanmıştır. Ama pH 9'da elde edilen hücreler azo indirgeyicilerin, lignin peroksidazların, NADH-DCIP indirgeyicilerin ve tirosinazların aktivitelerinin arttığını göstermiştir. Söz konusu mayanın Methyl Red boyasını distile suda yüksek verimde dekolorize edebildiği ve bunu yaparken çevresel gereksinimlerinin düşük olduğu belirtilmiştir [123].

Patel ve Suresh yaptıkları çalışmada bir mantar türü olan *Aspergillus foetidus* ile Reactive Black 5 (RB5) boyasının giderimini incelemişlerdir. *A. Foetidus* ile RB5 boyası asidik pH değerlerinde (2-3) %99 verimle giderim sağlayabildiği belirtilmiştir. Biyokütlenin otoklav ya da 0,1 M sodyum hidroksit ile muamele gördüğünde daha etkili bir boya alımı gerçekleştirdiği vurgulanmıştır. RB5'in farklı sıcaklıklardaki denge öncesi biyosorpsiyonunun ikinci derecemsi kinetik modele uyduğu rapor edilmiştir. Biyosorpsiyon izoterm verileri düşük boya derişimleri için en iyi Freundlich modeliyle açıklandığı belirtilmiştir. 50^{o}C'deki 0,1 M NaOH ile işlem görmüş biyokütle için Langmuir izotermlerine göre maksimum biyosorpsiyon kapasitesi 106 mg/g olarak hesaplandığı rapor edilmiştir. Termodinamik çalışmalar biyosorpsiyon işleminin endotermik olduğunu göstermiştir. Adsorbat ve adsorbentin geri dönüşümünün sodyum hidroksit ile mümkün olabileceği bildirilmiştir [124].

Akar ve ark. *Thuja orientalis'*in biyokütlesi olan kozalakla Acid Blue 40 (AB40) boyasının giderimini etkileyen pH, temas süresi, biyosorbent derişimi, boya derişimi ve sıcaklık gibi parametreleri incelemişlerdir. AB40 biyosorpsiyonunun dengeye 50 dakikada ulaştığı rapor edilmiştir. Maksimum biyosorpsiyon kapasitesinin pH 1'de gerçekleştiği belirtilmiştir. Optimum biyosorpsiyon kapasitesinin ise 1 g/dm^3 biyokütle derişiminde gerçekleştiği rapor edilmiştir. Farklı sıcaklıklar için çalışılan derişim aralığında denge verilerinin en iyi Langmuir modeliyle açıklandığı rapor edilmiştir. AB40 için 20^{0}C'deki maksimum biyosorpsiyon kapasitesi 97,1 mg/g olarak belirlenmiştir. Biyosorpsiyonun gibbs serbest enerji, entalpi ve entropi değişimleri belirlenmiş ve AB40'ın *T. Orientalis* üzerindeki biyosorpsiyonunun ekzotermik olduğu iddia edilmiştir. Yapılan kinetik

inceleme sonucu mevcut biyosorpsiyon işleminin ikinci derecemsi kinetik modele çok iyi bir şekilde uyduğu rapor edilmiştir [125].

Aksu ve Karabayır yaptıkları çalışmada üç çeşit ipliksi mantarın (*Rhizopus arrhizus, Trametes versicolor, Aspergillus niger*) Gryfalan Black RL metal-kompleks boyasını adsorplama yeteneğini ve bu işleme etki eden pH, sıcaklık, ve boya derişimi gibi parametreleri incelemişlerdir. *R. arrhizus ve T. versicolor* maksimum boya alımını pH 2 ve 25^{o}C'de gerçekleştirirken, *A. niger* maksimum boya alımını pH 1 ve 35^{0}C'de gerçekleştirdiği rapor edilmiştir. Üç mantar arasında 666,7 mg/g maksimum boya alımıyla *R. arrhizus*'un en etkin biyosorbent olduğu vurgulanmıştır. Çalışılan derişim ve sıcaklık aralıklarında boya-mantar sistemlerinin denge verilerini Langmuir modeli doğru bir şekilde açıklamakta olduğu bildirilmiştir. Kinetik analizler, her mantarın toplam adsorpsiyon hızına en önemli etkiyi adsorpsiyon kinetiği ve difüzyonun yaptığını göstermiştir. Termodinamik verilerin *A. niger* biyosorpsiyonunun endotermik, diğerlerinin ekzotermik olduğunu doğruladığı belirtilmiştir [126].

Akar ve ark. yaptıkları çalışmada zeytin posası ile Reactive Red 198 (RR198) giderimini ve bu prosese etkileyen pH, biyosorbent dozu, temas süresi, sıcaklık, iyonik güç gibi parametreleri araştırmışlardır. En yüksek biyosorpsiyon kapasitesine pH 2 ve biyosorpsiyon derişiminin 3 g/L olduğu durumda ulaşıldığı ve dengeye gelme süresinin 40 dakika olduğu rapor edilmiştir. Söz konusu çalışmada yapılan kinetik çalışmalar sonucunda RR198 boyasının biyosorpsiyon işleminin ikinci derecemsi kinetik modele uygun olduğu belirtilmiştir. Denge verilerine Langmuir, Freundlich ve Dubinin–Radushkevich izoterm modelleri uygulanmış ve RR198 biyosorpsiyonunun biyosorbentin homojen yüzeyinde gerçekleştiği rapor edilmiştir. Çalışma kapsamında yürütülen deneylerde farklı sıcaklıklardaki biyosorpsiyon kapasitelerinin $6{,}05\times10^{-5}$ ve $1{,}08\times10^{-4}$ mol/g arasında olduğu belirtilmiştir. Termodinamik hesaplamalar sonucunda ulaşılan negatif ΔG^{0} ve pozitif ΔH^{0} değerleri RR198 biyosorpsiyonunun kendiliğinden gerçekleştiğini ve endotermik olduğunu kanıtladığı vurgulanmıştır. Boya-biyosorbent etkileşiminin FTIR ve SEM analizleri ile değerlendirildiği bildirilmiştir [127].

Çolak ve ark. yaptıkları çalışmada Acid Blue 225 (AB 225) ve Acid Blue 062 (AB 062) boyalarının *Paenibacillus macerans* üzerindeki biyosorpsiyonunu termodinamik, kinetik ve denge verileri açısından incelemişlerdir. Yapılan çalışmada araştırılan parametreler;

başlangıç boya derişimi, biyokütle derişimi, temas süresi, sıcaklık ve çözelti pH'sıdır. Her iki boya için de en iyi sonuçların pH 1 de alındığı vurgulanmıştır. Biyosorpsiyon denge verileri Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermlerine uygulanmış ve söz konusu biyosorpsiyon işleminin Langmuir izotermini izlediği görülmüştür. Kinetik incelemeler sonucu her iki boyanın biyosorpsiyon prosesinin ikinci derecemsi kinetik modele uygunluk gösterdiği rapor edilmiştir. Entalpi, entropi ve gibbs serbest enerji değişimleri hesaplanmış ve üzerinde çalışılan biyosorpsiyon işleminin kendiliğinden gelişen bir proses olduğu belirtilmiştir. Biyosorpsiyon mekanizması FT-IR spektroskopisi ile açıklanmıştır. Maksimum adsorpsiyon AB 225 için 95,0 mg/g ve AB 062 için 95,1 mg/g olarak rapor edilmiştir [128].

Anjaneya ve ark. tarafından gerçekleştirilen çalışmada Acid Violet boyasının *Penicillium sp.* tarafından biyosorpsiyonuna etkileyen pH, sıcaklık, biyosorbent ve başlangıç boya derişimi incelenmiştir. *Penicillium sp*. Acid Violet boyasını 150 rpm çalkalama hızında 12 saatte, pH 5,7 ve sıcaklık 35^0C'de renksizleştirdiği rapor edilmiştir. Çalışmada kullanılan biyosorbent (4-9) pH aralığında yüksek boya adsorpsiyon kapasitesine ulaştığı (5,88 mg/g); maksimum adsorpsiyonun ise pH 5,7'de gerçekleştiği rapor edilmiştir. Sıcaklık arttıkça biyosorpsiyonun arttığı ama optimum sıcaklığın 35^0C olarak belirlendiği bildirilmiştir. Ayrıca biyosorpsiyon kinetiğinin birinci derecemsi olduğu ve ortalama hız sabitinin 0,312 dak^{-1} olduğu vurgulanmıştır. Denge verilerini en iyi açıklayan Langmuir modeline göre maksimum adsorpsiyon kapasitesi 4,3 mg/g olarak rapor edilmiştir [129].

Sathian ve ark. yaptıkları çalışmada kesikli sistemde *Pleurotus floridanus* kullanılarak tekstil boyalarının sulu çözeltilerden giderimi ve proses parametreleri (pH, sıcaklık, çalkalama hızı ve boya derişimi) Cevap Yüzey Yöntemi kullanılarak incelenmiştir. Maksimum renk giderimi için optimum koşullar; sıcaklık $28,8^0$C, çalkalama hızı 183 rpm, boya derişimi 1:2 ve pH 6,6 olarak belirlenmiştir. Parçalanma prosesinin birinci derece kinetik modeli izlediği rapor edilmiştir [130].

Halipçi ve ark. yaptıkları çalışmada *S. cerevisiae* ile Remazol Turkuaz Blue (RTB)'nun adsorpsiyon tekniği ile giderilmesi araştırılmıştır. Bu amaçla, boyar madde derişimi, pH ve sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisi incelenmiştir. Deney sürelerinin belirlenmesi için ön çalışmalar gerçekleştirilmiş ve elde edilen veriler doğrultusunda deney sürelerinin 60 dk olarak belirlendiği bildirilmiştir. Çalışma sonucunda RTB boyar maddesinin 30ºC'de en

yüksek oranda giderildiği görülmüştür (30.dk'da 95,5%). Optimum pH belirlenmesinde, maksimum biyosorpsiyonun pH 3'de 95,5% (30.dk) olarak gerçekleştiği belirlenmiştir. 150 mg/L çözeltide maya maximum adsorpsiyon değerine ulaştığı gözlenmiş, 1 gr mayanın yaklaşık 61 mg/g boya adsorplayabildiği tespit edilmiştir [3].

Korhan ve ark. yaptıkları çalışmada *S. cerevisiae* ile Remazol Navy Blue (RNB)'nun adsorpsiyon tekniği ile giderilmesini araştırmışlardır. Bu amaçla, boyar madde derişimi pH ve sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisi incelenmiştir. Çalışma sonucunda RNB (30.dk'da 96,2) boyar maddesinin 30ºC'de en yüksek oranda giderildiği görülmüştür. Optimum pH belirlenmesinde, maksimum RNB biyosorpsiyonunun pH 3'de 96,6% (30.dk) olarak belirlenmiştir. Bir gram maya, 150 mg/L boyar madde içeren ortamda maksimum 73,42 mg/g RNB'yi adsorblayabildiği tespit edilmiştir. Söz konusu 30°C'de en yüksek biyosorpsiyonun gerçekleştiği tespit edilmiştir. Yapılan bu çalışmada ise pH 2–8 arasındaki değerler denenmiş katyonik pH'larda daha düşük biyosorpsiyon oranlarına rastlanmıştır. Optimum pH, 3 olarak belirlenirken pH 2 ve altındaki değerler boyar maddenin renk değişikliğine sebep olmasından dolayı biyosorpsiyon deneylerinin yapılamadığı vurgulanmıştır. Elde edilen bu sonuç boyanın katyonik karakterde olmasından köken alıp, bazik pH'ya sahip ortamda artan OH^- iyonlarının boya ile yarışmasından ve biyosorpsiyon verimini düşürmesinden kaynaklandığı düşünülmüştür. Bu sebeple normal pH olan 7,7'nin üzerindeki pH seviyelerinde biyosorpsiyonun neredeyse hiç gerçekleşmediği gözlendiğinden parametre olarak kullanılmamıştır. Boyar maddenin 25-150 mg/L' lik derişimlerde yapılan deneysel çalışmalarda bu durum kısmen gözlense de toplam biyosorpsiyonun % olarak miktarında ciddi bir fark göstermediği belirtilmiştir. Ancak 150 mg/L çözeltide mayanın maximum adsorpsiyon değerine ulaştığı gözlenmiş, 60 dk'lık deneyin son 30 dk'sında hemen hemen dengeye ulaştığı bildirilmiştir [131].

Bireller ve ark. yaptıkları çalışmada bir alkol fermantasyonu atığı olarak *S. cerevisiae* ile asidik boyaların giderimini incelemişlerdir. Biyosorpsiyon performansı; Red 3:1 için, hidrojen peroksit çözeltisi kullanılarak, işlem görmemiş biyokütlede 96,29%, önceden işlem görmüş biyokütlede 97,3% olarak bulunduğu rapor edilmiştir. Buna karşın dimetil sülfoksit ve fosforik asit çözeltisi kullanılarak Orange 13 için biyosorpsiyon performansı, işlem görmemiş biyokütlede 93,5% ve önceden işlem görmüş biyokütle için 94,7% olarak bulunduğu rapor edilmiştir. Boyalı atık suların arıtılması için işlem görmüş biyokütlenin kullanılmasının iyi sonuçlar verdiği vurgulanmıştır. İşlemden önce ve sonra yapılan FTIR

analizine göre boya adsorpsiyonunun atmasının nedeninin mayanın hidrolize uğraması olduğu bildirilmiştir. Ayrıca Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon modellerinin, her iki boyar maddenin de biyosorpsiyonu için uygun olduğu belirtilmiştir. Her iki boya için de (RR3:1 ve RO13) maksimum giderimin pH 1'de gerçekleştiği kaydedilmiştir. Atık sular için pH 1'e düşürmek çok zor ve maliyetli olduğu düşünülerek her iki boya için de pH 2 olarak seçilmiştir. Biyosorbentin pH 2'deki biyosorpsiyon kapasiteleri; RR3:1 için 50,9% ve RO13 için 59,33% olarak hesaplanmıştır. Her iki boyanın da biyosorpsiyon kapasitesinin artan başlangıç boya derişimi ile arttığı saptanmıştır. Sentetik atık su içerisinde biyokütlenin biyosorpsiyon kapasitesi de araştırlmıştır. RR3:1 için optimum koşullardaki biyosorpsiyon verimi 95,76% iken, RR3:1 temelli yapay atık su içerisinde 88,6% olarak bulunmuştur. Aynı değişim RO13 için 92,7%'den 78,5%'e (RO13) bazlı simule edilmiş atık su düşmüştür [132].

Hamzeh ve ark. yaptıkları çalışmada Acid Orange 7 (AO7) ve Remazol Black 5 (RM5) boyalarının giderimi için kanola sapının biyosorbent olarak kullanılmasını incelemişlerdir. Buradan hareketle boya giderimine etki eden pH, adsorbent kütlesi, başlangıç boya derişimi ve temas süresi gibi parametreler araştırılmıştır. Her iki boya için de maksimum adsorpsiyon kapasitesine pH 2,5 ve 120 dakika temas süresinde ulaşıldığı rapor edilmiştir. Deneysel verileri analiz etmek için langmuir ve freundlich modelleri kullanılmış ve her iki boya için de yüksek korelasyon katsayısıyla Langmuir modeline uygunluk tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra her iki boyanın biyosorpsiyonun da ikinci derecemsi kinetik modele uygun olduğu görülmüştür. Kısa temas süresinde (20 dk) yüksek boya giderimi (>90%) gösteren kanola sapının iyi bir biyosorbent olduğu vurgulanmıştır [133].

Kousha ve ark. tarafından yapılan çalışmada Acid Black 1 (AB1) *boyasının Nizamuddin zanardini, Sargassum glaucescens* ve *Stoechospermum marginatum* gibi makroalgler üzerindeki adsorpsiyon karakterini Cevap Yüzey Yöntemi kullanarak incelemişlerdir. Biyokütle dozu, boya derişimi ve pH mevcut biyosorpsiyon işlemindeki bağımsız değişkenler olarak belirlenmiştir. AB1 biyosorpsiyonu için ikinci derece polinom model geliştirildiği bildirilmiştir. Maksimum boya giderimi *N. zanardini, S. glaucescens and S. marginatum* için sırasıyla 99,3, 98,1 ve 97,6% olarak elde edildiği rapor edilmiştir. Kullanılan makroalglerin sulu çözeltilerden boya gideriminde etkin birer adsorbent olduğu belirtilmiştir [134].

Daneshvar ve ark. tarafından yapılan çalışmada kahverengi makroalg *Stoechospermum marginatum* biyokütlesi ile Acid Blue 25 (AB25), Acid Orange 7 (AO7) ve Acid Black 1 (AB1) boyar maddelerinin giderimi üzerine çalışılmıştır. Araştırılan parametreler pH, sıcaklık, temas süresi, bisosorbent partekül boyutu, biyokütle ve boya derişimi olarak rapor edilmiştir. Denge verilerinin Freundlich modeliyle açıklanabileceği, adsorpsiyon kapasitesinin AB25, AO7 ve AB1 için sırasıyla 22,2; 6,73 ve 6,57 olarak hesaplandığı bildirilmiştir. Çalışılan kinetik modeller arasında ikinci derecemsi kinetik modelin en uygun (R^2=0,99) olduğu gözlenmiştir. Termodinamik parametreler (ΔG, ΔH, ΔS) farklı sıcaklıklar (283, 298, 313 K) için belirlenmiştir. Bütün boyalar için gibbs serbest enerji değeri negatif (AB25 için -5,2 < ΔG < -3,7 kJ/mol; AO7 için -2,5< ΔG <-1,7 kJ/mol; AB1 için -1,9<ΔG <-0,9 kJ/mol) bulunurken, entalpi değerleri pozitif (AB25, AO7 ve AB1 için sırasıyla ΔH=10,8; 5,5; 8,5 kj/mol) bulunmuştur. Bu değerlerin biyosorpsiyon işleminin endotermik ve kendiliğinden oluşan bir proses olduğunu gösterdiği belirtilmiştir [135].

Çelekli ve ark. yaptıkları çalışmada *Spirogyra Majuscula* üzerinde Reactive Red (RR) 120 ve Reactive Yellow (RY) 81 ikili adsorpsiyonunu başlangıç boya derişimi, pH rejimleri ve temas süresi açısından araştırmışlardır. Bu alg karakterizasyonunun FT-IR spektrumu tarafından doğrulandığı bildirilmiştir. Artan pH ile birlikte adsorblanan boya miktarının azaldığı görülmüştür. Temas süresinin artmasıyla birlikte boya adsorpsiyonunun arttığı görülmüştür. İlk 30 dakikada hızlı bir adsorpsiyon gözlemlenmiştir. Daha sonra giderim hızı denge süresine kadar yavaş yavaş düşmüştür. Optimizasyon çalışmaları pH 2-5 arasında yapılmıştır. RR 120 giderimi pH 2, 3, 4, 5 için sırasıyla 186,9±1,1; 216,2±0,9; 152,7±0,9 ve 119,9±0,6 mg/g olarak bulunmuştur. RY 81 için ise aynı, pH değerlerinde sırasıyla 163,2±1,5; 191,8±1,3; 138,0±2,1; ve 113,5±1,6 mg/g olarak bulunmuştur. Her iki boya içinde en uygun pH değeri 3 olarak bulunmuştur. Artan başlangıç boya derişimi boya tutulumunun ($p<0,001$) artmasına neden olduğu bildirilmiştir. İkinci derecemsi kinetik modeller reaktif boyanın adsorpsiyon davranışını tanımlamak için uygun olduğu belirtilmiştir. RY 81 adsorpsiyonu için Langmuir daha uygun model iken, RR 120 adsorpsiyonu için Freundlich ve Redlich-Peterson modellerinin daha uygun olduğu görülmüştür. Bu nedenle, RR 120'nin adsorpsiyonun heterojen adsorpsiyon olabileceği sonucuna varılmıştır. Buna karşın RY 81'in adsorpsiyonu homojen olabileceği tek tabakalı yüzey kaplamasıyla başarılı olabileceği sonucuna varılmıştır. Bu alg ekstra maliyet olmaksızın tekstil atık su arıtma için adsorban olarak kullanılabileceği vurgulanmıştır [136].

Hii ve ark. tarafından yapılan çalışmada Malezya sularında yaygın olarak bulunan yerli kırmızı alg *Amphiroa foliacea* ile reaktif tekstil boyalarının giderimini incelemişlerdir. Bu çalışmada sentetik sulu çözeltiden Reactive Blue 4 (RB4) boyasının giderimi araştırılmıştır. Başlangıç boya derişiminin, *A. foliacea* tarafından RB4 boyasının kesikli sorpsiyonu üzerine etkilerinin araştırılması gerçekleştirilmiş, bunu izotermik sorpsiyon ve boya gideriminin kinetik modellemesi takip etmiştir. Sonuçlar RB4'ün biyosorpsiyonunun, hidroklorik asitle işlem görmüş deniz yosunu kullanılarak daha iyi bir şekilde geliştiği ortaya çıkmıştır (94% boya alımı). Asitle işlem görmüş alg-RB4 sisteminin sorpsiyon mekanizması, 55,6 mg/g olan maksimum adsorpsiyon kapasitesi ile hem Langmuir hem de Freundlich izotermlerine (R>0,97) uyduğu rapor edilmiştir. RB4'ün biyokütle tarafından biyosorpsiyonu ikinci derecemsi kinetik model ile tanımlandığı belirtilmiştir [137].

Mona ve ark. tarafından yapılan çalışmada siyanobakteri olan *Nostoc linckia HA 46* biyokütlesi ile Reactive Red 198 boyasının giderimi Cevap Yüzey Yöntemi kullanılarak araştırılmıştır. Söz konusu biyosorpsiyon çalışması kesikli sistemde gerçekleştirilmiştir. Cevap Yüzey Yöntemi'nde kullanılan parametreler başlangıç boya derişimi (100-500 mg/L), pH (2-6) ve sıcaklık (25-45^{0}C) olarak bildirilmiştir. Biyokütlenin maksimum adsorpsiyon kapasitesi pH 2 ve 100 mg/L başlangıç boya derişiminde ve 35^{0}C sıcaklıkda 93,5 mg/g olarak rapor edilmiştir. Maksimum boya giderimi ise 94% olarak bildirilmiştir [138].

Özer ve ark. tarafından yapılan çalışmada bakır (II) iyonunun yeşil bir deniz yosunu olan *Enteromorpha prolifera* üzerindeki biyosorpiyonu incelenmiştir. Söz konusu biyosorpsiyon işlemine etki eden pH, sıcaklık, başlangıç metal derişimi ve biyosorbent derişimi gibi parametreler yanıt yüzey metodu kullanılarak incelendiği belirtilmiştir. ANOVA sonuçlarına göre önerilen kuadratik modelin deneysel verilerle çok iyi bir şekilde uygunluk gösterdiği vurgulanmıştır. Optimum biyosorpsiyon şartları; pH 4, sıcaklık 25^{0}C, biyosorbent derişimi 1,2 g/L ve başlangıç iyon derişimi 200 mg/L olarak belirlendiği rapor edilmiştir. Langmuir ve Freundlich izotermleri denge verilerine değişik sıcaklıklar ve pH değerleri için uygulanmıştır. İkinci derecemsi kinetik model söz konusu biyosorpsiyonu iyi bir şekilde açıkladığı rapor edilmiştir. Bakır (II) iyonunun *E. Prolifera* üzerindeki biyosorpsiyonunun ekzotermik olduğu vurgulanmıştır [139].

Amini ve ark. tarafından yapılan çalışmada nikel (II) iyonunun *Aspergillus niger* üzerindeki biyosorpiyonu; pH, başlangıç Ni(II) derişimi ve biyosorbent derişimi açısından incelenmiştir. Söz konusu biyosorpsiyon işlemine yukarıda sıralanan parametrelerin etkilerini incelemek için Cevap Yüzey Yöntemi kullanılmıştır. Optimum Ni(II) alımı; pH 6,3; biyokütle dozu 3,0 g/L ve başlangıç iyon derişimi 30 mg/L şartlarında gerçekleştiği rapor edilmiştir. ANOVA sonuçlarına göre kuadratik model Nikel alımını en iyi ifade eden modeldir (R^2 = 0,9734). Değeri 4 'den büyük olması gereken yeterli sinyal oranının 22,2 olarak bulunduğu rapor edilmiştir. Önerilen modelde sadece bir tane anlamsız terim olduğu (nikel iyonu derişimi ve biyosorbent derişimi etkileşimi) vurgulanmıştır. Ayrıca uygulanan model uygunsuzluğu testinin değerinin 3,9 olduğu belirtilmiştir ve bu değerin anlamsız olduğu vurgulanmıştır [140].

Ghorbani ve ark. tarafından yürütülen çalışmada kadmiyum iyonu biyosorpsiyonu merkezi kompozit tasarım yöntemi kullanılarak incelenmiştir. Bu işlem esnasında bağımsız değişkenler pH, başlangıç iyon derişimi, *S. cerevisiae* derişimi olarak belirlendiği vurgulanmıştır. Mevcut biyosorpsiyon işleminin ikinci dereceden polinom modelle iyi bir uygunluk gösterdiği rapor edilmiştir. ANOVA testi sonucunda kuadratik modelin biyosorpsiyon işlemi için anlamlı olduğu belirtilmiştir. Deney setleri arasında ulaşılan en iyi giderim sonucu pH 5, biyosorbent derişimi 3,8 g/L ve 19 mg/L kadmiyum iyonu derişimi koşullarında gerçekleştiği rapor edilmiştir. Yapılan istatiksel çalışma sonucu ulaşılan model, biyosorpsiyon işlemine çalışılan üç parametrenin de etki ettiğini göstermiştir. Optimum kadmiyum alımı (6,71 mg/g), 26,5 mg/L başlangıç iyon derişimi ve 2,1 g/L *S. cerevisiae* derişiminde gerçekleştiği rapor edilmiştir. Sonuç olarak yanıt yüzey metodunun sedece etkileşimlerle ilgili değerli bilgiler vermediği, aynı zamanda çalışılan faktörlerin optümum düzeyini bulmakta oldukça fayda sağladığı belirtilmiştir [141].

Pratibha ve ark. tarafından yürütülen çalışmada Methylen Blue boyasının iki farklı ekmek mayası *(S. cerevisiae*) üzerindeki biyosorpsiyon işlemi araştırılmıştır. Bu mayalar; işlem görmemiş otoklavlanmış maya (UTY) ve asitle işlem işlem görmüş otoklavlanmış maya (ATY) olarak belirtilmiştir. Proses değişkenlerinin etkilerini ve asitle muamele koşullarını optimize etmek için merkezi kompozit tasarımının kullanıldığı belirtilmiştir. Muamele etkinliğini; muamele koşulları, asit derişimi ve temas süresi ile bağlantı kurmak için Kuadratik model kullanılmıştır. Sonuçlar F-testi, T testi ve ANOVA gibi istatistik araçlarıyla değerlendirilmiş, faktörlerin istatiksel önemleri araştırılmıştır. Optimizasyon

sonuçları asit derişimi ve temas süresi için sırasıyla 2,1 N ve 48 saat olarak rapor edilmiştir. Metilen mavinin UTY ve ATY üzerindeki adsorpsiyonunun Freundlich ve Langmuir izotermleri ile uygunluk gösterdiği belirtilmiştir [142].

4. DENEYSEL YÖNTEM

Bu çalışmada Remazol Orange RR boyasının kesikli sistemde *S. cerevisiae* biyokütlesi üzerinde giderimi incelenmiştir. Kullanılan *S. cerevisiae* mayası laboratuvar ortamında üretilmiştir. Çalışma kapsamında biyosorpsiyonu etkileyen; pH, başlangıç boya derişimi, biyosorbent derişimi ve sıcaklık parametreleri incelenmiştir. Başlangıç deney koşulları literatürdeki benzer çalışmalar ışığında belirlenmiştir. Yapılan parametrik incelemenin yanı sıra pH, başlangıç boya derişimi ve biyosorbent derişimi parametreleri ile Cevap Yüzey Yöntemi kullanılarak optimizasyon çalışması yapılmıştır.

Bu çalışma kapsamında yapılan deneyler üç başlık altında incelenebilir:

1. Mikroorganizmanın üretilmesi

2. Biyosorpsiyon deneyleri

3. Cevap Yüzey Yöntemi Merkezi Kompozit Tasarım deney planıyla yapılan deneyler

4.1. Mikroorganizmanın Üretilmesi

Bu tez kapsamında 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.

Mikroorganizmanın üretilmesi için ilk aşama mikroorganizmanın eğik agar ortamına ekilmesidir, ardından üreyen mayalar sırasıyla laboratuvar ortamında hazırlanan ön aktifleştirme ortamı ve üreme ortamına aktarılır. Bu aşamalar aşağıda detaylı bir şekilde açıklanmıştır.

4.1.1. Eğik agar ortamının hazırlanması ve mikroorganizmanın aşılanması

Eğik agar ortamının hazırlanması ve mikroorganizmanın eğik agar ortamına aşılanması işlemlerinde izlenen yöntem aşağıdaki gibidir:

- Eğik agar hazırlanırken kullanılan kimyasallar ve litre başına miktarları aşağıdaki gibidir:
  - 5 g maya ekstrakt,

- 20 g pepton,
- 20 g glikoz,
- 5 g malt ekstrakt,
- 20 g agar.

- Yukarıda belirtilen kimyasallar ile hazırlanan çözelti öncelikle karıştırılır ve bek alevinde ısıtılır, bu sayede içerikteki kimyasalların çözünmesi sağlanır,
- Homojen hale getirilmiş çözelti tüplere aktarılır ve sterilizatörde 121°C sıcaklıkta, 30 dakika boyunca sterilize edilir,
- Steril hale getirilmiş tüpler bir tezgâh üzerine eğik bir şekilde 48 saat boyunca katılaşması için bırakılır, ardından 2-6°C'de saklanır (EK-2),
- Mikroorganizma aşılanacağı zaman 2-6°C'de saklanan eğik agar ortamının oda sıcaklığına gelmesi beklenir ve sterilize edilmiş öze yardımıyla mikroorganizma eğik agar ortamına aşılanır,
- Mikroorganizmanın aşılandığı eğik agarlar 30°C'de 48 saat süreyle üremesi için inkübatöre bırakılır [52].
- Böylelikle mikroorganizmaların eğik agar ortamındaki üremesi tamamlanmış olur (EK-3).

4.1.2. Ön aktifleştirme ortamının hazırlanması

Ön aktifleştirme ortamına mikroorganizmanın aktarılmasının nedeni, üreme ortamının koşullarına mikroorganizmayı hazırlamaktır. Ön aktifleştirme ortamının hazırlanması ve mikroorganizmanın bu ortama aktarılması ile ilgili detaylar aşağıda maddeler halinde verilmiştir:

- Ön aktifleştirme ortamı hazırlanırken kullanılan kimyasallar ve litre başına miktarları aşağıdaki gibidir:
  - 5 g maya ekstrakt,
  - 20 g pepton,
  - 20 g glikoz,
  - 5 g malt ekstrakt.

- Yukarıda belirtilen kimyasallar ile hazırlanan çözelti karıştırılarak kimyasalların çözünmesi sağlanır,
- Ardından çözelti tüplere paylaştırılarak 121ºC'de 30 dakika boyunca sterilize edilir,
- Bölüm 4.1.1.'de anlatılan işlemler sonucu elde edilen mikroorganizma, öze yardımıyla sterilize edilmiş tüplere aktarılır ve inkübatörde 30°C'de 48 saat bekletilir.
- Hazırlanan ön aktifleştirme ortamının üreme ortamına aktarılması bölüm 4.1.3'de detaylı bir şekilde anlatılmıştır [52].

4.1.3. Üreme ortamının hazırlanması

Üreme ortamının hazırlanması ve ön aktifleştirme ortamının üreme ortamına aktarılması ile ilgili detaylar aşağıda maddeler halinde verilmiştir:

- Üreme ortamı hazırlanırken kullanılan kimyasallar ve litre başına miktarları aşağıdaki gibidir:
  - 50 g glikoz,
  - 12 g KH_2PO_4,
  - 5 g $(NH_4)_2SO_4$,
  - 1 g $MgSO_4.7H_2O$,
  - 0,5 g $CaCl_2$,
  - 5 g maya ekstrakt.

- Yukarıdaki kimyasallarla hazırlanan çözelti iyice karıştırıldıktan sonra pH'ı 0,1 M H_2SO_4 çözeltisi kullanılarak 4,5'e ayarlanır (EK-4).
- Ardından hazırlanan üreme ortamı sterilizatörde 121°C sıcaklıkta 30 dakika boyunca sterilize edilir.
- 4.1.2. bölümde anlatılan ön aktifleştirme ortamı sterilize edilen üreme ortamına bek alevinden uzaklaşmamak kaydıyla aktarılır ve 24 saat süreyle 30ºC'ye ayarlanmış manyetik karıştırıcıya bırakılır.
- Ardından üreme ortamı santrifüj edilir, santrijüj sonrası dipte kalan çökelti de-iyonize su ile yıkanıp 121°C sıcaklıkta 30 dakika boyunca sterilize edilir. Bu tez kapsamında yapılan çalışmada ölü mikroorganizma kullanılacağı için bu aşamada yapılan sterilizasyon işlemiyle üretilen mayalar öldürülür (EK-5).

- Sterilizasyondan çıkarılan çözelti süzmeye bırakılır ve 24 saat sonra spatula yardımıyla alınarak kurumaya bırakılır (EK-6).
- Kuruyan mayalar öğütülür ve kullanılmak üzere saklanır (EK-7).
- Bölüm 4.1.'de biyosorpsiyon deneylerinde kullanılacak olan *S. cerevisiae* mayasının üretilmesi anlatılmıştır. Bölüm 4.2. ve bölüm 4.3'de ise üretilen mayalarla gerçekleştirilen biyosorpsiyon deneyleri anlatılacaktır [52].

4.2. Biyosorpsiyon Deneyleri

Biyosorpsiyon deneylerinin yapılabilmesi amacıyla önce boyanın dalga boyu taraması yapılır ve belirlenen dalga boyu kullanılarak kalibrasyon doğrusu oluşturulur. Ardından çalışılacak başlangıç derişiminde boya çözeltisi hazırlanır ve çözelti belirlenen pH koşullarına göre ayarlanır. Hazırlanan çözeltiye biyosorbent eklendikten sonra çözelti, sıcaklığı ve karışıtrma hızı ayarlanmış çalkalamalı su banyosuna koyulur. Çeşitli zaman aralıklarında mikropipet yardımıyla çözeltiden alınan numuneler mikrofiltreden geçirildikten sonra PG Instruments Ltd. T 80+ UV/VIS Spektrometresi cihazıyla analiz edilir. Analiz sonucunda bulunan absorbans değerlerinden kalibrasyon doğrusu aracılığıyla derişim değerleri belirlenir. Bu tezde yapılan biyosorpsiyon deneyleri aşağıda daha detaylı bir şekilde anlatılmıştır.

4.2.1. Dalga boyu taraması

Bu çalışma kapsamında kullanılan Remazol Orange RR boyasının maksimum absorbans değerine sahip olduğu dalga boyunu belirlemek amacıyla PG Instruments Ltd. T 80+ UV/VIS Spektrometresi kullanılarak, dalga boyu taraması yapılmıştır. Bundan sonraki ölçümler belirlenen bu dalga boyunda yapılmıştır.

4.2.2. Kalibrasyon doğrusunun çizilmesi

Biyosorpsiyon deneyleri esnasında kullanılan çözeltilerin derişimini belirlemek amacıyla derişim ve absorbans değerleri kalibrasyon doğrusu çizilerek ilişkilendirilmiştir. Bu bağlamda 5, 10, 15, 20 ve 25 ppm değerlerinde hazırlanan boya çözeltilerinin absorbans değerleri PG Instruments Ltd. T 80+ UV/VIS Spektrometresi ile ölçülmüş ve grafiğe geçirilmiştir.

4.2.3. Denge süresinin belirlenmesi

Bu çalışmada yapılan biyosorpsiyon deneylerinde farklı parametrelerin değişiminin incelenmesinde sadece denge derişim değerleri gerekli olduğundan, biyosorpsiyon işleminin dengeye gelme süresi belirlenmiştir. Bu amaçla literatürdeki çalışmalardan yararlanılarak dengeye gelme süresi deneyi 25^{o}C sıcaklık, 100 ppm başlangıç boya derişimi, 2 g/L biyosorbent derişimi ve 140 rpm karıştırma hızında yapılmıştır. Deney süresince (0-210 dakika) çeşitli zaman dilimlerinde numuneler alınmış ve UV cihazıyla absorbans ölçümleri gerçekleştirilmiştir ve derişime karşı süre verileriyle çizilen grafikten dengeye gelme süresi belirlenmiştir.

4.2.4. Biyosorpsiyonu etkileyen çeşitli parametrelerin incelenmesi

S. cerevisiae ile Remazol Orange RR biyosorpsiyonuna pH, başlangıç boya derişimi, biyosorbent derişimi ve sıcaklık parametrelerinin etkisi incelenmiştir. Bu çalışmalarla ilgili detaylar aşağıda verilmiştir.

<u>pH parametresinin Remazol Orange RR biyosorpsiyonuna etkisi</u>

Remazol Orange RR boyasının *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyonuna pH parametresinin etkisini incelemek için 25^{o}C sıcaklık, 50 ppm başlangıç boya derişimi, 1 g/L biyosorbent derişimi değerlerinde çeşitli pH değerlerinde (2, 3, 4, 5) deneyler yapılmıştır. Bundan sonraki biyosorpsiyon deneylerinde bu deneyler sonucunda belirlenen pH değeri kullanılmıştır. Başlangıç koşulları belirlenirken literatürden edinilen bilgilerden faydalanılmıştır. Tez kapsamında yapılan bütün deneylerdeki pH ayarlamaları 0,1 M NaOH ve 0,1 M H_2SO_4 ile yapılmıştır. Yapılan literatür araştırmalarının sonucunda reaktif boyaların *S. cerevisiae* ile gideriminde düşük pH değerlerinde yapılan biyosorpsiyonun daha yüksek verimle gerçekleştiği görülmüştür, bu nedenle asidik pH değerlerinde çalışmalar yapılması uygun görülmüştür.

<u>Başlangıç boya derişiminin Remazol Orange RR biyosorpsiyonuna etkisi</u>

Remazol Orange RR boyasının *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyonuna başlangıç boya derişiminin etkisini incelemek için; 25^{o}C sıcaklık, 1 g/L biyosorbent derişimi ve pH 3 koşullarında çeşitli başlangıç boya derişimi değerlerinde (50–400 ppm) deneyler

yapılmıştır. Bundan sonraki biyosorpsiyon deneylerinde, bu deneyler sonucunda belirlenen başlangıç boya derişimi değeri kullanılmıştır.

Biyosorbent derişiminin Remazol Orange RR biyosorpsiyonuna etkisi

Remazol Orange RR boyasının *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyonuna biyosorbent derişiminin etkisini incelemek için; 25ºC sıcaklık, 200 ppm başlangıç boya derişimi ve pH 3 koşullarında çeşitli biyosorbent derişimi değerlerinde (0,5–2 g/L) deneyler yapılmıştır. bundan sonraki biyosorpsiyon deneylerinde bu deneyler sonucunda belirlenen biyosorbent derişimi değeri kullanılmıştır.

Sıcaklığın Remazol Orange RR biyosorpsiyonuna etkisi

Remazol Orange RR boyasının *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyonuna sıcaklığın etkisini incelemek için; 200 ppm başlangıç boya derişimi, 1 g/L biyosorbent derişimi ve pH 3 koşullarında çeşitli sıcaklıklarda (25-50^{0}C) deneyler yapılmıştır.

4.3. Remazol Orange RR Biyosorpsiyonunun Uygun Olduğu Adsorpsiyon İzoterminin Belirlenmesi

Remazol Orange RR boyasının *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyonunun uyumlu olduğu adsorpsiyon izotermini belirlemek için; 25, 35, 45 ve 50^{0}C sıcaklıkta çeşitli başlangıç boya derişimlerinde (50–300 ppm) deneyler yapılmıştır ve deney sonuçları Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermlerine uygulanmıştır.

4.4. Remazol Orange RR Biyosorpsiyonunun Uygun Olduğu Kinetik Modelin Belirlenmesi

Remazol Orange RR boyasının *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyonunun uyumlu olduğu kinetik modeli belirlemek için; 100 ppm başlangıç boya derişiminde çeşitli sıcaklıklarda (25-50^{0}C) deneyler yapılmıştır. Deney sonuçları birinci derecemsi kinetik model, ikinci derecemsi kinetik model, partikül içi difüzyon modeli ve sıvı film difüzyon modeline uygulanmıştır.

4.5. Cevap Yüzey Yöntemi Merkezi Kompozit Tasarım Deney Planı

S. cerevisiae ile Remazol Orange RR biyosorpsiyonunu etkileyen pH, başlangıç boya derişimi ve biyosorbent derişimi parametrelerinin % boya giderimi ve biyosorbent kapasitesi üzerindeki etkilerini incelemek için Design-Expert 9 programındaki Cevap Yüzey Yöntemi Merkezi Kompozit Tasarımı (MKT) kullanılmıştır. MKT yöntemi kullanılarak yanıt ve proses değişkenleri arasındaki etkileşimi elde etmek ve bir model önermek amaçlanmıştır. pH, başlangıç boya derişimi ve biyosorbent derişimi sırasıyla A, B ve C harfleriyle simgelenirken, cevap fonksiyonları % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi olarak belirlenmiştir.

pH, başlangıç boya derişimi ve biyosorbent derişimi olmak üzere üç değişken ile gerçekleştirilen optimizasyon deneylerinde Design Expert 9 tarafından önerilen deney programı Çizelge 4.1'de verilmiştir. MKT yöntemi için yapılan deneyler 25^{o}C'de gerçekleştirilmiş olup pH ayarlamaları için kullanılan kimyasal hacimleri ihmal edilmiştir.

Çizelge 4.1. Remazol Orange RR biyosorpsiyonu için MKT deney programı (α=1,6879)

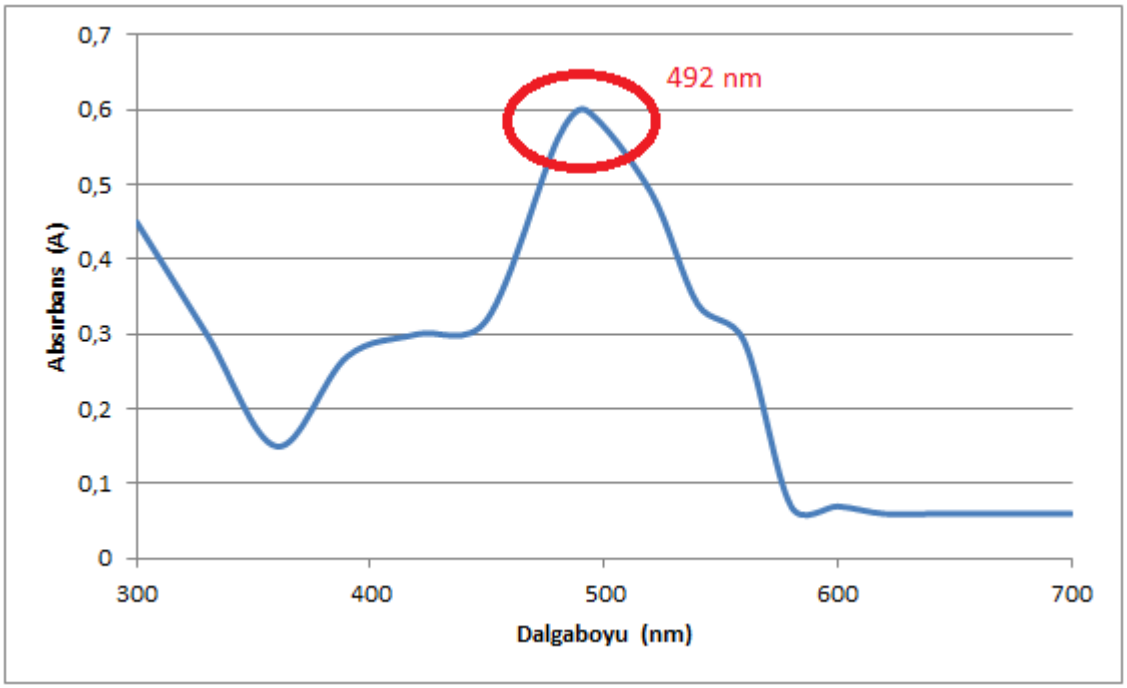
	MKT Deney Matriksi			**Faktör 1**	**Faktör 2**	**Faktör 3**
Deney No	**A**	**B**	**C**	**A: pH**	**B: C_0 (ppm)**	**C: C_b (g/L)**
1	0	0	0	3	145	2
2	-1	-1	+1	2,5	60	2,5
3	0	0	0	3	145	2
4	+1	+1	-1	3,5	230	1,5
5	0	0	0	3	145	2
6	+1	-1	-1	3,5	60	1,5
7	-1	+1	+1	2,5	230	2,5
8	-1	+1	-1	2,5	230	1,5
9	+1	+1	+1	3,5	230	2,5
10	+1	-1	+1	3,5	60	2,5
11	-1	-1	-1	2,5	60	1,5
12	0	0	0	3	145	2
13	0	-α	0	3	2,05	2
14	0	0	0	3	145	2
15	0	0	0	3	145	2
16	0	0	-α	3	145	1,16
17	+α	0	0	3,84	145	2
18	0	0	+α	3	145	2,84
19	0	+α	0	3	287,95	2
20	-α	0	0	2,16	145	2

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

5. DENEYSEL BULGULAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ

5.1. Remazol Orange RR Boyasının Dalga Boyu Taraması

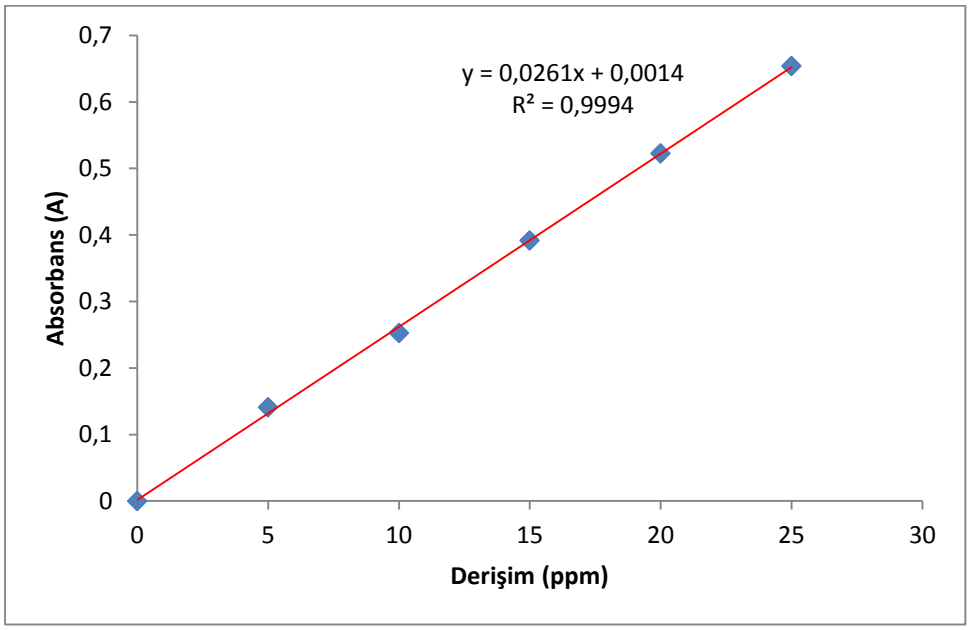
Bu çalışma kapsamında kullanılan Remazol Orange RR boyasının maksimum absorbans değerine sahip olduğu dalga boyunu belirlemek amacıyla PG Instruments Ltd. T 80+ UV/VIS Spektrometresi kullanılarak 300–700 nm aralığında dalga boyu taraması yapılmıştır. Yapılan dalga boyu taraması sonucunda farklı dalga boylarına karşılık gelen absorbans değerleri kaydedilmiştir (EK-8). Bu değerlerin grafiğe geçirilmiş hali Şekil 5.1'de gösterilmiştir. Şekil 5.1'den, maksimum absorbans değerine 492 nm dalgaboyunda ulaşıldığı görülmektedir. Böylece bu çalışmada UV cihazıyla yapılan bütün analizlerde 492 nm dalga boyu kullanılmıştır.



Şekil 5.1. Remazol Orange RR boyasının 300-700 nm arasındaki dalga boyu taraması

5.2. Remazol Orange RR İçin Kalibrasyon Eğrisinin Çizilmesi

5, 10, 15, 20 ve 25 ppm derişimlerinde hazırlanan Remazol Orange RR boya çözeltilerinin absorbans değerleri PG Instruments Ltd. T 80+ UV/VIS Spektrometresi ile ölçülmüş ve veriler kaydedilmiştir (EK-9). Bu veriler kullanılarak çizilen kalibrasyon doğrusu Şekil 5.2'de gösterilmiştir. Kalibrasyon doğrusunun R^2 değeri 0,9994 olarak bulunmuştur. Çözeltideki boya derişimini belirlemek için bu kalibrasyon doğrusu kullanılmıştır.

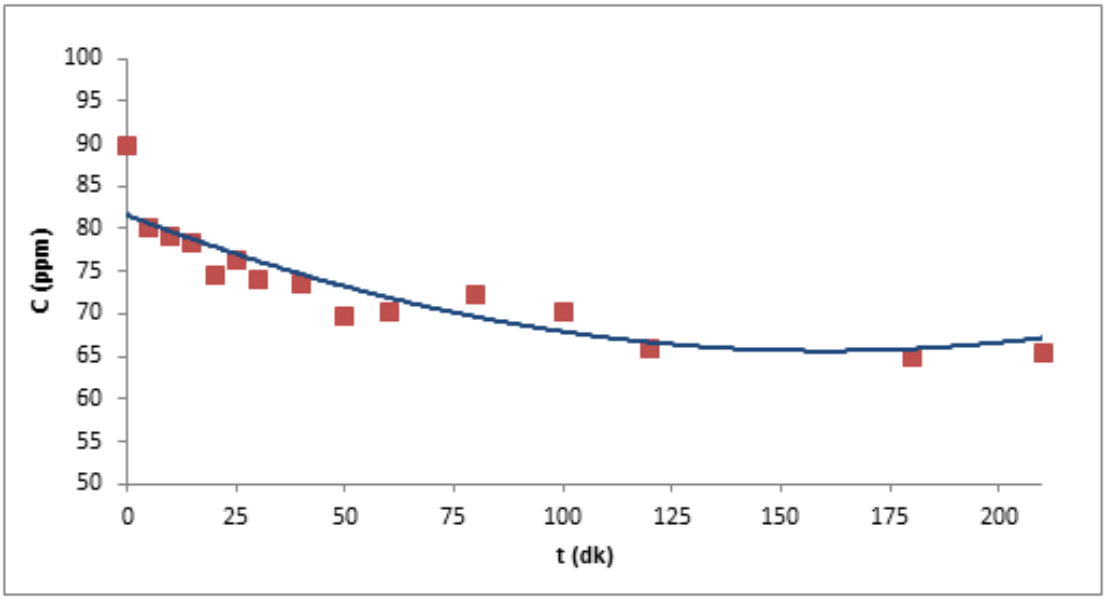


Şekil 5.2. Remazol Orange RR için kalibrasyon doğrusu

5.3. Remazol Orange RR Boyasının Biyosorpsiyonu İçin Denge Süresinin Belirlenmesi

Mevcut çalışmada biyosorpsiyon deneyleri için deney süresini belirlemek amacıyla biyosorpsiyon işleminin dengeye gelme süresi belirlenmiştir. Dengeye gelme süresi deneyi 25^{o}C sıcaklık, 100 ppm başlangıç boya derişimi, 2 g/L biyosorbent derişimi ve 140 rpm karıştırma hızında yapılmıştır. Deney süresince (0–210 dakika) çeşitli zaman dilimlerinde numuneler alınmış ve UV cihazıyla absorbans ölçümleri gerçekleştirilmiştir (EK-10). Elde edilen verilerle çizilen çözeltideki boya derişimine karşı süre grafiği Şekil 5.3'de gösterilmiştir.

Şekil 5.3'den görüleceği üzere ilk 50 dakikada Remazol Orange RR derişimi çok hızlı bir şekilde 90 ppm seviyesinden 70 ppm seviyesine inmiştir. Biyosorpsiyon işleminin 50-100. dakikaları arasında Remazol Orange RR derişiminin neredeyse sabit kaldığı ve bu andan 125'inci dakikaya kadar derişimin 65 ppm'e kadar düştüğü gözlenmiştir. 125'inci dakikadan sonra ise boya derişimi neredeyse sabit kalmaktadır. Dengeye gelme süresinin koşullara göre değişebileceği göz önüne alınarak bu süre 150 dakika olarak belirlenmiştir.

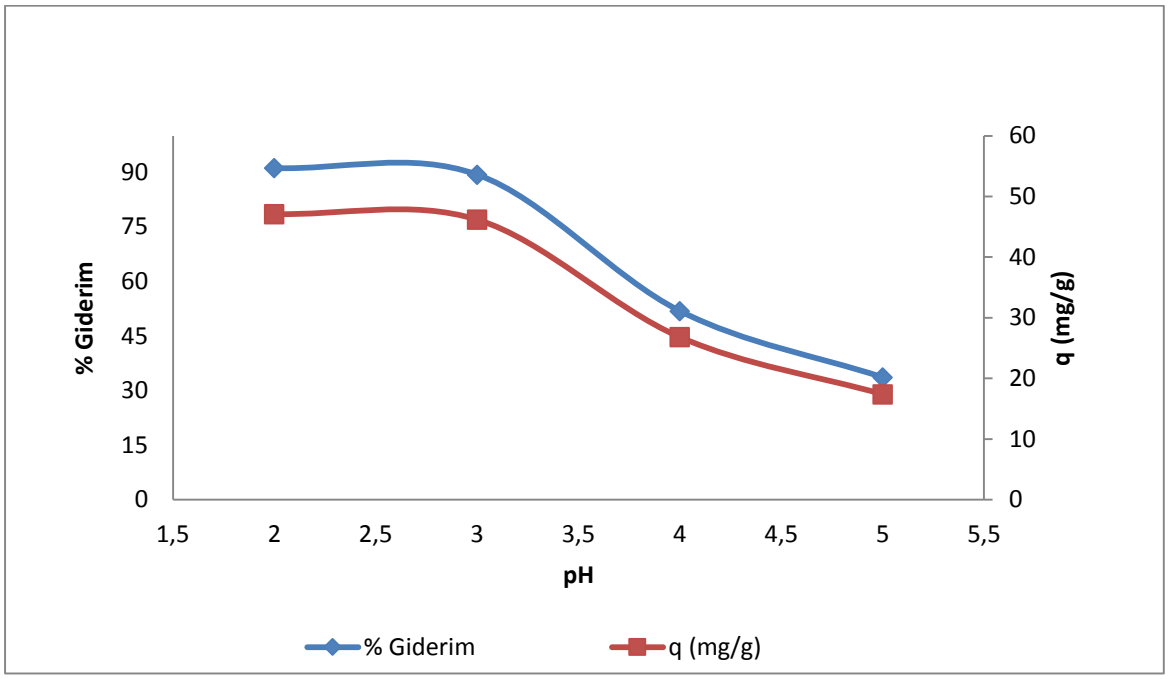


Şekil 5.3. Remazol Orange RR çözeltisi biyosorpsiyonu için zamana bağlı olarak derişim değişimi (T=25^{0}C; C_0=100 ppm; C_b=2 g/L; Karıştırma hızı=140 rpm)

5.4. Remazol Orange RR Boyasının *S. cerevisiae* Biyokütlesi İle Gideriminde pH Etkisinin İncelenmesi

Çeşitli çalışmalar çözelti pH değerinin biyosorpsiyon prosesini etkileyen önemli bir çevresel faktör olduğunu göstermektedir. Çünkü pH; adsorbat çözünürlüğünü ve hücre duvarının iyonlaştırıcı fonksiyonel gruplarını etkilemektedir. Yapılan literatür taraması sonucunda *S. cerevisiae* ile reaktif boyaların giderimi işlemine asidik pH koşullarının daha uygun olduğu gözlenmiştir [1, 3, 58, 85, 131, 132, 143]. Bu durum göz önünde bulundurularak mevcut çalışmada pH çalışma aralığı 2-5 olarak belirlenmiştir. Çözeltilerin pH ayarlamaları 0,1 M H_2SO_4 ve 0,1 M NaOH ile yapılmıştır ve bu amaçla eklenen kimyasalların hacmi ihmal edilmiştir.

Bu çalışma kapsamında; farklı pH değerlerinin Remazol Orange RR biyosorpsiyonuna etkisinin incelenmesi amacıyla pH 2, 3, 4 ve 5 değerlerinde yürütülen deneylerde 50 ppm başlangıç boya derişimi, 1 g/L biyokütle derişimi, 25^{o}C sıcaklık ve 140 rpm karıştırma hızı sabit parametreler olarak kullanılmıştır. Sabit parametrelerin belirlenmesinde mevcut literatür dikkate alınmıştır. Farklı pH değerlerine karşı elde edilen veriler EK-11'de verilirken; bu verilerle çizilen grafik Şekil 5.4'de gösterilmiştir.



Şekil 5.4. Farklı pH değerlerinde *S. cerevisiae* ile biyosorplanan Remazol Orange RR boyar maddesinin % giderim ve kapasite değerleri (T=25°C; C_b=1 g/L; C_0=50 ppm; Karıştırma hızı =140 rpm)

Şekil 5.4'de 150 dakikalık denge süresi sonunda % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesinin farklı pH değerlerindeki değişimi gösterilmiştir. Grafikten görüldüğü gibi denge süresi sonunda pH 2'deki Remazol Orange RR boyası derişimi 4,58 ppm iken; pH 5'deki Remazol Orange RR boyası derişiminin 42,8 ppm olduğu tespit edilmiştir. En yüksek giderime (91,2%) pH 2'de ulaşılırken; en düşük giderim (17,3%) pH 5'de gerçekleşmiştir. Denge süresi sonunda pH 2 için kapasite değeri 47,1 mg/g iken; pH 5 için bu değer 8,93 mg/g'a kadar düşmektedir. Şekil 5.4'ten pH 2'deki % giderim ve kapasite değerlerinin pH 3'deki değerlere çok yakın olduğu açıkça görülmektedir. Buradan hareketle, pH 2 koşullarının uygulama kolaylığı açısından daha dezavantajlı olduğu düşünülmüş ve *S. cerevisiae* ile Remazol Orange RR biyosorspiyonu işleminde en uygun pH değeri 3 olarak belirlenmiştir.

Aksu ve Dönmez yaptıkları çalışmada *S. cerevisiae* ile Remazol Blue biyosorpsiyonunu incelemiş ve optimum pH değerini 2 olarak belirlemiştir. Bunun yanı sıra artan pH değerlerinde boya gideriminin keskin bir şekilde düştüğünü rapor etmiştir. Araştırmacılar bu durumu çözelti pH'sının hem hücre yüzeyindeki boya bağlayan bölgeleri hem de sudaki boya kimyasını etkilemesiyle açıklamıştır. Reaktif boyaların çözelti içinde renkli boya anyonları bırakması göz önünde bulundurularak düşük pH'lardaki yüksek tutunumların, bu

negatif yüklü anyonlar ile pozitif yüklü hücre yüzeylerinin arasındaki elektrostatik etkileşimden kaynaklanabileceğini vurgulamıştır [1]. Hamzeh ve ark. tarafından yapılan çalışmada ise Remazol Black 5 boyar maddesi kanola kamışı ile biyosorplanmıştır. Bu biyosorpsiyon işleminde de azalan pH ile birlikte boya gideriminin arttığı ve maksimum boya gideriminin pH 2,5'de gerçekleştiği rapor edilmiştir. Bu durum pH 2,5'de negatif yüklenmiş anyonik boya ile kanola kamışının pozitif yüklenmiş yüzeyi arasındakiyüksek bir elektrostatik etkileşimle açıklanmıştır [133]. Korhan ve ark. tarafından yürütülen çalışmada da *S. cerevisiae* ile Remazol Navy Blue biyosorpsiyonu araştırılmış ve optimum pH değerini 3 olarak rapor edilmiştir. Katyonik pH değerlerinde boya gideriminin azaldığı belirtilmiştir. Elde edilen bu sonuç önceki çalışmalarla benzer şekilde; boya ve biyokütle arasındaki elektrostatik çekim kuvvetinden kaynaklandığı vurgulanmıştır [131].

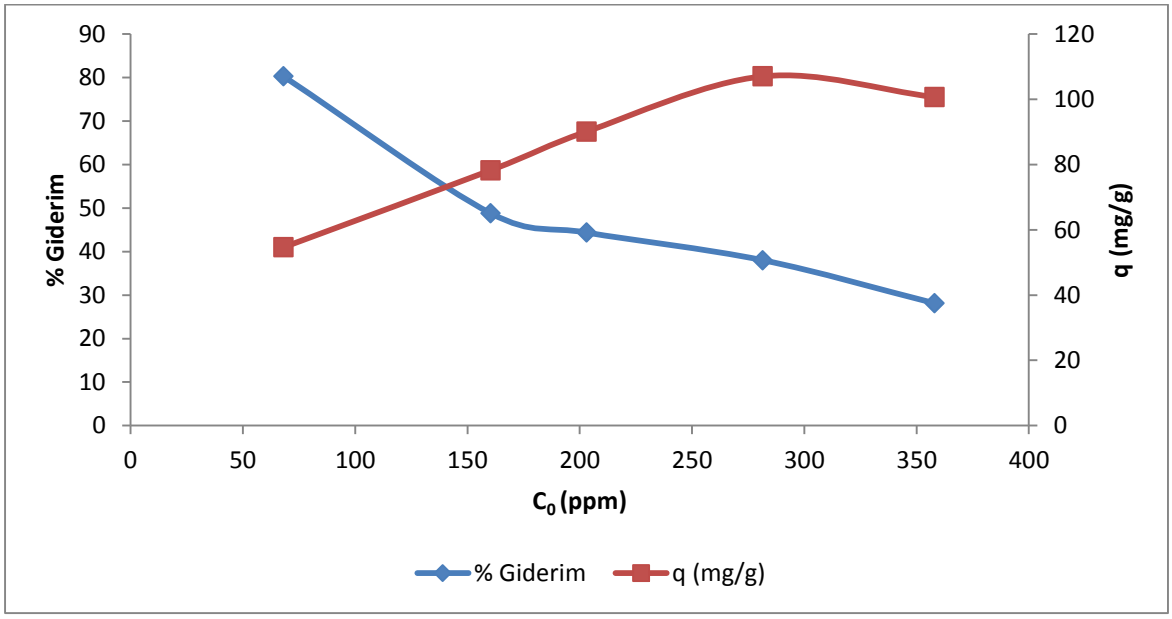
Rapor edilen bu çalışmalarda reaktif boyaların biyosorpsiyonunda asidik pH'larda daha yüksek giderim sonuçları elde edildiği vurgulanmakta ve bu durum anyonik karakterdeki boya ile katyonik karakterdeki hücre duvarı arasındaki elektrostatik etkileşimle açıklanmaktadır. Mevcut çalışmada da asidik pH koşullarında yüksek % giderim ve kapasite değerleri elde edilmiş olup, bu durumun belirtilen elektrostatik etkileşimden kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

5.5. Remazol Orange RR Boyasının *S. cerevisiae* Biyokütlesi İle Gideriminde Başlangıç Boya Derişiminin Etkisinin İncelenmesi

Remazol Orange RR boyasının *S. cerevisiae* ile giderimi işleminde başlangıç boya derişimi parametresinin etkisini incelemek amacıyla 1 g/L biyosorbent derişimi, pH 3, 25^0C sıcaklık ve 140 rpm karıştırma hızı parametreleri sabit tutulup; 50, 150, 200, 300 ve 400 ppm başlangıç boya derişimlerinde deneyler yapılmıştır. Bu deneyler sonucunda elde edilen veriler EK-12'de verilirken; bu verilerle çizilen grafik Şekil 5.5'de gösterilmiştir.

Şekil 5.5'de 150 dakikalık denge süresi sonunda % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesinin farklı başlangıç boya derişimi değerlerindeki değişimi gösterilmiştir. Grafikten görüldüğü üzere başlangıç boya derişimi 50 ppm'den 400 ppm'e arttırıldığında, Remazol Orange RR için % giderim değerleri 80,3'den 28,1'e düşerken; biyosorpsiyon kapasitesi 54,7 mg/g'dan 100,7 mg/g'a yükseldiği görülmüştür. Bu çalışmada en yüksek giderime (80,3%) 50 ppm'de ulaşılmasına rağmen biyosorpsiyon kapasitesinin çok düşük olması ve en

yüksek kapasite değerine (107,04 mg/g) 300 ppm'de ulaşılmasına rağmen % giderim değerinin düşük olması nedenlerinden dolayı, en uygun başlangıç Remazol Orange RR derişimi 200 ppm olarak belirlenmiştir.



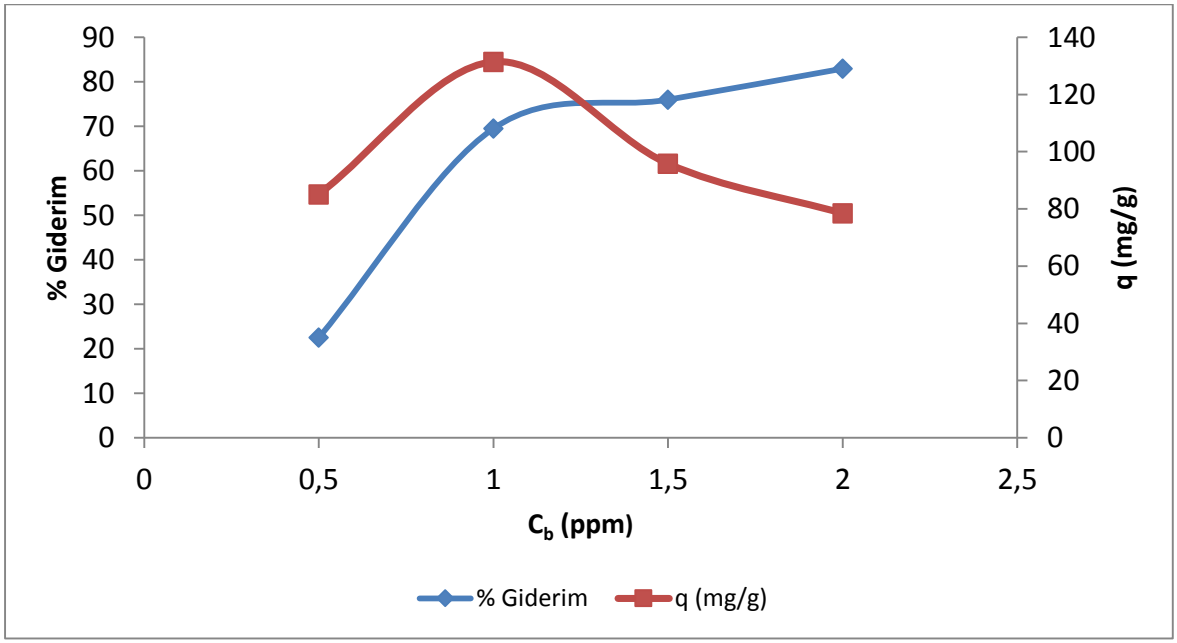
Şekil 5.5. Farklı başlangıç boya derişimlerinde *S. cerevisiae* ile biyosorplanan Remazol Orange RR boyar maddesinin % giderim ve kapasite değerleri (T=25°C; C_b=1 g/L; pH=3; Karıştırma hızı=140 rpm)

Farah ve ark. yaptıkları çalışmada Astrazone Blue boyasının *S. cerevisiae* ile giderimini incelemiş ve artan boya derişimlerinde boya giderim oranı azalırken, biyosorpsiyon kapasitesi değerinin arttığını rapor etmiştir. Başlangıç boya derişimi arttıkça % giderim değerinin azalması, biyosorbent üzerindeki sorpsiyon bölgelerinin doygunluğa ulaşmasıyla açıklanmıştır. Başlangıç boya derişimi arttıkça biyosorpsiyon kapasitesinin artması ise; yüksek derişimlerde biyokütlenin mevcut tüm fonksiyonel gruplarının kullanılmaya uygun olması ve yürütücü kuvvet olan derişim farkının artması ile açıklanmıştır [119]. Kumari ve Abraham tarafından yürütülen çalışmada ise *R. Nigricans* ve *S. cerevisiae* biyokütleleriyle 5 farklı anyonik reaktif boyanın biyosorpsiyonu incelenmiştir. Bütün boyalar için artan başlangıç boya derişimleriyle birlikte % giderimin azaldığı rapor edilmiş ve bu durumun adsorbent üzerindeki olası bağlanma bölgelerinin doygunluğa ulaşmasıyla açıklanabileceği vurgulanmıştır [118]. Aksu ve Dönmez'in yürüttükleri çalışmada *S. cerevisiae* ile Remazol Blue biyosorpsiyonuna başlangıç boya derişiminin etkisi incelenmiştir. Başlangıç boya derişimi arttıkça biyosorpsiyon kapasitesinin arttığı ancak 200 ppm başlangıç boya derişiminin üzerindeki değerlerde % giderimin önemli ölçüde azaldığı rapor edilmiştir [1].

Mevcut çalışmada literatürle uyumlu olarak artan boya derişiminin kapasite üzerinde olumlu, % giderim üzerinde olumsuz etkiye sahip olduğu gözlenmiştir. Remazol Orange RR biyosorpiyonununa başlangıç boya derişiminin etkisinin araştırıldığı bu çalışmada elde edilen sonuçların literatürle benzer şekilde açıklanabileceği düşünülmektedir.

5.6. Remazol Orange RR Boyasının *S. cerevisiae* Biyokütlesi İle Gideriminde Biyosorbent Derişiminin Etkisinin İncelenmesi

Remazol Orange RR boyasının *S. cerevisiae* ile giderimi işleminde biyosorbent derişimi parametresinin etkisini incelemek amacıyla 200 ppm başlangıç boya derişimi, pH 3, 25^{0}C sıcaklık ve 140 rpm karıştırma hızı sabit parametreleri ile 0,5-2 g/L biyosorbent derişimi aralığında deneyler yapılmıştır. Bu deneyler sonucunda elde edilen veriler EK-13'de verilirken; bu verilerle çizilen grafik Şekil 5.6'da gösterilmiştir.



Şekil 5.6. Farklı başlangıç biyosorbent derişimlerinde *S. cerevisiae* ile biyosorplanan Remazol Orange RR boyar maddesinin % giderim ve kapasite değerleri (T=25°C; C_0=200 ppm; pH=3; Karıştırma hızı=140 rpm)

Şekil 5.6'da 150 dakikalık denge süresi sonunda % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesinin farklı biyosorbent derişimi değerlerindeki değişimi gösterilmiştir. Şekil 5.6'ya göre biyosorbent derişimi 0,5-2 g/L arasında arttırıldığında Remazol Orange RR giderimi 22,5%'den 84,9%'a arttığı görülmüştür. Biyosorbent derişimi ile Remazol Orange RR giderimi arasındaki bu ilişki literatürde artan biyosorbent derişimi ile adsorpsiyon

yüzeyinin artması ve dolayısıyla ortamda daha fazla adsorpsiyon bölgesinin bulunmasıyla açıklanmaktadır [104]. Şekil 5.6'da görüldüğü gibi 0,5–1 g/L biyosorbent derişimi aralığında biyosorpsiyon kapasitesi artarken, 1–2 g/L biyosorbent derişimi aralığında biyosorpsiyon kapasitesi azalmaktadır. Belli bir biyosorbent derişiminin üzerinde biyosorbent derişiminin artmasıyla biyosorpsiyon kapasitesinde görülen azalma şu şekilde açıklanmaktadır; artan adsorbent miktarıyla adsorpsiyon için kullanılabilen adsorpsiyon bölgesi sayısı artmakta ardından bu bölgeler adsorpsiyon süresince doymamış halde kalmakta ve yüksek biyokütle derişimlerinde biyosorbent agregatlarının oluşumu nedeniyle etkin yüzey alanı azalmaktadır [144]. Çalışma sonucunda elde edilen veriler incelendiğinde 1 g/L biyosorbent derişiminden daha yüksek değerlerde Remazol Orange RR gideriminin arttığı görülmektedir. Diğer yandan kapasite değerleri açısından 1 g/L biyosorbent derişiminin dönüm noktası olduğu ve bu değerden sonra kapasite değerlerinin keskin bir şekilde azaldığı görülmektedir. Kapasite ve % giderim değerlerinin değişimi bir arada değerlendirildiğinde çalışılan aralıktaki optimum biyosorbent derişimi 1 g/L olarak belirlenmiştir. Optimum biyosorbent derişiminin belirlenmesinde; 1 g/L değerinden sonra, % giderim değeri çok önemli bir derecede artmadığından belirleyici olan esas faktörün kapasite değerindeki değişim olduğu göz önünde bulundurulmuştur.

Khataee ve ark. tarafından yapılan çalışmada C.I. Acid Orange 7 (AO7), C.I. Basic Red 46 (BR46) ve C.I. Basic Blue 3 (BB3) tekstil boyalarının *Spirogyra* sp. ile biyosorpsiyonu incelenmiştir. Artan biyosorbent dozuyla birlikte % boya gideriminin de arttığı rapor edilmiştir. Bu durum biyosorbent miktarının artmasıyla, yüzey alanının ve müsait adsorpsiyon bölgelerinin sayısının artmasıyla açıklanmıştır [143]. Daneshvar ve ark. tarafından yapılan çalışmada ise Acid Black 1 (AB1) boyasının S*argassum glaucescens* ve *Stoechospermum marginatum* üzerindeki biyosorpsiyonu araştırılmıştır. Biyosorpsiyon kapasitesinin artan biyosorbent dozuyla azaldığı rapor edilmiştir. Biyosorpsiyon kapasitesindeki bu azalışın, AB1 molekülü ve biyosorbent arasındaki konsantrasyon gradyanından kaynaklanabileceği belirtilmiştir. Yüksek biyosorbent miktarlarında, biyosorbentin doygunluğa ulaşamayabileceği bildirilmiştir [145]. Akar ve ark. ise *Thamnidium elegans* ile Reactive Red 198 (RR198) boyasının biyosorpsiyonuna, biyosorbent derişiminin de aralarında bulunduğu çeşitli parametrelerin etkisi incelenmiştir. Biyosorbent derişimi arttıkça % boya gideriminin arttığı ve biyosorpsiyon kapasitesi değerinin azaldığı rapor edilmiştir [111]. Arı ve ark. tarafından yapılan çalışmada

Pyracantha coccinea üzerinde Orange G boyasının biyosorpsiyonunu etkileyen pH ve biyosorbent dozu parametreleri incelenmiştir. Söz konusu biyosorpsiyon işleminde artan biyosorbent derişimiyle birlikte biyosorpsiyon veriminin arttığı ve biyosorpsiyon kapasitesinin azaldığı görülmüştür. Bu durum önceki çalışmalarda da vurgulandığı gibi, fazla biyosorbent miktarlarında ortamda boyanın bağlanabileceği daha çok adsorpsiyon bölgesinin bulunmasıyla açıklanmıştır [146].

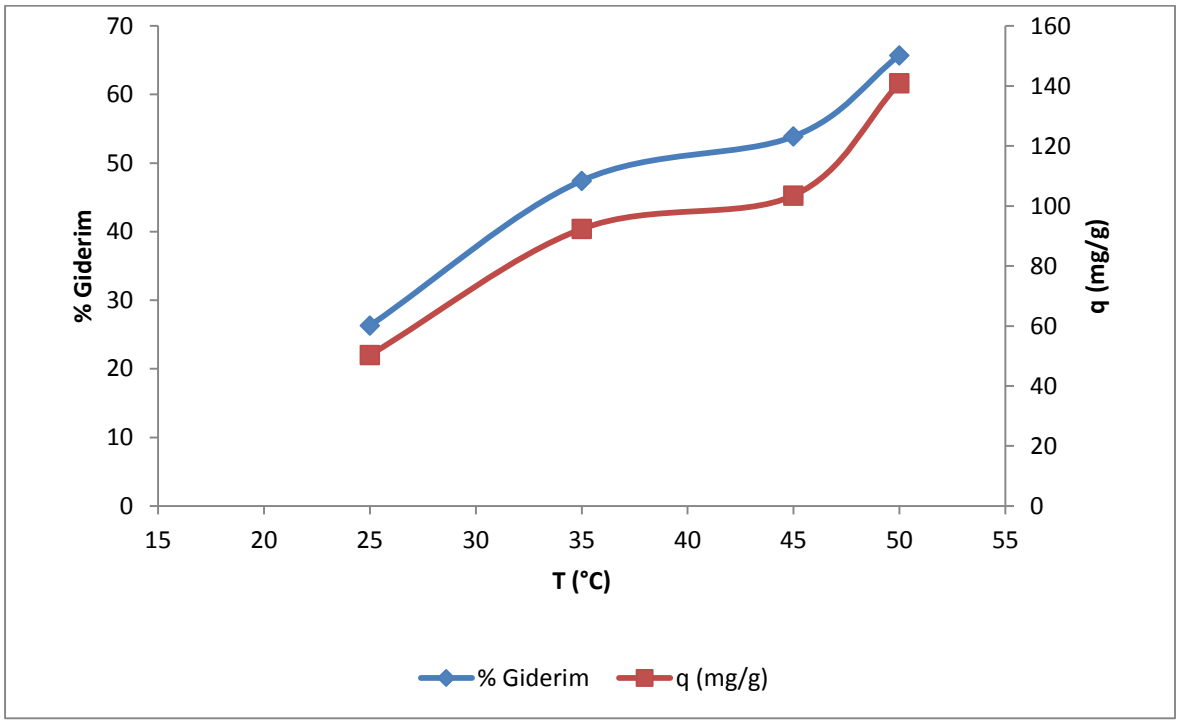
Literatürde biyosorbent derişiminin, % giderim ve kapasite değerleri üzerine etkisinin incelendiği çeşitli çalışmalarda rapor edilen sonuçlar mevcut çalışma kapsamında elde edilen sonuçlarla paralellik göstermekte olup belirtilen açıklamaların mevcut deney sistemi için de geçerli olabileceği düşünülmektedir.

5.7. Remazol Orange RR Boyasının *S. cerevisiae* Biyokütlesi İle Gideriminde Sıcaklığın Etkisinin İncelenmesi

Remazol Orange RR boyasının *S. cerevisiae* ile giderimi işleminde sıcaklık parametresinin etkisini incelemek amacıyla 1 g/L biyosorbent derişimi, pH 3, 200 ppm başlangıç boya derişimi ve 140 rpm karıştırma hızı parametreleri sabit tutulup; 25, 35, 45 ve 50ºC sıcaklıklarda, denge düresi olan 150 dakika boyunca deneyler yapılmıştır. Bu deneyler sonucunda elde edilen veriler EK-14'de verilirken; bu verilerle çizilen grafik Şekil 5.7'de gösterilmiştir.

Şekil 5.7'de 150 dakikalık denge süresi sonunda % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesinin farklı sıcaklıklardaki değişimi gösterilmiştir. Şekil 5.7'ye göre sıcaklık 25-50ºC arasında arttırıldığında Remazol Orange RR gideriminin 26,3%'den 65,73%'e arttığı; biyosorpsiyon kapasitesinin ise benzer bir artış trendiyle 50,35 mg/g'dan 140,96 mg/g'a arttığı görülmüştür. Artan sıcaklıkla biyosorpsiyon veriminin artması, sıcaklığın bağlanma bölgelerinde moleküller arası çekimi arttırması ve söz konusu biyosorpsiyon işleminin endotermik olması ile açıklanmıştır [3].

Şekil 5.7'de elde edilen veriler incelendiğinde en yüksek % giderim ve kapasite değerine 50ºC'de ulaşılmıştır. Bu sıcaklıktaki % giderim ve kapasite değerleri sırasıyla 65,73% ve 140,96 mg/g olarak bulunmuştur.



Şekil 5.7. Farklı sıcaklıklarda *S. cerevisiae* ile biyosorplanan Remazol Orange RR boyar maddesinin % giderim ve kapasite değerleri (C_0=200 ppm; pH=3; C_b=1 g/L; Karıştırma hızı=140 rpm)

Khataee ve ark. tarafından yapılan çalışmada *Spirogyra sp.* ile Acid Orange 7 (AO7), Basic Red 46 (BR46) ve Basic Blue 3 (BB3) tekstil boyalarının biyosorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi incelenmiştir. Sıcaklık 288 K'den 318 K'ne çıkarıldığında; % giderim BR46 için 90,6%'dan 97%'ye, BB3 için 80,5%'den 91,4%'e ve AO7 için 50,2%'den 54,3%'e yükseldiği rapor edilmiştir. Bu durum, sıcaklığın artmasıyla *Spirogyra sp. y*üzeyindeki aktif bölge sayısının artabileceği ve sorbent çevresindeki sınır tabakanın kalınlığının azalabileceği yargısıyla açıklanmıştır. Ayrıca artan sıcaklıkla boya gideriminin artmasından yola çıkılarak söz konusu giderim işleminin endotermik olduğu vurgulanmıştır [143]. Farah ve Gendy tarafından yürütülen çalışmada ise *S. cerevisiae* ile anyonik bir boya olan Acid Red 14 (AR14) 'ün biyosorpsiyonunun sıcaklık parametresi ile ilişkisi araştırılmış ve artan sıcaklıkla kapasitenin az da olsa arttığı rapor edilmiştir. Bu durum, sıcaklık arttırıldığında boya moleküllerinin hareketliliğinin artması ve difüzyon iyonları üzerindeki geciktirici kuvvetlerin azalması ile açıklanmıştır. Yüksek sıcaklıkta adsorbentin adsorpsiyon kapasitesinin artması, gözenek boyutunun ve adsorbent yüzeyinin aktivasyonunun artması ile ilişkilendirilebileceği vurgulanmıştır [105]. Farah ve ark. tarafından yapılan bir diğer çalışmada ise *S. cerevisiae* ile Astrazone Blue boyasının biyosorpsiyonu incelenmiş ve sıcaklık parametresinin söz konusu biyosorpsiyon işlemine

etkisi araştırılmıştır. Bu amaç doğrultusunda yapılan deneylerde artan sıcaklıkla % giderimin arttığı belirtilmiştir. Bu durum; artan sıcaklıkla çözelti viskozitesinin azalması sonucunda, dış sınır tabakası çevresindeki adsorbat moleküllerinin ve adsorbent parçacıklarının iç gözenekleri içindeki difüzyon hızının artmasıyla açıklanmıştır [119].

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

5.8. Remazol Orange RR Biyosorpsiyon Denge Verilerinin Adsorpsiyon İzotermlerine Uygulanması

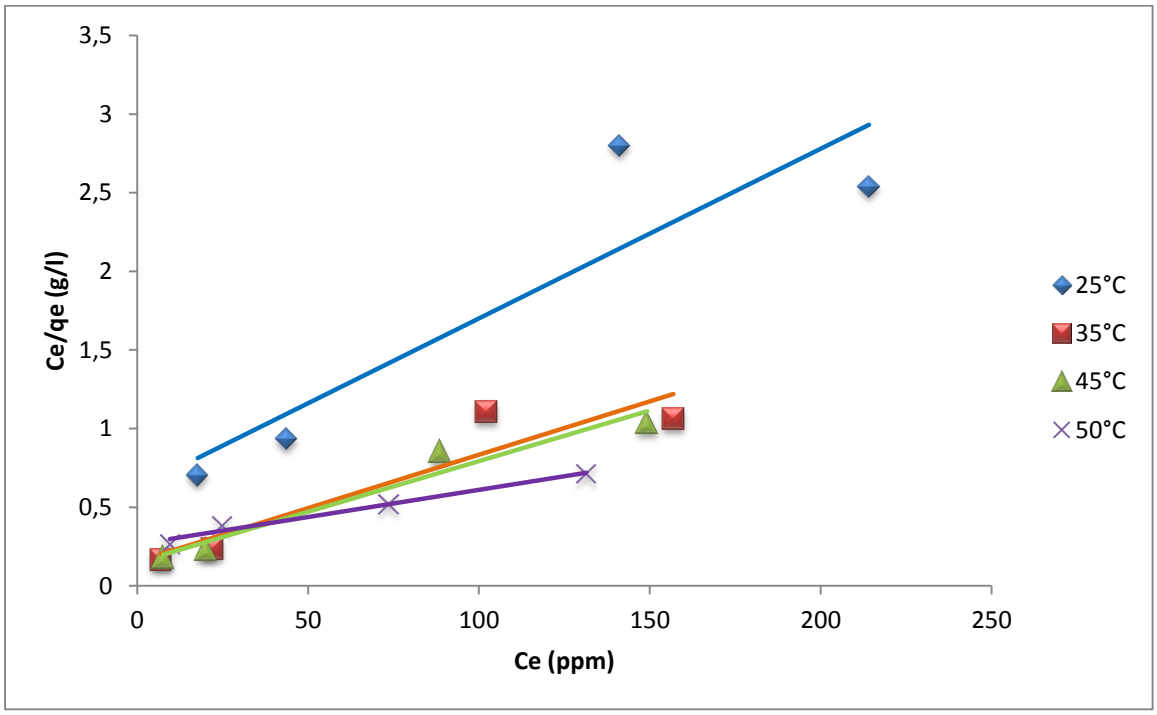
Remazol Orange RR boyasının *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyonunun uygun olduğu adsorpsiyon izotermlerini incelemek amacıyla pH 3 ve 1 g/L biyosorbent derişimi şartlarında; 50, 100, 200 ve 300 ppm başlangıç boya derişimlerinde; 25, 35, 45 ve 50ºC sıcaklıklarda deneyler yapılmıştır. Bu amaç doğrultusunda elde edilen veriler Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermlerine uygulanmıştır. En uygun izotermin belirlenebilmesi için korelasyon katsayısı (R^2) ve ortalama hataların karesi (Mean Square Error-MSE) yöntemi sonuçları değerlendirilmiştir.

Remazol Orange RR biyosorpsiyonunun en uygun olduğu denge izotermi belirlenirken önce her üç izoterm (Langmuir, Freundlich ve Temkin) için elde edilen veriler verilecek sonra bu üç izoterme olan uygunluk karşılaştırmalı olarak incelenecektir.

Remazol Orange RR biyosorpsiyon denge verilerinin Langmuir izotermine uygulanması

Langmuir izotermini oluşturmak için kullanılan veriler EK-15'de ve bu verilerle çizilen grafik Şekil 5.8'de gösterilmiştir.

Şekil 5.8'de gösterilen Langmuir izotermlerinden elde edilen Langmuir model parametreleri EK-16'da, Langmuir modeli ile hesaplanan $q_{e,hes}$ ve $q_{e,den}$ değerleri Çizelge 5.1'de verilmiştir.



Şekil 5.8. Remazol Orange RR biyosorpsiyonunun çeşitli sıcaklıklardaki (25, 35, 45 ve 50°C) Langmuir izotermleri

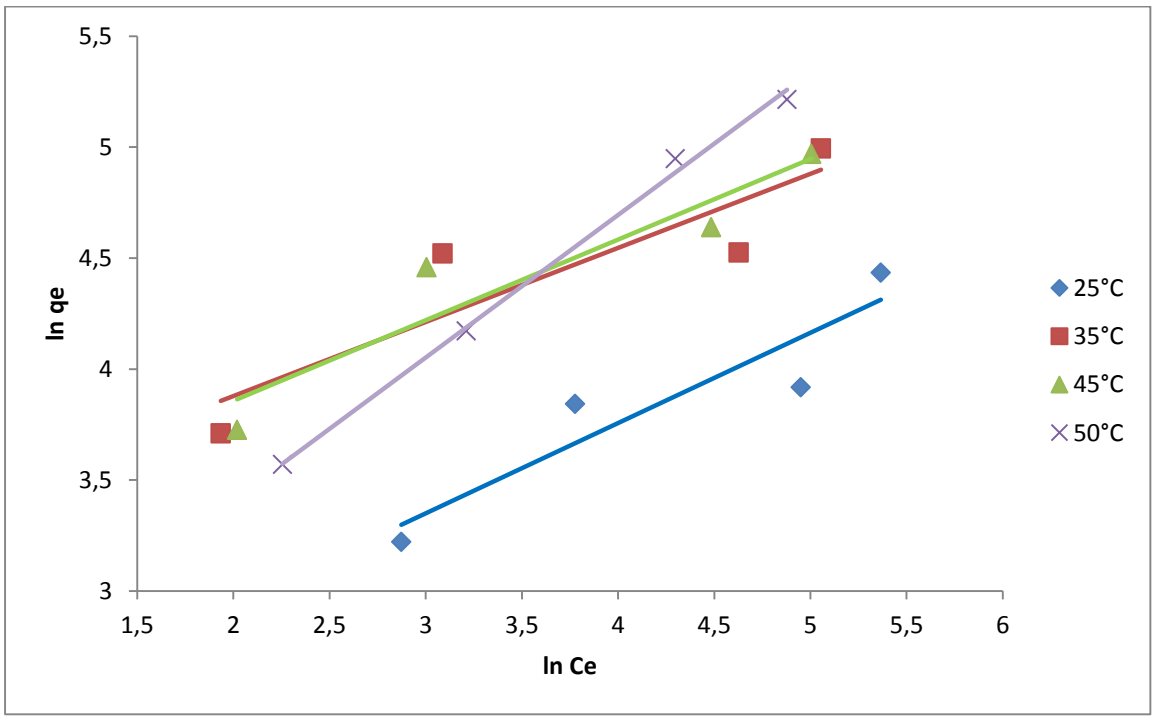
Çizelge 5.1. Çeşitli sıcaklıklarda Remazol Orange RR biyosorpsiyonu için Langmuir modeli ile hesaplanan ($q_{e,hes}$) ve deneysel ($q_{e,den}$) biyosorpsiyon kapasitesi değerleri

	50 ppm		**100 ppm**		**200 ppm**		**300 ppm**	
	$q_{e,den}$	**$q_{e,hes}$**	**$q_{e,den}$**	**$q_{e,hes}$**	**$q_{e,den}$**	**$q_{e,hes}$**	**$q_{e,den}$**	**$q_{e,hes}$**
25°C	58,71	21,77	95,79	39,93	127,04	65,76	121,03	72,97
35 °C	40,92	34,06	91,96	71,81	92,35	120,09	147,58	128,28
45 °C	41,54	38,14	86,42	72,47	103,5	123,66	143,96	135,11
50 °C	35,54	32,01	64,85	70,59	140,96	140,85	184.0	181,36

Remazol Orange RR biyosorpsiyonu için yapılan denge çalışmalarında özellikle 45°C ve 50°C'de Langmuir modeline yüksek bir uygunluk (sırasıyla R^2=0,95 ve R^2=0,98) gözlenmiştir. Daha düşük sıcaklıklarda ise (25°C ve 35°C) Langmuir modeline uyumun biraz daha az (sırasıyla R^2=0,83 ve R^2=0,87) olduğu görülmüştür.

Remazol Orange RR biyosorpsiyon denge verilerinin Freundlich izotermine uygulanması

Freundlich izotermlerini oluşturmak için kullanılan veriler EK-17'de ve bu verilerle çizilen grafik Şekil 5.9'da gösterilmiştir.



Şekil 5.9. Remazol Orange RR biyosorpsiyonunun çeşitli sıcaklıklardaki (25, 35, 45 ve 50°C) Freundlich izotermleri

Şekil 5.9'da gösterilen Freundlich izotermlerinden elde edilen Freundlich model parametreleri EK-18'de, Freundlich modeli ile hesaplanan $q_{e,hes}$ ve $q_{e,den}$ değerleri ise Çizelge 5.2'de verilmiştir.

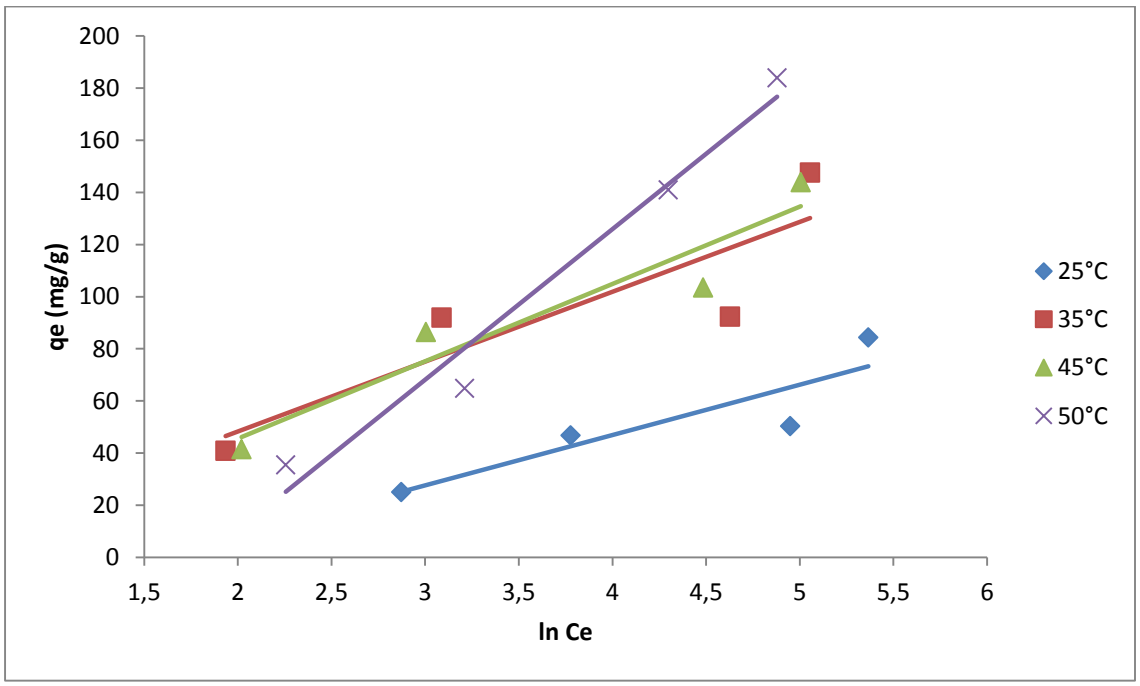
Çizelge 5.2. Çeşitli sıcaklıklarda Remazol Orange RR biyosorpsiyonu için Freundlich modeli ile hesaplanan ($q_{e,hes}$) ve deneysel ($q_{e,den}$) biyosorpsiyon kapasitesi değerleri

	50 ppm		**100 ppm**		**200 ppm**		**300 ppm**	
	$q_{e,den}$	**$q_{e,hes}$**	**$q_{e,den}$**	**$q_{e,hes}$**	**$q_{e,den}$**	**$q_{e,hes}$**	**$q_{e,den}$**	**$q_{e,hes}$**
25°C	25,08	27,07	46,73	39,09	50,35	62,99	84,31	74,65
35 °C	40,92	47,31	91,96	69,52	92,35	116,29	147,58	134,16
45 °C	41,54	47,67	86,42	68,19	103,5	116,66	143,96	140,99
50 °C	35,54	35,67	64,85	65,89	140,96	132,34	184	192,15

Remazol Orange RR biyosorpsiyonu için yapılan denge çalışmalarında özellikle 50°C'de Freundlich modeline yüksek bir uygunluk (R^2=0,99) gözlenmiştir. Diğer sıcaklıklarda ise (25, 35 ve 45°C) Freundlich modeline uyumun biraz daha az (sırasıyla R^2=0,86; 0,81; 0,89) olduğu görülmüştür**.**

Remazol Orange RR biyosorpsiyon denge verilerinin Temkin izotermine uygulanması

Temkin izotermlerini oluşturmak için kullanılan veriler EK-19'de ve bu verilerle çizilen grafik Şekil 5.10'da gösterilmiştir.



Şekil 5.10. Remazol Orange RR biyosorpsiyonunun çeşitli sıcaklıklardaki (25, 35, 45 ve 50°C) Temkin izotermleri

Şekil 5.10'da gösterilen Temkin izotermlerinden elde edilen Temkin model parametreleri EK-20'de, Temkin modeli ile hesaplanan $q_{e,hes}$ ve $q_{e,den}$ değerleri ise Çizelge 5.3'de verilmiştir.

Remazol Orange RR biyosorpsiyonu için yapılan denge çalışmalarında özellikle 50°C'de Temkin modeline yüksek bir uygunluk (R^2=0,97) gözlenirken 45°C'de Temkin izotermine olan uygunluk nispeten daha azdır (R^2=0,91). Daha düşük sıcaklıklarda ise (25 ve 35°C) Temkin modeline uyum sırasıyla R^2=0,80 ve R^2=0,78 olarak bulunmuştur.

Çizelge 5.3. Çeşitli sıcaklıklarda Remazol Orange RR biyosorpsiyonu için Temkin modeli ile hesaplanan ($q_{e,hes}$) ve deneysel ($q_{e,den}$) biyosorpsiyon kapasitesi değerleri

	50 ppm		**100 ppm**		**200 ppm**		**300 ppm**	
	$q_{e,den}$	**$q_{e,hes}$**	**$q_{e,den}$**	**$q_{e,hes}$**	**$q_{e,den}$**	**$q_{e,hes}$**	**$q_{e,den}$**	**$q_{e,hes}$**
25ºC	25,08	25,19	46,73	42,63	50,35	65,29	84,31	73,35
35 ºC	40,92	46,49	91,96	77,41	92,35	118,73	147,58	130,20
45 ºC	41,54	46,19	86,42	75,39	103,5	119,2	143,96	134,65
50 ºC	35,54	25,18	64,85	80,39	140,96	143,12	184.0	176,66

S. cerevisiae ile Remazol Orange RR biyosorpsiyonu için en uygun adsorpsiyon izoterminin belirlenmesi

S. cerevisiae ile Remazol Orange RR biyosorpsiyonu için en uygun adsorpsiyon izoterminin belirlenmesi için Şekil 5.8, Şekil 5.9 ve Şekil 5.10'da verilen izotermler korelasyon katsayıları ve ortalama hataların karesi yöntemiyle değerlendirilmiştir.

Çizelge 5.4. Çeşitli sıcaklıklardaki denge modellerinin korelasyon katsayısı

	25ºC	**35ºC**	**45ºC**	**50ºC**
Langmuir Modeli	0,82	0,88	0,95	0,98
Freundlich Modeli	0,86	0,81	0,89	0,99
Temkin Modeli	0,80	0,78	0,91	0,97

Çizelge 5.5. Çeşitli sıcaklıklardaki denge modelleri için ortalama hataların karesi yöntemiyle hata hesabı

	25ºC	**35ºC**	**45ºC**	**50ºC**
Langmuir Modeli	105,79	398,85	172,74	13,11
Freundlich Modeli	78,89	324,50	138,05	35,46
Temkin Modeli	90,04	310,17	119,13	101,80

S. cerevisiae ile Remazol Orange RR biyosorpsiyonu için yapılan ortalama hataların karesi yönteminde özellikle 50^{o}C'de Langmuir modeline çok yüksek bir uyum gözlenmiştir. Aynı sıcaklıkta korelasyon katsayısının da yüksek olmasına (R^2=0,98) dayanarak 50^{0}C'deki biyosorpsiyon işleminin Langmuir modeliyle iyi bir şekilde uyum sağladığı söylenebilir. Bütün sıcaklıklar için korelasyon katsayıları değerlendirilirse, en yüksek uyumun Langmuir modeliyle sağlandığı görülmektedir. Ortalama hataların karesi yönteminde ise düşük sonuçlar yüksek uyumu işaret etmektedir. Buna dayanarak tüm sıcaklıklar değerlendirildiğinde Freundlich modeli mevcut biyosorpsiyonu iyi bir şekilde açıklamaktadır. Ama ortalama hataların karesi yönteminde her üç model için de çıkan sonuçların birbirine yakınlığı göz önünde bulundurulursa; korelasyon katsayılarının daha belirleyici olacağı düşünülmüştür. Bu yüzden *S. cerevisiae* ile Remazol Orange RR biyosorpsiyonunun Langmuir modeliyle daha iyi açıklanacağı düşünülmüştür. Langmuir modeli, adsorpsiyon enerjisinin sabit olduğu yani adsorplayıcı yüzeyinde alıcı noktaların enerji açısından benzer olduğuna, böylelikle adsorbat molekülleri arasında hiçbir etkileşimin olmadığına işaret eder. Bunun yanı sıra Langmuir modeli adsorpsiyonun tek tabakalı olarak oluştuğuna, doygunluğa ulaşılması ile maksimum adsorpsiyonun gerçekleşeceğine ve sınırlı sayıda bağlanma bölgelerinin olduğuna vurgu yapar [147, 148].

Korhan ve ark. tarafından yapılan çalışmada *S. cerevisiae* ile Remazol Navy Blue biyosorpsiyonunun uyumlu olduğu adsorpsiyon izotermi araştırılmıştır. Söz konusu biyosorpsiyon işleminin Langmuir modeliyle kısmen uyumlu olduğu (R^2=0,918) rapor edilmiştir [131]. Mahmoud tarafından yürütülen çalışmada ise Ramazole Blue tekstil boyasının *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyonu çeşitli parametreler göz önünde bulundurularak araştırılmıştır. Yapılan bu çalışma sonrasında elde edilen denge verileri Langmuir ve Freundlich modellerine uygulanmıştır. Ramazole Blue biyosorpsiyonunun araştırıldığı bu çalışmada korelasyon katsayıları; Langmuir ve Freundlich modelleri için sırasıyla 0,868 ve 0,947 olarak rapor edilmiştir [58]. Wanyonyi ve ark. tarafından yürütülen bir başka çalışmada ise *Eichhornia crassipes* üzerinde Congo Red boyasının adsorpsiyonunu kinetik ve denge verilerini göz önünde bulundurarak incelemiştir. 25^{o}C ortam koşullarında gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen adsorpsiyon denge verilerinin Langmuir ve Freundlich izotermlerine uygulanması sonucunda korelasyon katsayıları sırasıyla 0,90 ve 0.92 olarak rapor edilmiştir. Korelasyon katsayıları baz alınarak yapılan değerlendirme

sonucunda deney sisteminin Freundlich modeliyle daha iyi açıklanabileceği vurgulanmıştır [106].

Literatürde biyosorpsiyon denge verileriyle yapılan adsorpsiyon izoterm çalışmaları incelendiğinde rapor edilen sonuçların mevcut çalışma kapsamında elde edilen sonuçlarla uyumlu olduğu görülmektedir.

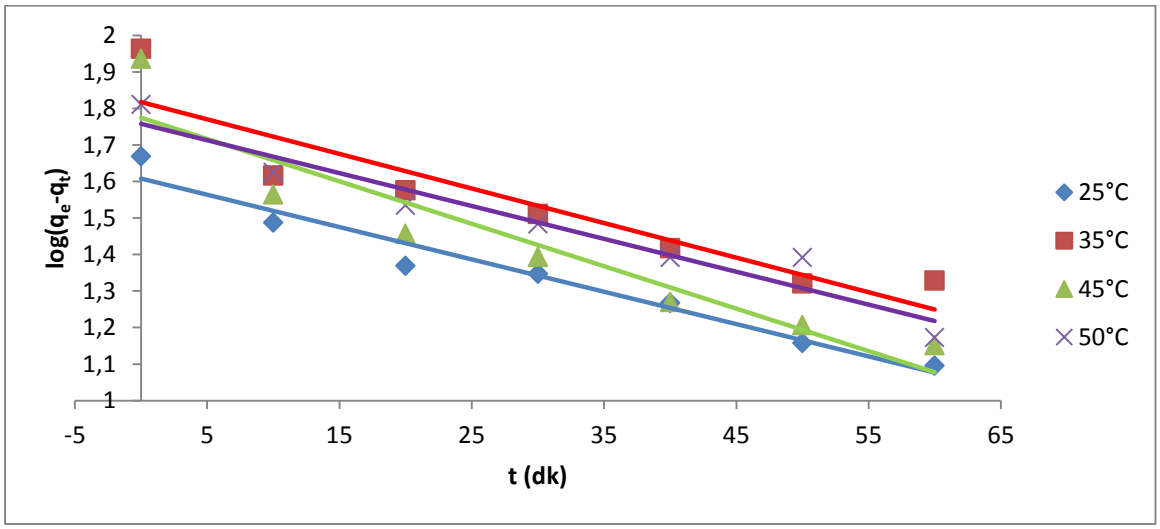
5.9. Remazol Orange RR Biyosorpsiyonunun Kinetik İncelemesi

100 ppm başlangıç boya derişimi, pH 3 ve 1 g/L biyosorbent derişimi şartlarında; 25, 35, 45 ve 50^{o}C sıcaklıklarda yapılan deneyler sonucunda elde edilen verilerle Remazol Orange RR boyasının *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyonunun uygun olduğu kinetik modeller araştırılmıştır. Bu amaç doğrultusunda elde edilen veriler birinci derecemsi kinetik model, ikinci derecemsi kinetik model, partikül içi kinetik model ve sıvı film difüzyon modeline uygulanmıştır. En uygun modelin belirlenebilmesi için R^2 değerleri ve MSE sonuçları göz önünde bulundurulmuştur.

Remazol Orange RR biyosorpsiyonunun uygun olduğu kinetik model belirlenirken önce her üç model (birinci derecemsi kinetik model, ikinci derecemsi kinetik model, partikül içi difüzyon modeli ve sıvı film difüzyon modeli) için elde edilen sonuçlar verilecek, sonra bu üç modele olan uygunluk karşılaştırmalı olarak değerlendirilecektir.

S. cerevisiae ile Remazol Orange RR biyosorpsiyonu için birinci derecemsi kinetik modelin uygulanması:

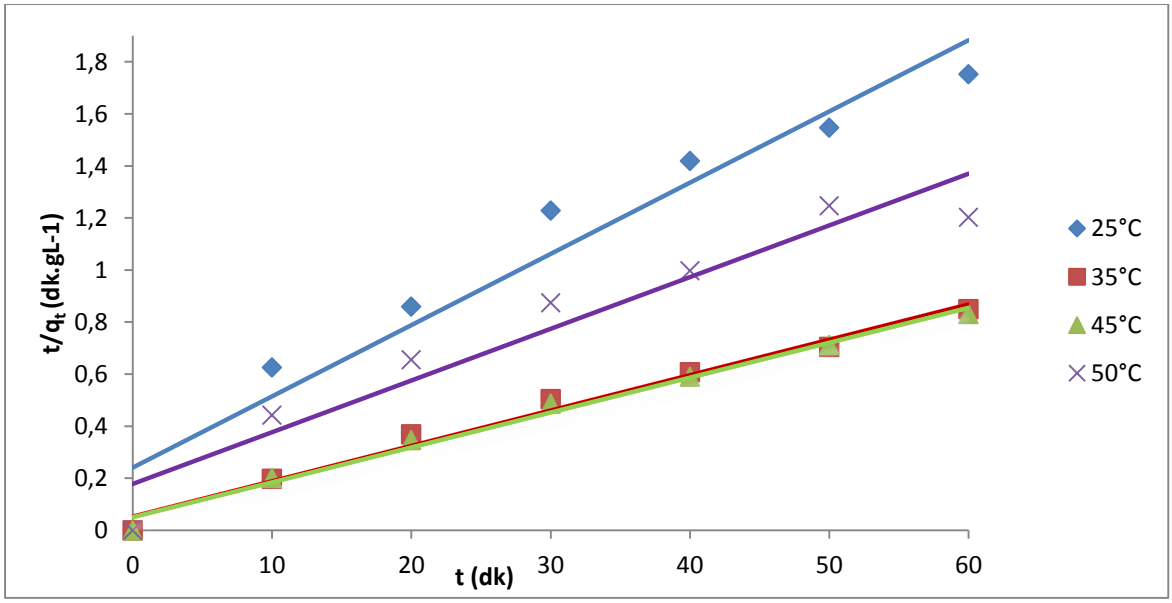
Remazol Orange RR biyosorpsiyonunu birinci derecemsi kinetik modele uygulamak üzere elde edilen veriler EK-21'de verilmiştir. EK-21'deki veriler ile zamana karşı log (q_e-q_t) değerleri grafiğe geçirilip Şekil 5.11 elde edilirken, birinci derecemsi kinetik model parametreleri EK-22'de verilmiştir.



Şekil 5.11. Remazol Orange RR biyosorpsiyonu için farklı sıcaklıklardaki (25, 35, 45 ve 50°C) birinci derecemsi kinetik modeller

S. cerevisiae ile Remazol Orange RR biyosorpsiyonu için ikinci derecemsi kinetik modelin uygulanması:

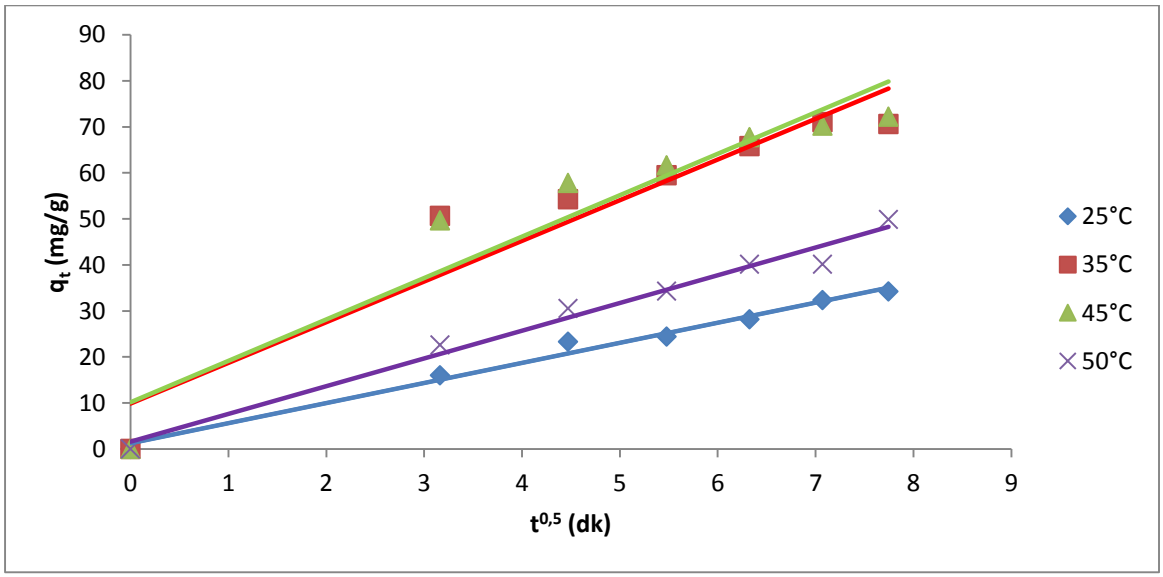
Remazol Orange RR biyosorpsiyonunu ikinci derecemsi kinetik modele uygulamak üzere elde edilen veriler EK-23'de verilmiştir. EK-23'deki veriler ile (t/q_t) değerlerine karşı (t) değerleri grafiğe geçirilip Şekil 5.12 elde edilirken, ikinci derecemsi kinetik model parametreleri EK-24'de verilmiştir.



Şekil 5.12. Remazol Orange RR biyosorpsiyonu için farklı sıcaklıklardaki (25, 35, 45 ve 50°C) ikinci derecemsi kinetik modeller

S. cerevisiae ile Remazol Orange RR biyosorpsiyonu için partikül içi difüzyon modeli uygulanması:

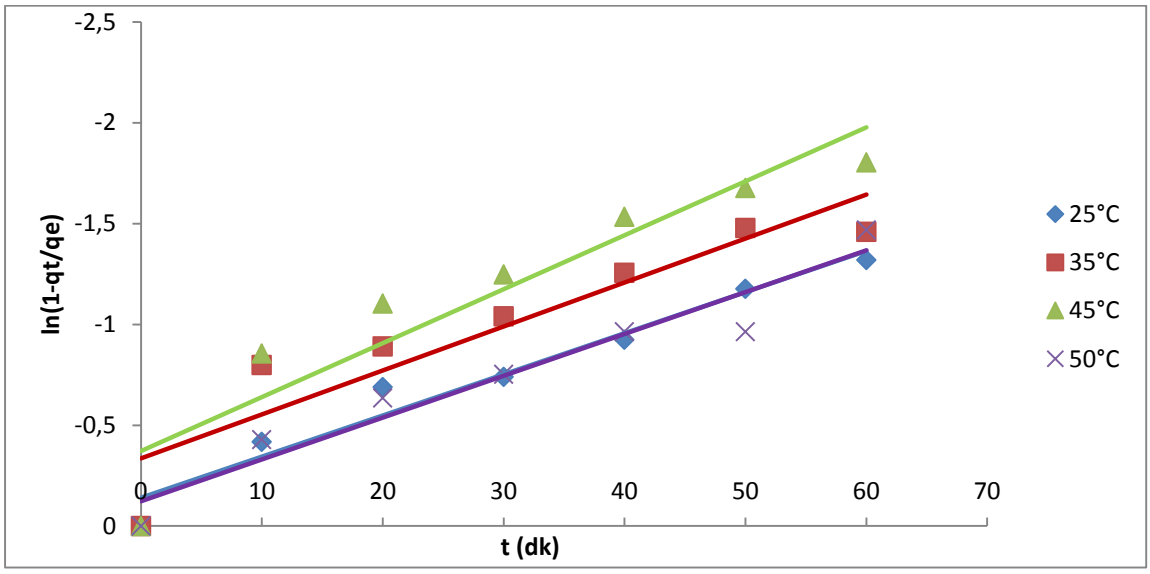
Remazol Orange RR biyosorpsiyonunu partikül içi difüzyon modele uygulamak üzere elde edilen veriler EK-25'de verilmiştir. EK-25'deki veriler ile q_t değerlerine karşı $t^{0,5}$ değerleri grafiğe geçirilip Şekil 5.13 elde edilirken, partikül içi difüzyon kinetik model parametreleri EK-26'da verilmiştir.



Şekil 5.13. Remazol Orange RR biyosorpsiyonu için farklı sıcaklıklardaki (25, 35, 45 ve 50°C) partikül içi difüzyon modelleri

S. cerevisiae ile Remazol Orange RR biyosorpsiyonu için sıvı film difüzyon modeli uygulanması:

Remazol Orange RR biyosorpsiyonuna sıvı film difüzyon modelini uygulamak üzere elde edilen veriler EK-27'de verilmiştir. EK-27'deki veriler ile $\ln(1-q_t/q_e)$ değerlerine karşı (t) değerleri grafiğe geçirilip Şekil 5.14 elde edilirken, sıvı film düfüzyon kinetik model parametreleri EK-28'de verilmiştir.



Şekil 5.14. Remazol Orange RR biyosorpsiyonu için farklı sıcaklıklardaki (25, 35, 45 ve 50°C) sıvı film difüzyon modelleri

S. cerevisiae ile Remazol Orange RR biyosorpsiyonu için en uygun kinetik modelin belirlenmesi

Adsorpsiyon mekanizmasında geçerli kinetik sürecin modellenmesinde farklı matematiksel modeller kullanılabilmekte olup bunlar adsorpsiyon reaksiyon modelleri ve adsorpsiyon difüzyon modelleri olarak sınıflandırılmaktadır. Adsorpsiyon difüzyon modelleri üç temel basamak üzerine kurulmaktadır. Bu basamaklar adsorbent partikülünü çevreleyen sıvı film üzerinden difüzyon (harici difüzyon veya film difüzyonu), adsorbent porlarında ve/veya por duvarlarında tutuklanan sıvı üzerinden difüzyon (partikül içi difüzyon) ve adsorbat ve aktif bölgeler arasındaki adsorpsiyon ve desorpsiyon olarak sıralanmaktadır. Kimyasal reaksiyon kinetiğini temel alan adsorpsiyon reaksiyon modelleri bu basamakları göz önünde bulundurmaksızın bütün adsorpsiyon prosesini incelemektedir. Sıklıkla kullanılan adsorpsiyon reaksiyon modelleri birinci derecemsi kinetik model ve ikinci derecemsi kinetik model olarak bilinmektedir. Adsorpsiyon difüzyon modelleri ise sıvı film difüzyon modeli, partikül içi difüzyon modeli ve çift eksponansiyel model olarak sınıflandırılabilmektedir [36]. Mevcut çalışmada elde biyosorpsiyon verilerinin değerlendirilmesi amacıyla adsorpsiyon reaksiyon modellerinden birinci derecemsi ve ikinci derecemsi kinetik modeller kullanılırken, adsorpsiyon difüzyon modellerinden partikül içi difüzyon modeli ve sıvı film difüzyon modeli kullanılmıştır.

S. cerevisiae ile Remazol Orange RR biyosorpsiyonu için en uygun kinetik modelin araştırıldığı bu çalışmada incelenen kinetik modeller için hesaplanan MSE ve R^2 değerleri Çizelge 5.6'da verilmiştir.

Çizelge 5.6. İncelenen kinetik modeller için R^2 ve MSE değerleri

T°C	**Birinci Derecemsi Kinetik Model**	**İkinci Derecemsi Kinetik Model**	**Partikül İçi Difüzyon Modeli**	**Sıvı Film Difüzyon Modeli**
Korelasyon Katsayıları (R^2)				
25	0,96	0,94	0,99	0,96
35	0,85	0,99	0,91	0,85
45	0,88	0,99	0,91	0,88
50	0,94	0,93	0,98	0,94
Ortalama Hataların Karesi Yöntemi (MSE)				
	217,67	12,08	30,61	131,39

S. cerevisiae ile Remazol Orange RR biyosorpsiyonunun incelendiği bu çalışmada, söz konusu biyosorpsiyon işleminin uygun olduğu kinetik modeller araştırılmıştır. Birinci derecemsi, ikinci derecemsi, partikül içi ve sıvı film difüzyon modelleri için bulunan R^2 ve MSE değerleri verilmiştir. Çizelge 5.6'dan, R^2 değerinin birinci derecemsi kinetik model için 0,85–0,96 aralığında, ikinci derecemsi kinetik model için 0,93-0,99 aralığında değiştiği görülmektedir. En yüksek R^2 değerine (0,99) 35 ve 45°C'de gerçekleştirilen biyosorpsiyon işlemi verilerinin ikinci derecemsi kinetik modele uygulanması ile ulaşılırken, en düşük R^2 değerlerine (0,85 ve 0,88) 35 ve 45°C'deki biyosorpsiyon verilerinin birinci derecemsi kinetik modele uygulanması ile ulaşılmıştır. Bütün sıcaklıklar birlikte düşünüldüğünde en yüksek R^2 değerlerine ikinci derecemsi kinetik model ile ulaşıldığı Çizelge 5.6'da görülmektedir. Söz konusu biyosorpsiyon işleminin birinci derecemsi kinetik model ve ikinci derecemsi kinetik model için MSE değerleri sırasıyla 217,67 ve 12,08 olarak bulunmuştur. Hem korelasyon katsayılarının yüksekliği hem de MSE değerlerinin düşüklüğü göz önünde bulundurulduğunda, Remazol Orange RR'nin *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyonunun ikinci derecemsi kinetik modele daha uygun olduğu görülmektedir. İkinci derecemsi kinetik modelin oluşturulmasında temel varsayım, biyokütle üzerine boya iyonlarının bağlanma hızının, boş adsorpsiyon sitelerinin sayısının karesiyle orantılı olması durumudur [52]. Buna ek olarak ikinci derecemsi kinetik modelle açıklanan süreçlerin Langmuir modeliyle de uyumluluk gösterdiği belirtilmektedir [36].

Mevcut çalışmada da ikinci derecemsi kinetik modelle açıklanan adsorpsiyon modeli Langmuir modeliyle de uyumluluk gösterdiği belirlenmiştir.

Tipik bir sıvı/katı adsorpsiyon sürecinde temel olarak sıvı film difüzyonu, partikül içi difüzyon ile adsorbat ve aktif bölgeler arasındaki adsorpsiyon-desorspiyon basamakları yer almaktadır. Fiziksel adsorpsiyonun geçerli olduğu süreçlerde üçüncü basamak çok hızlı bir şekilde gerçekleşmesi sebebiyle kinetik çalışmalarda hesaba katılmamaktadır. Bu nedenle adsorpsiyonun kinetik süreci sıvı film difüzyonu ve partikül içi difüzyonla tanımlanmaktadır [36].

Mevcut çalışmada Remazol Orange RR biyosorpsiyonunun difüzyon mekanizmasının modellenmesinde partikül içi difüzyon modeli ve sıvı film difüzyonu kullanılmış olup, partikül içi difüzyon modeli için R^2 değerinin 0,91–0,99 aralığında değiştiği belirlenirken, tüm sıcaklıklar için MSE değeri 30,61 olarak bulunmuştur. Söz konusu biyosorpsiyon işlemi için R^2 değerinin yüksek ve MSE değerinin düşük bulunması göz önüne alındığında partikül içi difüzyon modelinin biyosorpsiyon sürecinde rol aldığı sonucuna varılmaktadır.

Partikül içi difüzyon modeline göre çoğu adsorpsiyon sürecinde adsorbatın adsorbent üzerine tutunumu temas süresinin kareköküyle orantılı olarak değişmektedir. Buna göre partikül içi difüzyon modelinin hızı sınırlandıran basamak olması durumunda q_t-$t^{1/2}$ doğrusunun orijinden geçmesi beklenmektedir. Fakat çoğu zaman bu durum gerçekleşmemekte ve adsorpsiyon kinetiği aynı anda hem sıvı film difüzyonu hem de partikül içi difüzyon modelleriyle kontrol edilmektedir [36]. Mevcut çalışmada Remazol Orange RR biyosorpsiyonunun difüzyon mekanizmasının modellenmesinde kullanılan partikül içi difüzyon modeli için çizilen q_t-$t^{1/2}$ doğrusunun orijinden geçmediği Şekil 5.14'te görülmektedir. Buradan hareketle difüzyon sürecinin yalnızca partikül içi difüzyon modeliyle açıklanamayacağı, sıvı film difüzyonunun da bu süreçte rol aldığı yorumu yapılabilmektedir.

Suteu ve ark. tarafından yapılan çalışmada Brilliant Red HE-3B reaktif boyasının *S. cerevisiae* ölü biyokütlesi tarafından kesikli sistemdeki biyosorpsiyon işleminin kinetiği incelenmiştir ve bu biyosorpsiyon prosesinin ikinci derecemsi kinetik modele uygun olarak ilerlediği rapor edilmiştir [103]. Farah ve El-Gendy tarafından yapılan çalışmada ise Acid Red 14 (AR14) anyonik boyasının kuru *S. cerevisiae* biyokütlesi tarafından biyorsopsiyonu

kinetik açıdan incelenmiştir. Mevcut sistemin yüksek korelasyon katsayısı ve düşük standart sapma değerleriyle ikinci derecemsi kinetik modelle daha iyi açıklanabildiği ortaya konmuştur [105]. Aksu ve Dönmez tarafından yürütülen çalışmada, içinde *S. cerevisiae* mayasının da bulunduğu farklı maya türleriyle Remazol Blue reaktif boyasının biyosorpsiyonunu incelenmiştir ve boya giderim prosesi tüm maya-boya sistemleri için ikinci derecemsi kinetik modeli ile uyumlu olduğu rapor edilmiştir [1]. Deniz ve Saygıdeğer tarafından yürütülen çalışmada ise *Paulownia tomentosa* ile Acid Orange 52 boyasının biyosorpsiyonu üzerine kinetik incelemeler gerçekleştirilmiştir. Söz konusu biyosorpsiyon işlemi için elde edilen veriler Elovich modeli, partikül içi difüzyon modeli, birinci derecemsi ve ikinci derecemsi kinetik modellere uygulanmış, en yüksek uyum 0,99 korelasyon katsayısı ve 2,05 MSE değerleri ile ikinci derecemsi kinetik modelde elde edildiği rapor edilmiştir [149]. Caner ve ark. tarafından yapılan çalışmada kuru anaerobik çamur (DAS) ile Burazol Blue ED boyasının biyosorpsiyonu araştırılmıştır. Burazol blue ED biyosorpsiyonu için gerçekleştirilen kinetik inceleme sonucunda en yüksek uyumun ikinci derecemsi kinetik model ile sağlandığı, 25, 40 ve 50^{o}C'deki korelasyon katsayıları (R^2) sırasıyla 0,97; 0,95 ve 0,99 olarak bulunduğu rapor edilmiştir [150].

Mevcut çalışmada Remazol Orange RR boyasının *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyonun kinetik modellemesi başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiş olup bu sürecin ikinci derecemsi kinetik model kullanılarak yüksek bir korelasyon katsayısı ve düşük hata oranıyla açıklanabildiği gösterilmiştir. Elde edilen sonuçların literatürde rapor edilen çalışmalarla paralellik gösterdiği görülmektedir.

5.10. Remazol Orange RR Biyosorpsiyonunun Termodinamik İncelemesi

Remazol Orange RR boyasının *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyonunun termodinamik incelemesi yapılmak amacıyla, çeşitli sıcaklıklarda yapılan deney sonuçları kullanılarak serbest enerji değişimi, entropi değişimi, entalpi değişimi ve aktivasyon enerjisi gibi termodinamik parametreler belirlenmiştir.

S. cerevisiae ile Remazol Orange RR biyosorpsiyonu için ΔG, ΔH ve ΔS değerlerinin bulunması

Serbest enerji değişimi Eş. 5.1 ve Eş. 5.2 ile ifade edilir:

$$\Delta G = -RT \ln(b) \quad (5.1)$$

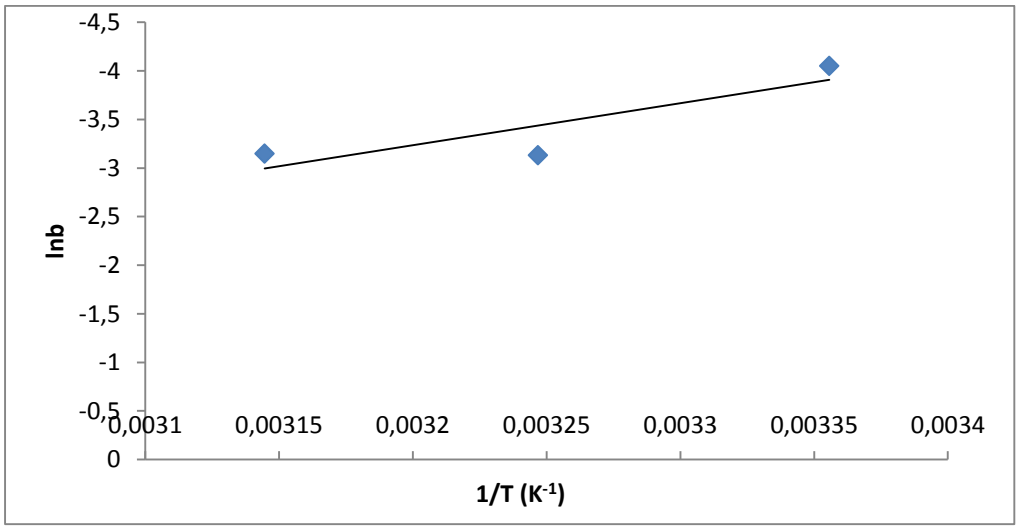
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (5.2)$$

Eş. 5.1 ve Eş. 5.2'nin birlikte çözülmesi ile denklem Eş. 5.3 elde edilir.

$$\ln b = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (5.3)$$

Bu denklemde (lnb) değerlerine karşı (1/T) değerleri grafiğe geçirildiğinde, eğim (-ΔH/R) ifadesini, kayma ise (ΔS/R) ifadesini verir [103].

(lnb) değerlerine karşı (1/T) değerleri ile çizilen grafik Şekil 5.15'te ve bu grafiği oluşturmak için kullanılan veriler EK-29'da verilmiştir.



Şekil 5.15. Remazol Orange RR boyası için (1/T) değerlerine karşı Langmuir modelinden elde edilen b sabitleri kullanılarak çizilen grafik

Çizelge 5.7. *S. cerevisiae* ile Remazol Orange RR biyosorpsiyonu için bulunan termodinamik parametreler

Sıcaklık (°C)	**ΔG (kJ/mol)**	**ΔH (kJ/mol)**	**ΔS (J mol^{-1} K^{-1})**
25	-10,04	35,9	88,1
35	-8,03		
45	-8,33		

Çizelge 5.7'den görülebileceği üzere *S. cerevisiae* ile Remazol Orange RR biyosorpsiyonu için ΔH ve ΔS değerleri sırasıyla 35,9 kj/mol ve 88,1 J/mol K olarak bulunurken; 25, 35 ve 45^{o}C için ΔG değerleri sırasıyla -10,04; -8,03 ve -8,33 kj/mol olarak bulunmuştur.

Çalışılan sıcaklıklarda ΔG değerlerinin negatif bulunması *S. cerevisiae* ile Remazol Orange RR biyosorpsiyonunun termodinamik uygunluğunu ve kendiliğinden gelişen bir proses olduğunu göstermektedir. *S. cerevisiae* ile Remazol Orange RR biyosorpsiyonu için sıcaklık 25^{o}C'den 45^{o}C'ye çıkarıldığında ΔG değerinin -10,04'den -8,33'e çıktığı Çizelge 5.7'den de görülebilmektedir. Sıcaklık artışıyla birlikte ΔG değerinin artması biyosorpiyonun yüksek sıcaklıklarda daha uygulanabilir olduğunu gösterir [145].

Remazol Orange RR biyosorpsiyon ısısının pozitif olması (35,9 kj/mol), söz konusu biyosorpsiyon işleminin endotermik olduğuna işaret etmektedir [147]. Ortam sıcaklığının Remazol Orange RR biyosorpsiyonuna etkisinin incelendiği Bölüm 5.7'de, artan sıcaklıkla boya gideriminin arttığı belirtilmiştir ve bu durum biyosorpsiyon ısısının pozitif olması ile doğrulanmıştır. Bunun yanı sıra, literatüre göre 4-40 kj/mol aralığındaki ΔH değerleri fiziksel adsorsiyona işaret etmektedir [103]. Bu durum göz önüne alındığında mevcut çalışmadaki biyosorpsiyon prosesinin fiziksel adsorpsiyonla açıklanabileceği düşünülmektedir.

S. cerevisiae ile Remazol Orange RR biyosorpsiyonu için bulunan pozitif ΔS değeri adsorbentin adsorbata afinite gösterdiğini ve adsorpsiyon süresince adsorbent ve adsorbatta gerçekleşen bir takım yapısal değişikliklerle katı/çözelti ara yüzeyindeki rastgeleliğin arttığını işaret eder [147, 151].

Daneshvar ve ark. tarafından yapılan çalışmada *S. glaucescens* ve *S. marginatum* biyokütleleriyle ile Acid Black 1 boyasının biyosorpsiyonu termodinamik açıdan incelenmiştir. *S. glaucescens* ve *S. marginatum* üzerinde Acid Black 1 biyosorpsiyonu için ΔH değerleri sırasıyla 19,26 kJ mol^{-1} ve 6,51 kJ mol^{-1} olarak rapor edilmiştir. ΔH değerlerinin pozitif olması, söz konusu biyosorpsiyon işlemlerinin endotermik olması ile açıklanırken, bulunan pozitif ΔS değerleri (*S. glaucescens* için 69,3 ve *S. marginatum için* 26,7 J mol^{-1}K^{-1}) katı/çözelti ara yüzeyine artan rastgelelik ile açıklanmıştır. Her iki biyosorbent için tüm sıcaklıklardaki ΔG değerleri negatif bulunmuş ve bu durum söz

konusu biyosorpsiyon işlemlerinin kendiliğinden gelişen bir proses olmasıyla açıklanmıştır [145].

Belala ve ark. tarafından yapılan çalışmada tarihi taşlar ve palmiye ağacı biyokütleleriyle ile Metilen Mavi boyasının biyosorpsiyonu termodinamik açıdan incelenmiştir. Tarihi taş ve palmiye ağacı üzerinde Metilen Mavi biyosorpsiyonu için ΔH değerleri sırasıyla 18,49 kJ mol^{-1} ve 15,67 kJ mol^{-1} olarak rapor edilmiştir. ΔH değerlerinin pozitif olması, söz konusu biyosorpsiyon işlemlerinin endotermik olması ile açıklanırken, bulunan pozitif ΔS değerleri (tarihi taş için 57,33 ve palmiye ağacı için 39,22 J $mol^{-1}K^{-1}$) katı/çözelti ara yüzeyine artan rastgelelik ile açıklanmıştır [151].

Yukarıdaki çalışmalarda ve literatürde yer alan diğer çalışmalarda pozitif ΔH ve ΔS değerleri ile negatif ΔG değerleri hemen hemen aynı ifadelerle yorumlanmıştır. Mevcut çalışmada da termodinamik parametrelerin büyüklükleri ve işaretleri literatüre paralellik gösterecek şekilde değerlendirilmiştir.

<u>*S. cerevisiae* ile Remazol Orange RR biyosorpsiyonu için aktivasyon enerjisinin belirlenmesi</u>

Remazol Orange RR biyosorpsiyonu işleminin aktivasyon enerjisini belirlemek için ikinci derecemsi kinetik model sabiti olan k_2 değerlerinden yararlanılmıştır. k_2 değerleri sıcaklığın bir fonsiyonu olarak Eş. 5.4 ile ifade edilmiştir.

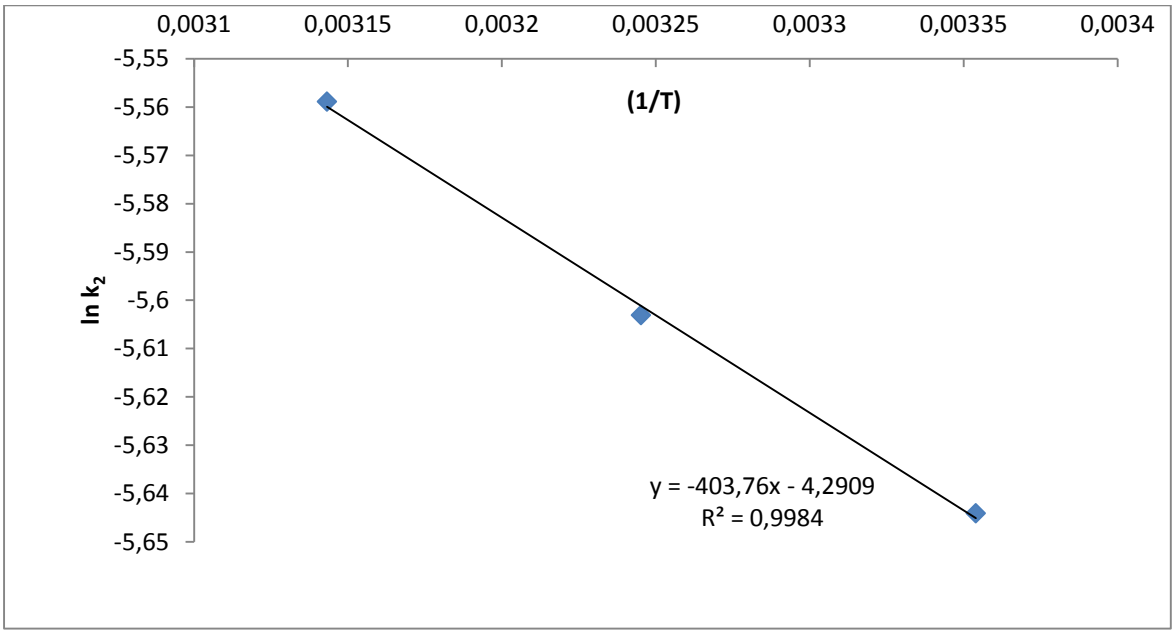
$$k_1 = k_0 exp^{-Ea/RT} \tag{5.4}$$

Eş. 5.4 lineerleştirildiğinde Eş. 5.5 elde edilir:

$$\ln k_2 = lnk_0 - \frac{E_a}{RT} \tag{5.5}$$

Burada; k_0 sabit ($g.mg^{-1}.dk^{-1}$), E_a aktivasyon enerjisi (kcal/mol), R gaz sabiti (8,314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$) ve T sıcaklık (K) tır. EK-29'da verilen veriler yardımıyla, (lnk_2) değerlerine karşı (1/T) değerleri grafiğe geçirildiğinde, eğim ($-E_a/R$)'yi, kayma ise ln k_0'ı verir (Şekil 5.16).

Şekil 5.16'da Remazol Orange RR biyosorpsiyonu için ikinci derecemsi kinetik modelden elde edilen k_2 sabitleri kullanılarak çizilen aktivasyon enerjisi grafiği gösterilmiştir. Çizilen grafiğin korelasyon katsayısı 0,998 olarak bulunmuştur. Şekil 5.16'da verilen grafiğin eğiminden faydalanılarak, Remazol Orange RR biyosorpsiyonunun aktivasyon enerjisi (E_a) 3,36 kj/mol bulunmuştur. Aktivasyon enerjisinin pozitif olması Remazol Orange RR'nin *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyon işleminin endotermik olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.16. Remazol Orange RR biyosorpsiyonu için ikinci derecemsi kinetik modelden elde edilen k_2 sabitleri kullanılarak çizilen aktivasyon enerjisi grafiği

Dursun tarafından yapılan çalışmada *Aspergillus niger* üzerinde bakır (II) ve kurşun (II) biyosorpsiyonu araştırılmıştır. Bakır (II) ve kurşun (II) biyosorpsiyonu için E_a değerleri sırasıyla 27,48 ve 36,76 kJ mol^{-1} olarak rapor edilmiştir. Bu sonuçlar, söz konusu biyosorpsiyon işlemininin endotermik olduğu ve kimyasal adsorpsiyon içerdiği şeklinde yorumlanmıştır [152].

Chowdhury ve ark. tarafından yapılan çalışmada ananas kabuğu üzerinde Basic Green 4 boyasının biyosorsiyonu incelenmiştir. Söz konusu biyosorpsiyon işleminin aktivasyon enerjisi 45,79 kJ mol^{-1} olarak rapor edilmiş ve bu durum Basic Green 4 biyosorpsiyonunun kimyasal adsorpsiyon olduğu şeklinde yorumlanmıştır [153].

Sağ ve Kutsal tarafından yapılan çalışmada bazı ağır metallerin *Zoogloea ramigera* ve *Rhizopus arrhizus* üzerindeki biyosorpsiyonu için aktivasyon enerjisini belirlemişlerdir.

Adsorpsiyon fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon olmak üzere başlıca 2 türe ayrılabilir. Fiziksel adsorpsiyonda, adsorbent ve adsorbat arasında dengeye kısa sürede ulaşılabilir ve tersinirdir. Çünkü enerji gereksinimi azdır. Fiziksel adsorpsiyonun içerdiği kuvvetler zayıf olduğundan fiziksel adsorpsiyon için aktivasyon enerjisi genellikle 1,0 kcal mol^{-1} (4,184 kJ mol^{-1})'den fazla değildir [154].

Yukarıda verilen çalışmalar dikkate alındığında, aktivasyon enerjisinin yüksek olduğu çalışmalar kimyasal adsorpsiyonla açıklanırken, düşük aktivasyon enerjisi gerektiren biyosorpsiyon işlemleri fiziksel adsorpsiyonla ilişkilendirilmiştir. Bununla paralel olarak mevcut çalışmada gerçekleştirilen biyosorpsiyon işleminin fiziksel adsorpsiyonla açıklanabileceği ve bulunan sonuçların literatüre uygunluk gösterdiği söylenebilir.

5.11. *S. cerevisiae* ile Remazol Orange RR Biyosorpsiyonunun Cevap Yüzey Yöntemi İle İncelenmesi

S. cerevisiae ile Remazol Orange RR biyosorpsiyonuna etkileyen pH, başlangıç boya derişimi ve biyosorbent derişimi gibi parametrelerin optimizasyonunu gerçekleştirmek için üç değişkenli Merkezi Kompozit Tasarım (MKT) yöntemi Design Expert 9 yazılımı yardımıyla uygulanmıştır. Her bir deney Bölüm 5.3'de belirlenen denge süresi olan 150 dakika sürmüştür ve deneyler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Söz konusu biyosorpsiyon işlemi için biyosorbent kapasitesi ve % boya giderimi yanıt fonksiyonu olarak belirlenmiştir. Programın önerdiği deney planı ve yapılan deneyler sonucunda elde edilen % giderim ve biyosorbent kapasitesi verileri Çizelge 5.8'de verilmiştir.

Çizelge 5.8'de; pH, başlangıç boya derişimi ve biyosorbent derişimi faktörleri sırasıyla A, B ve C harfleriyle simgelenmiştir. Cevap değerleri olan % boya giderimi ve biyosorbent kapasitesi ise sırasıyla Y1 ve Y2 sembolleri ile simgelenmiştir.

S. cerevisiae ile Remazol Orange RR biyosorpsiyonu işleminde, bağımsız parametre olarak belirlenen biyosorbent derişimi, başlangıç boya derişimi ve pH değerinin % boya giderimine etkisi Design Expert 9 yazılımı kullanılarak Bölüm 5.11.1'de incelenirken; söz konusu faktörlerin biyosorbent kapasitesine etkisi Bölüm 5.11.2'de incelenmiştir. Her iki cevap değerinin eşit önem derecesinde optimizasyonu ise Bölüm 5.11.3'de verilmiştir.

Çizelge 5.8. Remazol Orange RR biyosorpsiyonunun optimizasyonu için MKT deneyi verileri

	Faktör 1	Faktör 2	Faktör 3	Cevap 1	Cevap 2
Deney No	**A: pH**	**B: C_0 (ppm)**	**C: C_b (ppm)**	**Y1: % Giderim**	**Y2: Kapasite (mg/g)**
1	3	145	2	74,7	54,3
2	2,5	60	2,5	78,8	18,6
3	3	145	2	75,2	54,7
4	3,5	230	1,5	53,9	83,8
5	3	145	2	74,3	53,9
6	3,5	60	1,5	52	20,4
7	2,5	230	2,5	74	69
8	2,5	230	1,5	47	73,01
9	3,5	230	2,5	65	60,6
10	3,5	60	2,5	74,7	17,7
11	2,5	60	1,5	75,2	29,7
12	3	145	2	79,2	57,5
13	3	2,05	2	5,7	0,06
14	3	145	2	76,3	55,5
15	3	145	2	77,5	56,3
16	3	145	1,16	59,2	74,2
17	3,84	145	2	41,4	30,1
18	3	145	2,84	88,4	45,2
19	3	287,95	2	71,8	101,5
20	2,16	145	2	86	62,3

5.11.1. Cevap fonksiyonu olarak % giderim değerinin şeçildiği durum için MKT yönteminin uygulanması

Remazol Orange RR'nin *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyonu için program tarafından önerilen ve sonuçların uyumluluk gösterdiği modelin istatistiksel önemi Çizelge 5.9'da gösterilen ANOVA testi ile değerlendirilmiştir. Bu değerlendirmede F ve p değerleri göz önünde bulundurulmuş olup istatistiksel olarak anlamlı bir sonuç elde edilebilmesi için p değerinin 0,05'ten küçük olması durumu gözetilmiştir. Bunlara ek olarak uyum eksikliği değerinin istatistiksel olarak anlamlı olup olmadığı da değerlendirilmiştir. Uyum eksikliği değerinin

istatistiksel olarak önemsiz olması, önerilen modelin söz konusu çalışma için geçerli olduğuna işaret etmektedir [112, 130, 155].

Sonuçlar incelendiğinde önerilen modelin p değerinin 0,0001'den küçük olduğu görülmektedir. Bu durum önerilen model eşitliğinin istatistiksel olarak %95 güven aralığında önemli olduğunu göstermektedir. Önerilen model için uyum eksikliği p değeri 0,0560 olarak bulunmuştur. Bu durum önerilen modelin söz konusu çalışma için geçerli olduğu şeklinde yorumlanmaktadır.

Çizelge 5.9. Remazol Orange RR biyosorpsiyonunun optimizasyonu için MKT ANOVA sonuçları

Kaynak	**Kareler Toplamı**	**Serbestlik Derecesi**	**Kareler Ortalaması**	**F Değeri**	**p-değeri Prob > F**	
Blok	138,89	1	138,89			
Model	6722,87	11	611,17	47,43	< 0,0001	*Önemli*
A	994,58	1	994,58	77,18	< 0,0001	
B	2184,61	1	2184,61	169,53	< 0,0001	
C	943,42	1	943,42	73,21	< 0,0001	
AB	79,38	1	79,38	6,16	0,0421	
AC	1,28	1	1,28	0,099	0,7618	
BC	17,41	1	17,41	1,35	0,2832	
A^2	119,15	1	119,15	9,25	0,0188	
B^2	1985,43	1	1985,43	154,08	< 0,0001	
ABC	153,13	1	153,13	11,88	0,0107	
A^2B	2030,12	1	2030,12	157,55	< 0,0001	
AB^2	304,42	1	304,42	23,62	0,0018	
Artık	90,20	7	12,89			
Uyum Eksikliği	74,11	3	24,70	6,14	0,0560	*Önemli değil*
Saf Hata	16,09	4	4,02			
Toplam	6951,97	19				

P değeri 0,05'ten küçük olan model terimlerinin anlamlı olduğu ve p değeri 0,1'den büyük olan model terimlerinin anlamsız olduğu bilinmektedir [99]. Bu durum göz önünde bulundurulursa; Çizelge 5.9'da verilen ANOVA testi sonuçlarından istatiksel olarak önemli model terimleri A, B, C, AB, A^2, B^2, ABC, A^2B ve AB^2 olarak sıralanabilir.

ANOVA testi doğrultusunda Remazol Orange RR'nin % giderimini; pH, biyosorbent derişimi ve başlangıç boya derişimi parametrelerinin bir fonksiyonu olarak veren model eşitliği (Design Expert 9 yazılımı tarafından önerilen) gerçek ve kodlanmış değerler

cinsinden sırasıyla Eş. 5.6 ve Eş.5.7'de verilmiştir. Eş. 5.7'den görülebileceği gibi Remazol Orange RR boyasının *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyonu sonucunda elde edilen % giderim değerine; biyosorbent derişimi ve başlangıç boya derişimi pozitif yönde katkı sağlarken, pH parametresi negatif yönde katkı sağlamaktadır [130].

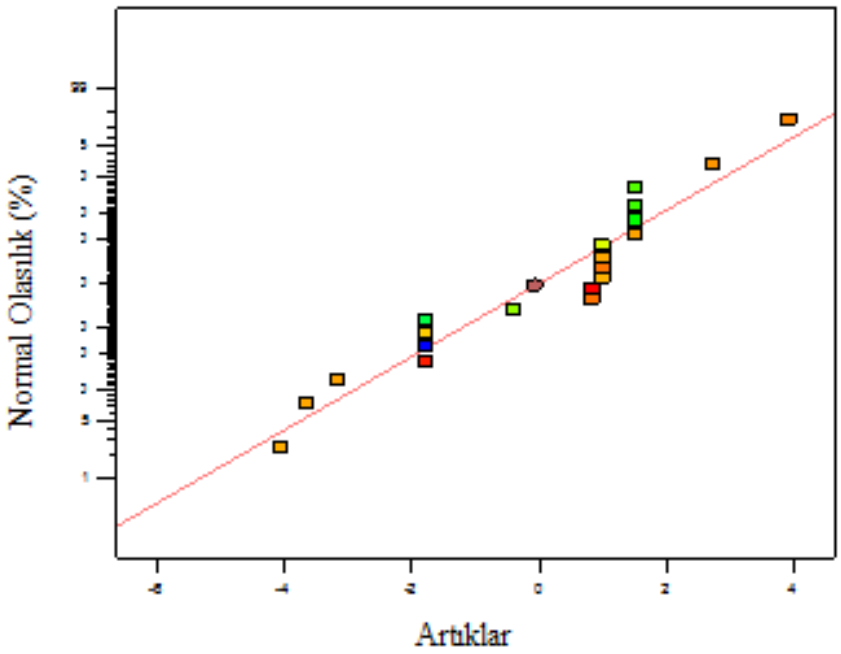
$$\begin{aligned} \%\,Giderim = {} & +1535{,}438 - (989{,}060 * \mathrm{pH}) - (9{,}002 * C_0) - (82{,}768 * C_b) \\ & + (6{,}705 * \mathrm{pH} * C_0) + (31{,}453 * \mathrm{pH} * C_b) + (0{,}652 * C_0 * C_b) \\ & + (157{,}445 * pH^2) - \left(9.57664\mathrm{E} - 003 * {C_0}^2\right) - (0{,}206 * \mathrm{pH} * C_0 * C_b) \\ & - (1{,}165 * pH^2 * C_0) \\ & + \left(2{,}65319\mathrm{E} - 003 * \mathrm{pH} * {C_0}^2\right) \end{aligned} \tag{5.6}$$

$$\begin{aligned} \%\,Giderim = {} & +75{,}97 - (13{,}26 * \mathrm{A}) + (19{,}65 * \mathrm{B}) + (8{,}31 * \mathrm{C}) + (3{,}15 * \mathrm{AB}) \\ & + (0{,}4 * \mathrm{AC}) + (1{,}48 * \mathrm{BC}) - (2{,}86 * A^2) - (11{,}68 * B^2) - (\,4{,}38 * \mathrm{ABC}) \\ & - (24{,}75 * A^2B) \\ & + (9{,}58 * AB^2) \end{aligned} \tag{5.7}$$

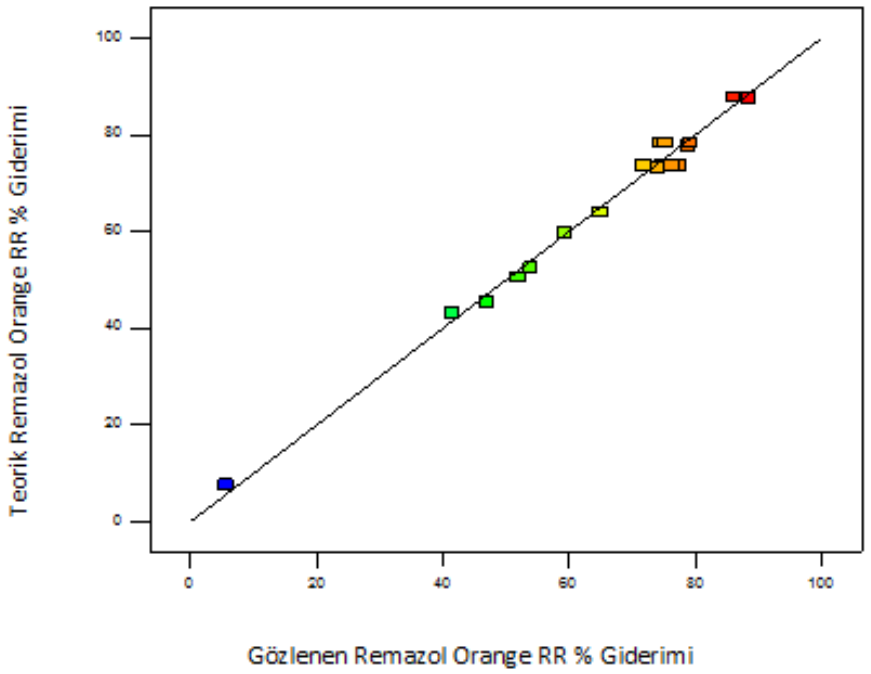
Önerilen modelin uygunluğunun test edilmesi

S. cerevisiae ile Remazol Orange RR'nin biyosorpsiyonuna MKT yönteminin uygulanması sonucunda elde edilen verilerin normalliği, Şekil 5.17'de verilen artıkların normal olasılığı grafiği ile test edilmiştir. Normal olasılık grafiği, verilerin normal bir şekilde dağılıp dağılmadığını değerlendiren grafiksel bir yöntem olarak tanımlanmaktadır. Grafikteki noktaların doğrusal çizgiye yakın olarak dağılmaları, verilerin normal olarak dağıldığı şeklinde yorumlanmaktadır [156]. Şekil 5.17'de artıkların bir doğru çevresinde saçıldıkları göz önünde bulundurulup, söz konusu çalışmadaki verilerin normal bir şekilde dağıldıkları sonucuna varılmıştır.

Eş. 5.7'de verilen model tarafından teorik olarak hesaplanan değerler ile gözlenen (deneysel) değerlerin ilişkisi Şekil 5.18'de gösterilmiştir. 45 derecelik diyagonel etrafında dağılan noktalar, deneysel veriler ile model kullanılarak hesaplanan değerlerin uyumlu olduğunu göstermektedir [157, 158]. Korelasyon katsayısı 0,987 olarak hesaplanmıştır. Dolayısıyla hesaplanan ve gözlenen (deneysel) değerler arasındaki uyumun %98,7 olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar, önerilen modelin deneysel sistem üzerinde %98,7 başarıyla uygulanabileceğine işaret etmektedir.



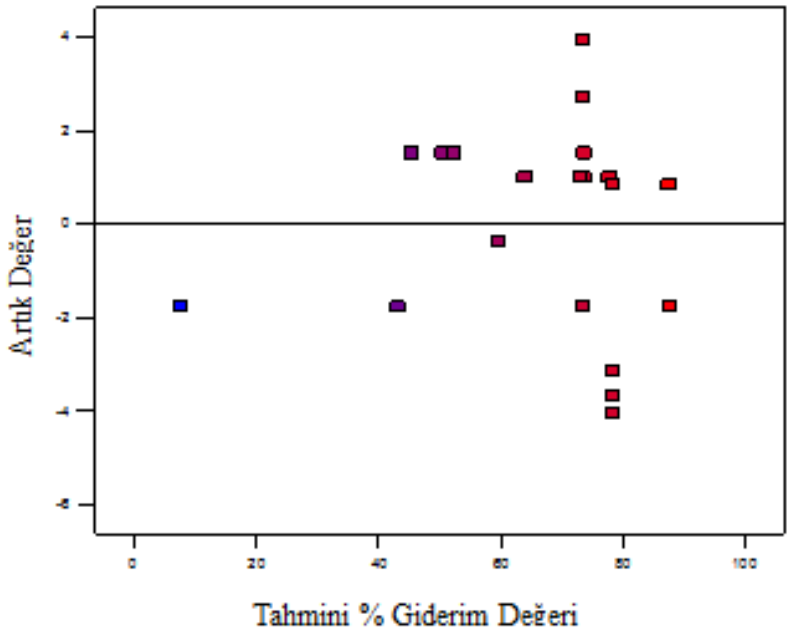
Şekil 5.17. % Boya giderimi için artık değer normal olasılık grafiği



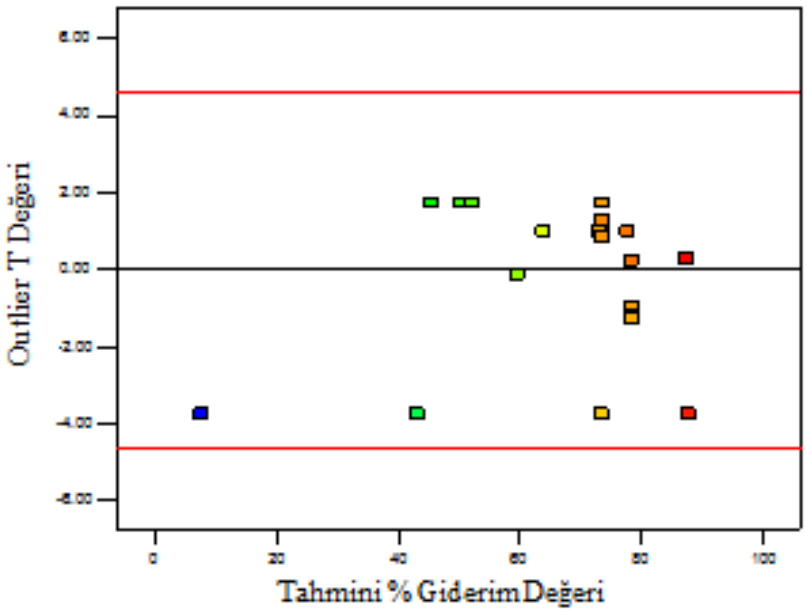
Şekil 5.18. Teorik olarak hesaplanan değerlere karşı gözlenen değerlerin dağılımı

Şekil 5.19'da artık değerlere karşı tahmini Remazol Orange RR % giderim değerleri grafiğe geçirilmiştir. Burada tüm noktalar, artık değerin sıfır olduğu yatay çizginin

etrafında rastgele dağılım göstermektedir. Bu durum artık değerlerin dağılmasında herhangi bir problem olmadığı şeklinde yorumlanmaktadır [99, 159].



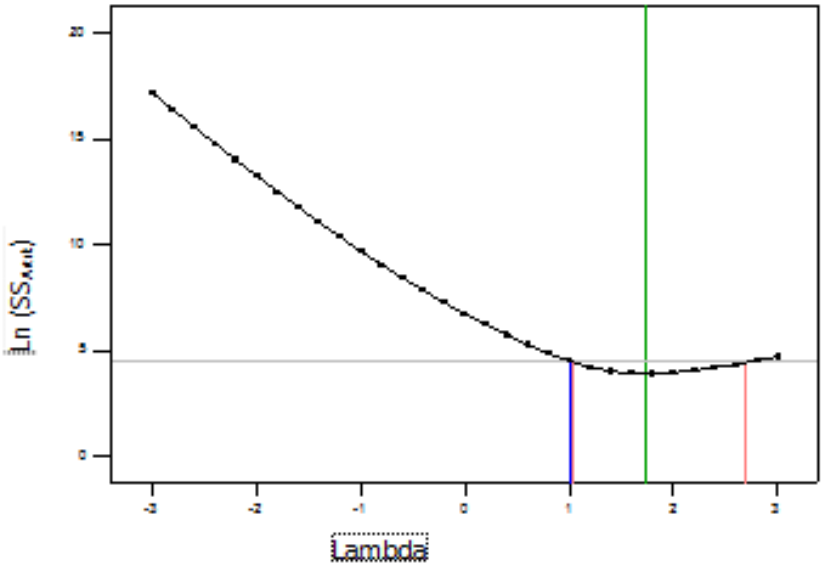
Şekil 5.19. Artık değerlere karşı tahmini % giderim değerlerinin dağılımı



Şekil 5.20. Outlier T değerlerine karşı tahmini % giderim değerlerinin dağılımı

Şekil 5.20'de gösterilen grafikte ise Outlier T değerlerine karşı tahmini % giderim değerlerinin grafiği verilmiştir. Outlier T değerlerinin hesaplanmasında, her örnek için

gerçek ve tahmini değerler arasındaki sapma değerleri (artık değerler) ile hata kareler ortalaması değerleri kullanılmaktadır. Bu grafikte görüldüğü gibi tüm noktalar kullanılan program tarafından önceden belirlenmiş olan -4,5 ile +4,5 sınır değerleri arasında yer almaktadır ve aşırı sapma gösteren herhangi bir değer bulunmamaktadır. Bu durumda modelin uyumsuzluğuna işaret eden bir veri grubunun olmadığı yorumu yapılabilmektedir.



Şekil 5.21. Remazol Orange RR biyosorpsiyonu işleminde % giderim için Box-Cox grafiği

Şekil 5.21'de verilen Box-Cox dönüşüm grafiği, önerilen modelin bir dönüşüm gerektirip gerektirmediğini araştırmak için artıkların kareleri toplamının doğal logaritma fonksiyonu ile lambda değerlerinin program aracılığıyla grafiğe geçirilmesi sonucunda elde edilmiştir. Şekil 5.21'de sınır çizgileri kırmızı, en iyi lambda değeri yeşil ve mevcut lambda değeri mavi renkle gösterilmiştir. Bu grafikte lambda değerinin söz konusu yazılım tarafından belirlenen sınır çizgilerinin arasında olması gerekmektedir. Aksi halde modelin bir dönüştürmeye gereksinimi olduğuna karar verilmektedir [99, 157, 160]. Şekil 5.21'den, mevcut lambda değerinin 1, yazılım tarafından önerilen lambda sınırlarının 1,04–2,7 ve önerilen lambda değerinin ise 1,74 olduğu görülmektedir. Bu noktada programın önerdiği lambda değerinin 1,74 olduğu Power dönüştürme işlemi yapılmış ve sonuçlar incelendiğinde korelasyon katsayısının 0,987'den 0,991'e arttığı görülmüştür. Ancak, sınır lambda değerinin (1,04) mevcut lambda değerine (1) oldukça yakın olması ve söz konusu dönüştürme işleminin modelde kayda değer bir iyileşme göstermemesi sebepleriyle Eş.

5.6'da verilen mevcut matematik modelde karar kılınmış, dönüştürme işlemine gerek görülmemiştir.

Çizelge 5.10. Remazol Orange RR % giderimi için oluşturulan modelin tanımlayıcı istatistiksel değerleri

Standart sapma	3,59	**R^2**	0,987
Ortalama (%)	66,52	**R^2_{adj}**	0,966
% Değişim katsayısı	5,40	**Uyumluluk hassasiyeti**	27,75

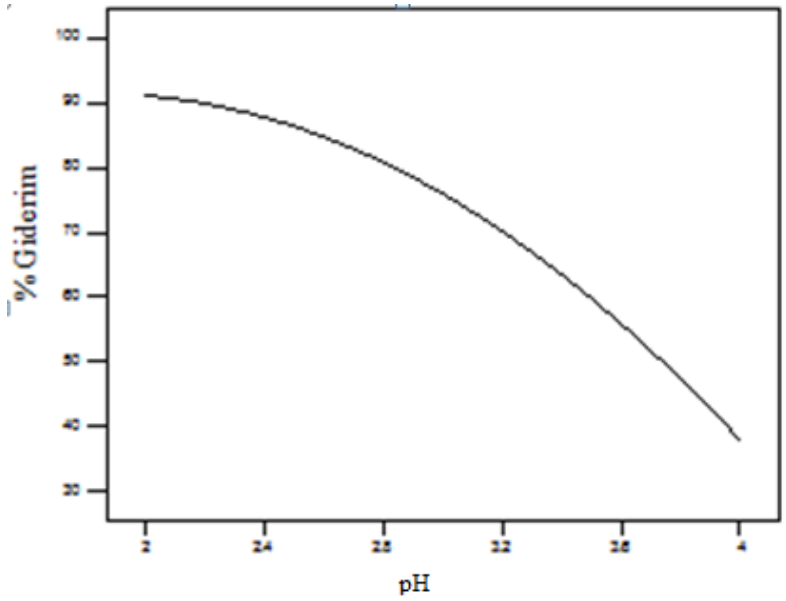
Çizelge 5.10'da önerilen modelin tanımlayıcı istatistiksel değerleri verilmiştir. Bu değerler incelendiğinde kurulan matematiksel modelin deneysel verileri %98,7 oranında (R^2= 0,987) açıklayabildiği görülmektedir. Bu sonuç toplam değişkenlerin ve yapılan çalışmaların %98,7 sinin bu model ile açıklanabileceği ve deneysel verilerin tahmininin oldukça tatmin edici olduğu anlamına gelmektedir. R^2 değeri ile R^2_{adj} değeri arasında önemli bir fark olmaması ise modele gereksiz terim eklenmediği anlamına gelmektedir [99, 130, 155, 160]. Söz konusu çalışma için önerilen modelin uyumluluk hassasiyeti değeri 27,75 olarak bulunmuştur. Dördün üzerine çıkan uyumluluk hassasiyeti değerleri deney verilerinin güvenilirliğine ve modelin deney verileriyle uyumluluğuna işaret etmektedir. Sonuç olarak tüm verilerin belirlenen model için herhangi bir uyumsuzluğa işaret etmediği yorumu yapılabilmektedir.

Yapılan istatiksel değerlendirmeler neticesinde Remazol Orange RR % giderim değeri için artıkların normal dağılım gösterdiği, deneysel verilerle modelden hesaplanan değerlerin paralellik gösterdiği ve dolayısıyla belirlenen modelin deney sistemini temsil ettiği sonuçlarına varılmaktadır.

Deneysel parametrelerin % boya giderimine etkisinin tek faktör grafikleriyle incelenmesi

Remazol Orange RR % giderimi üzerinde doğrusal etkiye sahip parametrelerin tek faktör grafikleri Şekil 5.22, Şekil 5.23 ve Şekil 5.24'de görülmektedir. Söz konusu grafikler tek bir faktör düzeyinin değiştirilerek doğrusal etkinin gösterilmesi prensibiyle, kullanılan program tarafından oluşturulmuştur. Söz konusu grafiklerde incelenen faktörlerin birden çok etkileşimi içerme ihtimali olması dolayısıyla tek faktör grafiklerinin yanıltıcı

olabileceği program tarafından vurgulamaktadır [99]. Bu grafiklerin daha doğru bir şekilde yorumlanabilmesi amacıyla ulaşılan sonuçlar parametrik çalışmada elde edilen sonuçlarla karşılaştırılarak verilmiştir.

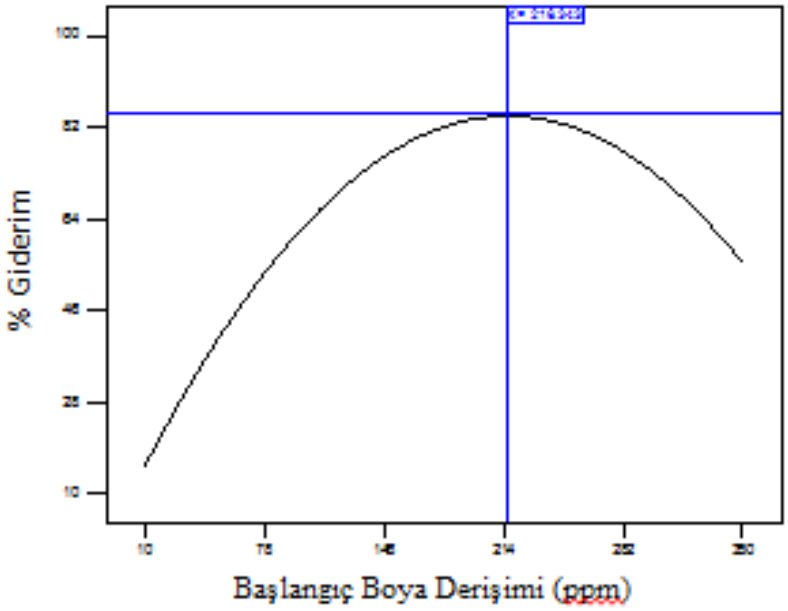


Şekil 5.22. Üç faktörlü MKT modelinde % giderim üzerinde doğrusal etkisi bulunan pH parametresinin tek faktör grafiği

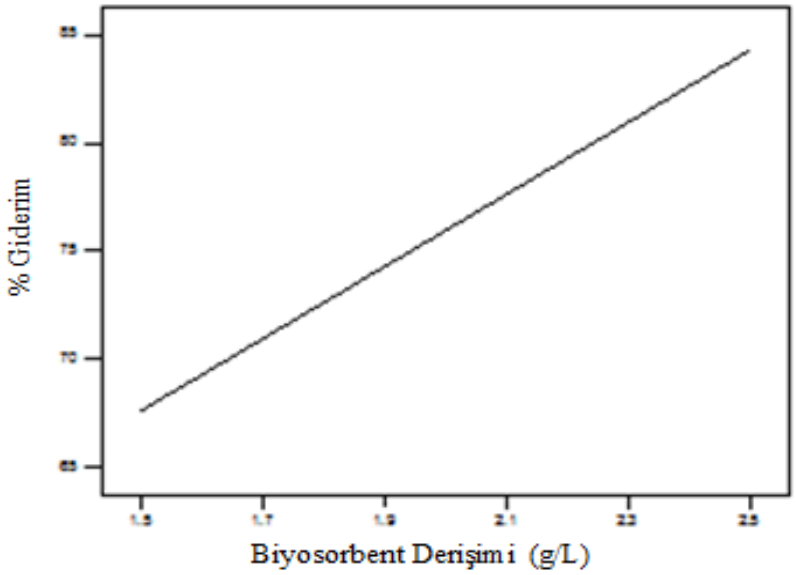
Şekil 5.22'de, orta değerler olan 2 g/L biyosorbent derişimi ve 145 ppm başlangıç boya derişimi parametreleri sabit tutularak; pH ve Remazol Orange RR'nin % giderimi arasındaki ilişki gösterilmiştir. Grafiğe ait verilerin oluşturulmasında pH değerleri 2,0 ile 4,0 arasında değiştirilmiş ve söz konusu model kullanılarak program tarafından % boya giderimi değerleri hesaplanmıştır. Şekil 5.22'den açıkça görülebileceği gibi asidik pH değerlerinde Remazol Orange RR % giderimi daha fazla gerçekleşmekte ve pH değeri arttıkça % giderim değeri azalmaktadır. Çalışma sonucunda, pH değerinin Remazol Orange RR biyosorpsiyonuna etkisi Bölüm 5.4'te incelenmiştir ve sonuçların MKT yöntemiyle gerçekleştirilen çalışmayı doğrular nitelikte olduğu görülmektedir. Dolayısıyla düşük pH değerlerinde daha yüksek giderimin elde edilmesi, Bölüm 5.4'te de vurgulandığı üzere anyonik karakterdeki boya ile katyonik karakterdeki hücre duvarı arasındaki elektrostatik etkileşimle açıklanmaktadır.

Şekil 5.23'de, orta değerler olan 2 g/L biyosorbent derişimi ve pH 3 koşullarında başlangıç boya derişimi ve Remazol Orange RR'nin % giderimi arasındaki ilişki gösterilmiştir. Söz konusu grafikte 214 ppm başlangıç boya derişimine kadar; başlangıç boya derişimi arttıkça

% giderimin arttığı, bu değerden sonra % giderimin azalmaya başladığı görülmektedir. Başlangıç boya derişiminin incelendiği parametrik çalışmada literatürle paralel şekilde düşük boya derişimlerinde daha yüksek % boya giderimleri elde edildiği sonucuna varılmıştır (Bölüm 5.5). MKT yöntemiyle yapılan inceleme sonuçlarının parametrik çalışma sonuçlarıyla uyumluluk göstermediği görülmektedir. Bu durum başlangıç boya derişimi faktörünün birden çok etkileşimi bir arada içermesi ile açıklanmaktadır [99].



Şekil 5.23. Üç faktörlü MKT modelinde % giderim üzerinde doğrusal etkisi bulunan başlangıç boya derişimi parametresinin tek faktör grafiği

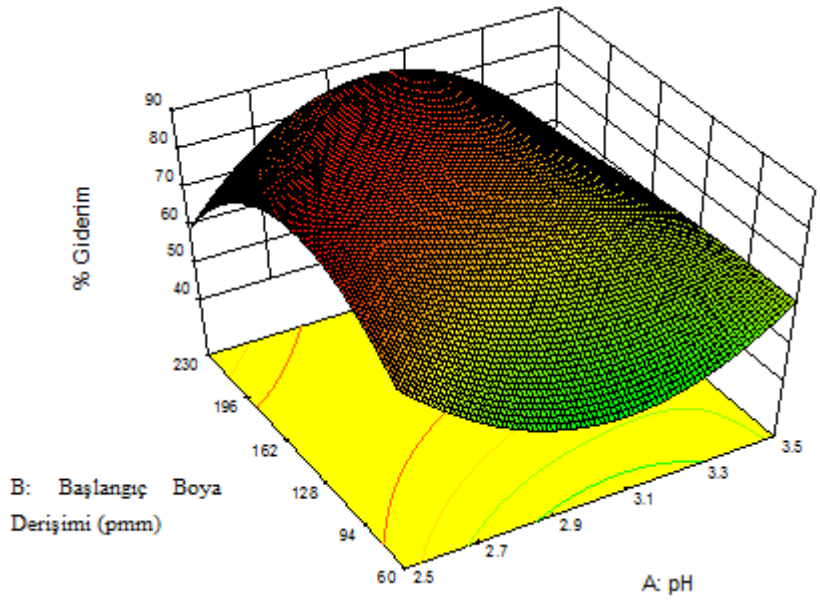


Şekil 5.24. Üç faktörlü MKT modelinde % giderim üzerinde doğrusal etkisi bulunan biyosorbent derişimi parametresinin tek faktör grafiği

Şekil 5.24'de, orta değerler olan 145 ppm başlangıç boya derişimi ve pH 3 koşullarında; biyosorbent derişimi ve Remazol Orange RR'nin % giderimi arasındaki ilişki gösterilmiştir. Söz konusu grafikte biyosorbent derişimi 1,5 g/L'den 2,5 g/L'ye arttırıldıkça, % giderim değerinin 67,6'dan 84,2'ye yükseldiği görülmektedir. Bu durum fazla biyosorbent miktarlarında ortamda boyanın bağlanabileceği daha çok adsorpsiyon bölgesinin bulunmasıyla açıklanmaktadır. Bu sonuç, biyosorbent derişiminin % giderime etkisinin incelendiği Bölüm 5.6'da verilen sonuçlarla ve ilgili literatürle benzerlik göstermektedir [146].

Deneysel parametrelerin % boya giderimine etkisinin ikili etkileşimlerle incelenmesi

S. cerevisiae ile Remazol Orange RR biyosorpsiyon verimine etki eden bağımsız değişkenler arasındaki ikili etkileşimler incelenmiştir. İkili etkileşimlere ait 3 boyutlu cevap yüzey grafikleri Şekil 5.25, Şekil 5.26 ve Şekil 5.27'de verilmiştir.

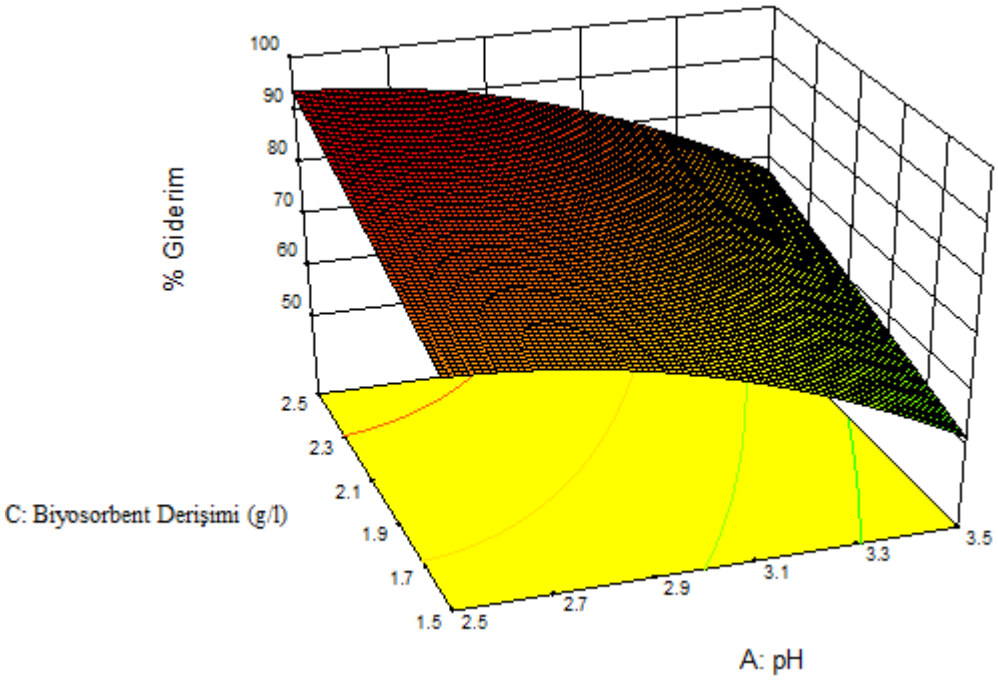


Şekil 5.25. pH ve başlangıç boya derişiminin Remazol Orange RR % giderimine etkisini gösteren üç boyutlu grafik

Şekil 5.25'de 2 g/L biyosorbent derişiminde; pH ve başlangıç boya derişimi parametrelerinin Remazol Orange RR % giderimine etkisi gösterilmiştir. Başlangıç boya derişiminin 60 ppm'den 230 ppm'e arttırılmasıyla % giderim değerinin 73,3'ten 59,5'e düştüğü görülmektedir. Bu sonuçlar, yapılan parametrik çalışma ile paralellik

göstermektedir. Artan başlangıç boya derişimiyle % boya gideriminin azalmasının nedenleri Bölüm 5.5'te literatür de dikkate alınarak tartışılmıştır.

Varyans analizinden, *S. cerevisiae* ile Remazol Orange RR biyosorpsiyonuna pH ve başlangıç boya derişiminin birlikte etkisi önemli bulunmuştur (P= 0,0421<0,05). pH ve başlangıç boya derişimi arasındaki ikili etkileşime ait katsayının sıfırdan büyük olması (3,15), bu ikili etkileşimin adsorpsiyon üzerine kümülatif etkisinin pozitif olduğunu göstermektedir [100].



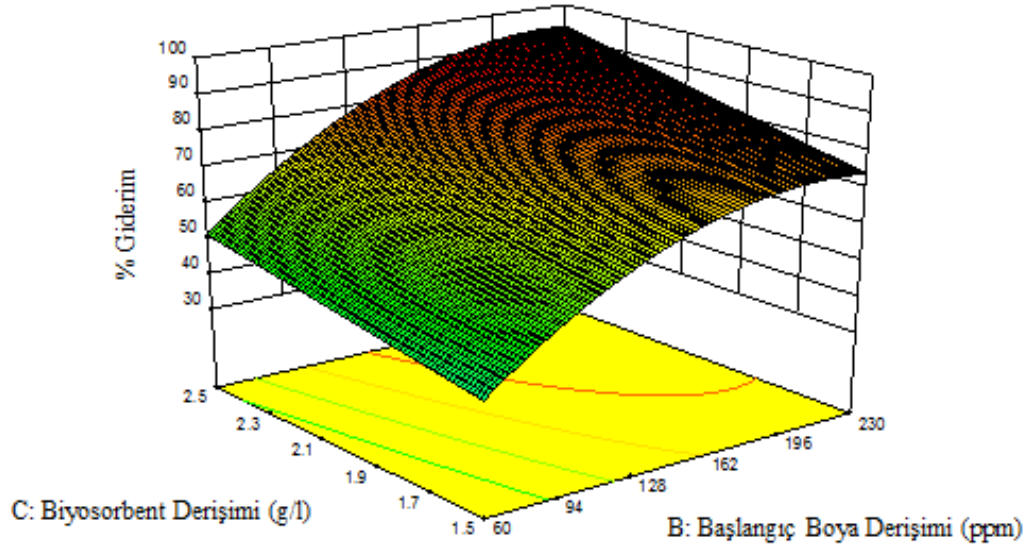
Şekil 5.26. pH ve biyosorbent derişiminin Remazol Orange RR % giderimine etkisini gösteren üç boyutlu grafik

Şekil 5.26'da 145 ppm başlangıç boya derişiminde; pH ve biyosorbent derişiminin Remazol Orange RR % giderimine etkisi gösterilmiştir. Şekil 5.26'dan çözeltinin pH değeri 2,5'den 3,5'e arttığı zaman % giderim değerinin 74'den 60,8'e düştüğü görülmektedir. Biyosorpsiyon işleminin asidik pH değerlerinde daha yüksek olmasının nedenleri literatürle ilişkilendirilerek Bölüm 5.4'te detaylı bir şekilde değerlendirilmiştir.

Varyans analizinden, *S. cerevisiae* ile Remazol Orange RR biyosorpsiyonuna pH ve biyosorbent derişiminin birlikte etkisi önemsiz bulunmuştur (P= 0,7618>0,1). Ancak yüzey yanıt grafiklerinin incelenebilmesi adına modelden çıkarılmamıştır. pH ve biyosorbent

derişimi arasındaki ikili etkileşime ait katsayının sıfırdan büyük olması (0,4), bu ikili etkileşimin adsorpsiyon üzerine kümülatif etkisinin pozitif olduğunu göstermektedir [100].

Şekil 5.27'de pH 3 koşulunda; biyosorbent derişimi ve başlangıç boya derişiminin Remazol Orange RR % giderimine etkisi gösterilmiştir. Grafikten biyosorbent derişiminin 1,5'den 2,5'e arttırıldığında, % giderim değerinin 37,9'dan 51,3'e yükseldiği görülmektedir. Elde edilen sonuçların yapılan parametrik çalışmadan elde edilen sonuçlarla uyumlu olduğu göz önünde bulundurularak, Bölüm 5.6'da yapılan değerlendirmelerin mevcut durum için de geçerli olduğu belirtilebilmektedir.



Şekil 5.27. Biyosorbent derişimi ve başlangıç boya derişiminin Remazol Orange RR % giderimine etkisini gösteren üç boyutlu grafik

Varyans analizinden, *S. cerevisiae* ile Remazol Orange RR biyosorpsiyonuna başlangıç boya derişimi ve biyosorbent derişiminin birlikte etkisinin önemsiz olduğu bulunmuştur (P= 0,2832>0,1). Biyosorbent derişimi ve başlangıç boya derişimi arasındaki ikili etkileşime ait katsayının sıfırdan büyük olması (1,48), bu ikili etkileşimin adsorpsiyon üzerine kümülatif etkisinin pozitif olduğunu göstermektedir [100].

S. cerevisiae ile Remazol Orange RR biyosorpsiyonu işleminde % boya giderimi için oluşturulan modelden, istatistiksel olarak anlamsız model terimleri çıkarılmıştır ve kodlanmış değerler cinsinden son model denklemi Eş. 5.8'de gösterilmiştir.

$$\%\, Giderim = +75{,}97 - (13{,}26 * \mathrm{A}) + (19{,}65 * \mathrm{B}) + (8{,}31 * \mathrm{C}) + (3{,}15 * \mathrm{AB}) - (2{,}86 * A^2) - (11{,}68 * B^2) - (24{,}75 * A^2B) + (9{,}58 * AB^2) \quad (5.8)$$

5.11.2. Cevap fonksiyonu olarak kapasite değerinin şeçildiği durum için MKT yönteminin uygulanması

Remazol Orange RR'nin *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyonu için sonuçların uyumlu olduğu görülmüştür. Program tarafından önerilen modelin istatistiksel önemi Çizelge 5.11'de gösterilen varyans analizi ile değerlendirilmiştir. Sonuçlara bakıldığında önerilen modelin p değeri 0,0001'den küçük olduğu görülmektedir. Bu durum önerilen model eşitliğinin istatistiksel olarak 95% güven aralığında önemli olduğunu göstermektedir. Önerilen model için uyum eksikliği F değeri 39,18 olarak bulunmuştur ve kullanılan yazılım tarafından istatistiksel açıdan anlamlı olarak değerlendirilmiştir [112, 130, 155].

Varyans analizinden, önerilen modelin istatistiksel olarak anlamlı olmasına rağmen, uyum eksikliği değerinin istatistiksel olarak önemli olması söz konusudur. Bu durum model uygunluğunu test eden diğer istatistiksel parametrelerle birlikte değerlendirilmiş ve önerilen modelin uyguluğu bir bütün olarak yorumlanmıştır.

Çizelge 5.11. Biyosorbent kapasitesi optimizasyonu için varyans analizi sonuçları

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	p-değeri Prob > F	
Blok	66,10	1	66,10			
Model	11366,70	8	1420,84	28.57	< 0,0001	Önemli
A	281,14	1	281,14	5,65	*0,0388*	
B	10057,41	1	10057,41	202,24	*< 0,0001*	
C	590,24	1	590,24	11,87	*0,0063*	
AB	19,81	1	19,81	0,40	0,5421	
AC	14,55	1	14,55	0,29	0,6004	
BC	22,48	1	22,48	0,45	0,5166	
A^2	292,50	1	292,50	5,88	0,0357	
B^2	119,40	1	119,40	2,40	0,1523	
Artık	497,30	10	49,73			
Uyum Eksikliği	488,98	6	81,50	39,18	0,0016	Önemli
Saf Hata	8,32	4	2,08			
Toplam	11930,10	19				

p değerinin 0,05'ten küçük olan model terimlerinin anlamlı olduğu ve p değerinin 0,1'den büyük olan model terimlerinin anlamsız olduğu göz önünde bulundurulursa; Çizelge 5.11'de verilen varyans analizi sonuçlarından istatiksel olarak önemli model terimleri A, B, C ve A^2 olarak sıralanabilir [99].

Varyans analizi doğrultusunda biyosorbent kapasitesini; pH, biyosorbent derişimi ve başlangıç boya derişiminin bir fonksiyonu olarak veren model eşitliği (Design Expert 9 yazılımı tarafından önerilen) gerçek ve kodlanmış değerler cinsinden sırasıyla Eş. 5.9 ve Eş.5.10'da verilmiştir. Eş. 5.10'dan görülebileceği gibi Remazol Orange RR boyasının *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyonu sonucu elde edilen biyosorbent kapasitesi değerine; biyosorbent derişimi ve başlangıç boya derişimi pozitif yönde katkı sağlarken, pH parametresi negatif yönde katkı sağlamaktadır [130].

$$\begin{aligned} Biyosorbent\ Kapasitesi \\ &= -133{,}909 + (103{,}970 * \mathrm{pH}) + (0{,}4021 * C_0) + (8{,}756 * C_b) \\ &+ (0{,}037 * \mathrm{pH} * C_0) - (5{,}395 * \mathrm{pH} * C_b) - (0{,}0394 * C_0 * C_b) \\ &- (17{,}937 * pH^2) - \left(3{,}96548\mathrm{E} - 004 * {C_0}^2\right) \end{aligned} \quad (5.9)$$

$$\begin{aligned} Biyosorbent\ Kapasitesi \\ &= +56{,}34 - (4{,}54 * \mathrm{A}) + (27{,}14 * \mathrm{B}) - (6{,}57 * \mathrm{C}) + (1{,}57 * \mathrm{AB}) \\ &- (1{,}35 * \mathrm{AC}) - (1{,}68 * \mathrm{BC}) - (4{,}48 * A^2) - (2{,}87 * B^2) \end{aligned} \quad (5.10)$$

Model uygunluğunun test edilmesi

S. cerevisiae ile Remazol Orange RR'nin biyosorpsiyonuna MKT yönteminin uygulanması sonucunda elde edilen verilerin normalliği, EK-31'de verilen artıkların normal olasılığı grafiği ile test edilmiştir. Normal olasılık grafiği verilerin normal bir şekilde dağılıp dağılmadığını değerlendiren grafiksel bir yöntemdir. Grafikteki noktaların doğrusal çizgiye yakın olarak dağılmaları, verilerin normal olarak dağıldığını göstermektedir [156]. EK-31'de artıkların bir doğru çevresinde saçıldıkları göz önünde bulundurulup, söz konusu çalışmadaki verilerin normal bir şekilde dağıldıkları sonucuna varılmıştır.

Eş. 5.10'da verilen model tarafından teorik olarak hesaplanan değerlere karşı gözlenen (deneysel) değerlerin ilişkisi EK-32'de gösterilmiştir. 45 derecelik diyagonel etrafında

dağılan noktalardan, deneysel verilerle modelden hesaplanan değerlerin uyumlu olduğu görülmektedir (EK–32). Korelasyon katsayısı 0,958'dir ve bu değer hesaplanan ve gözlenen (deneysel) değerler arasındaki uyumun 95,8% olduğunu göstermektedir. Bu sonuçlar, önerilen modelin deneysel sistem üzerinde 95,8% başarıyla uygulanabileceğine işaret etmektedir [157, 158].

EK-33'de verilen grafikte, artık değerlere karşı tahmini biyosorbent kapasitesi değerleri görülmektedir. Bu grafikte tüm noktalar, artık değerin sıfır olduğu yatay çizginin etrafında rastgele dağılım göstermektedir ve bu durum artık değerlerin dağılmasında herhangi bir problem olmadığını göstermektedir [99, 159].

EK-34'de verilen grafikte ise Outlier T değerlerine karşı tahmini biyosorbent kapasitesi değerleri grafiğe geçirilmiştir. Outlier T değerleri, her örnek için gerçek ve tahmini değerler arasındaki sapma değerleri (artık değerler) ile hata kareler ortalamaları yöntemi kullanılarak hesaplanmaktadır. Bu grafikte görüldüğü gibi hemen hemen tüm noktalar Design Expert 9 yazılımı tarafından belirlenen -4 ile +4 değerleri arasındadır, bu aralıkta bulunmayan iki değerde de aşırı bir sapma görülmemiştir. Bu durumda modelin uyumsuzluğuna işaret eden bir veri grubunun olmadığı düşünülmektedir [99].

EK-35'de verilen Box-Cox dönüşüm grafiği, modelin bir dönüşüm gerektirip gerektirmediğini araştırmak için artıkların kareleri toplamının doğal logaritması ile lambda değerleri Design Expert 9 kullanılarak grafiğe geçirilmiştir. EK-35'de verilen grafikte; sınır çizgileri kırmızı, en iyi lambda değeri yeşil ve mevcut lambda değeri mavi renkle gösterilmiştir. Bu grafikte lambda değerinin söz konusu yazılım tarafından belirlenen sınır çizgilerinin arasında olması gerekmektedir. Aksi halde modelin bir dönüştürmeye gereksinimi olduğuna karar verilmektedir. EK-35'den, mevcut lambda değerinin 1, yazılım tarafından önerilen lambda sınırlarının 0,5–1,37 ve önerilen lambda değerinin 0,86 olduğu görülmektedir. Mevcut lambda değerinin yazılım tarafından önerilen sınırlar içerisinde olmasından dolayı dönüştürme işlemine gerek duyulmamıştır [99, 157, 160].

Çizelge 5.12. Biyosorbent kapasitesi için oluşturulan modelin tanımlayıcı istatistikleri

Standart sapma	7,05	**R^2**	0,958
Ortalama (%)	50,92	**R^2_{adj}**	0,925
% Değişim katsayısı	13,85	**Uyumluluk hassasiyeti**	18,31

Çizelge 5.12'de tanımlanan modelin tanımlayıcı istatistikleri verilmiştir. Bu çizelgede verilen tanımlayıcı istatistikler incelendiğinde kurulan matematik modelin 95,8% oranında (R^2=0,958) deneysel verileri açıklayabildiği görülmektedir. Bu sonuç toplam değişkenlerin ve yapılan çalışmaların 95,8%'inin bu model ile açıklanabileceği ve deneysel verilerin tahmininin oldukça tatmin edici olduğu anlamına gelmektedir. R^2 değeri ile R^2_{adj} değeri arasında önemli bir fark olmaması ise modele gereksiz terim eklenmediği anlamına gelmektedir. Söz konusu çalışma için önerilen modelin uyumluluk hassasiyeti değeri 18,31 olarak bulunmuştur ve 4'ün üzerinde çıkan uyumluluk hassasiyeti değeri deney verilerinin güvenilirliğine ve modelin deney verileriyle uyumluluğuna işaret eder. Mevcut çalışmada % CV değeri 13,85 olarak bulunmuştur. Varyasyon katsayısının küçük çıkması daha yüksek tekrarlanabilirliği işaret eder. Sonuç olarak tüm verilerin belirlenen model için herhangi bir uyumsuzluğa işaret etmediği görülmüştür [99, 130, 155, 160–162].

Yapılan istatiksel değerlendirmeler neticesinde biyosorpsiyon kapasitesi için artıkların normal dağılım gösterdiği, deneysel verilerle modelden hesaplanan değerlerin paralellik gösterdiği ve dolayısıyla belirlenen modelin deney sistemini temsil ettiği düşünülmektedir.

Deneysel parametrelerin biyosorbent kapasitesine etkisinin tek faktör grafikleriyle incelenmesi

Remazol Orange RR biyosorsiyonu için biyosorbent kapasitesi üzerinde doğrusal etkiye sahip parametrelerin tek faktör grafikleri EK-36'da verilmiştir. Söz konusu grafikler tek bir faktör düzeyinin değiştirilerek doğrusal etkinin gösterilmesi prensibiyle Design Expert 9 yazılımıyla oluşturulmuştur. Söz konusu grafiklerde incelenen faktörlerin birden çok etkileşimi içerme ihtimalinin olmasından dolayı, Design Expert 9 yazılımı tek faktör grafiklerinin yanıltıcı olabileceğini vurgulamaktadır. Bu grafiklerin daha doğru bir şekilde

yorumlanabilmesi için ulaşılan sonuçlar parametrik çalışmada ulaşılan sonuçlarla karşılaştırılarak verilmiştir [99].

Şekil 36.1'de, orta değerler olan 2 g/L biyosorbent derişimi ve 145 ppm başlangıç boya derişimi parametreleri sabit tutularak; pH ve biyosorbent kapasitesi arasındaki ilişki gösterilmiştir. Söz konusu grafikten asidik pH değerlerinde kapasitenin arttığı ve pH değeri arttıkça kapasite değerinin azaldığı açıkça görülmektedir. Bu tez kapsamında, pH'nın Remazol Orange RR biyosorpsiyonuna etkisi parametrik olarak incelenmiştir ve sonuçların MKT yöntemiyle gerçekleştirilen çalışmayı doğrular nitelikte olduğu düşünülmektedir. Dolayısıyla düşük pH değerlerinde daha yüksek kapasite değerlerine ulaşılması, Bölüm 5.4'te de vurgulandığı üzere anyonik karakterdeki boya ile katyonik karakterdeki hücre duvarı arasındaki elektrostatik etkileşimle açıklanmaktadır.

Şekil 36.2'de, orta değerler olan 2 g/L biyosorbent derişimi ve pH 3 koşullarında; başlangıç boya derişimi ve biyosorbent kapasitesi arasındaki ilişki gösterilmiştir. Söz konusu grafikte başlangıç boya derişimi arttıkça biyosorbent kapasitesinin arttığı açıkça gözükmektedir. Remazol Orange RR biyosorpsiyonuna başlangıç boya derişimi etkisinin incelendiği parametrik çalışmada (Bölüm 5.5); biyosorbent doyuma ulaşana kadar, artan başlangıç boya derişimiyle biyosorbent kapasitesinin arttığı rapor edilmiştir. Bu durum yüksek derişimlerde biyokütlenin mevcut tüm fonksiyonel gruplarının kullanılmaya uygun olması ile açıklanmıştır. Buradan hareketle MKT yöntemiyle yapılan inceleme sonuçlarının parametrik çalışma sonuçlarıyla ve literatürle uyum içinde olduğu düşünülmektedir [99, 119].

Şekil 36.3'de, orta değerler olan 145 ppm başlangıç boya derişimi ve pH 3 koşullarında; biyosorbent derişimi ve biyosorbent kapasitesi arasındaki ilişki gösterilmiştir. Söz konusu grafikte biyosorbent derişimi 1,5 g/L'den 2,5 g/L'ye arttırıldıkça, kapasite değerinin 64,4'dan 52,1 mg/g'a düştüğü gözükmektedir ve bu durum yüksek biyosorbent miktarlarında biyokütlenin doygunluğa ulaşamayabileceği yorumuyla açıklanmıştır. Bu sonuç, biyosorbent derişiminin kapasiteye etkisinin incelendiği Bölüm 5.6'da verilen sonuçlarla ve literatürle benzerlik göstermektedir [145].

Proses değişkenlerinin ikili etkileşimleri

S. cerevisiae ile Remazol Orange RR biyosorpsiyonu işleminde biyosorbent kapasitesine etki eden bağımsız değişkenler arasındaki ikili etkileşimler incelenmiştir. İkili etkileşimlere ait 3 boyutlu cevap yüzey grafikleri EK-37'de verilmiştir.

Şekil 37.1'de 2 g/L biyosorbent derişiminde; pH ve başlangıç boya derişiminin biyosorbent kapasitesine etkisi gösterilmiştir. Şekil 37.1'den başlangıç boya derişiminin 60 ppm'den 230 ppm'e arttırıldığında, biyosorbent kapasitesinin 28,1'den 79,1 mg/g'a arttığı görülmektedir. Bu sonuçlar, yapılan parametrik çalışma ile paralellik göstermektedir. Artan başlangıç boya derişimiyle % boya gideriminin azalmasının nedenleri Bölüm 5.5'te literatür de dikkate alınarak tartışılmıştır.

ANOVA testi sonucu *S. cerevisiae* ile Remazol Orange RR biyosorpsiyonu işleminde biyosorbent kapasitesine pH ve başlangıç boya derişiminin birlikte etkisi önemli bulunmamıştır (p=0,5421). AB ikili etkileşiminin modelden çıkarılmasının modeli geliştireceği bilinmesine rağmen, modelin hiyerarşik yapısınının bozulmaması (gerçek değerler cinsinden model denklemini elde edebilmek ancak terimleri hiyerarşik dizilmiş modelde mümkündür) ve cevap yüzey grafiklerinin incelenebilmesi için modelde söz konusu sadeleştirme yapılmamıştır. pH ve başlangıç boya derişimi arasındaki ikili etkileşime ait katsayının sıfırdan büyük olması (1,57), bu ikili etkileşimin adsorpsiyon üzerine kümülatif etkisinin pozitif olduğunu göstermektedir [100].

Şekil 37.2'de 145 ppm başlangıç boya derişiminde; pH ve biyosorbent derişiminin biyosorbent kapasitesine etkisi gösterilmiştir. Şekil 37.2'den çözeltinin pH'sı 2,5'den 3'e arttırıldığı zaman biyosorbent kapasitesinin 62,9'dan 64,5 mg/g'a çıktığı, pH 3,5'de ise bu değerin 56,4 mg/g'a gerilediği görülmektedir. Söz konusu biyosorpsiyon işleminin asidik pH değerlerinde daha yüksek olmasının nedenleri literatürle ilişkilendirilerek Bölüm 5.4'te detaylı bir şekilde değerlendirilmiştir [100].

ANOVA testi sonucu *S. cerevisiae* ile Remazol Orange RR biyosorpsiyonu işleminde biyosorbent kapasitesine pH ve biyosorbent derişiminin birlikte etkisi önemsiz bulunmuştur (p= 0,6004). Ancak yüzey yanıt grafiklerinin incelenebilmesi için modelden çıkarılmamıştır. pH ve biyosorbent derişimi arasındaki ikili etkileşime ait katsayının

sıfırdan küçük olması (-1,35), bu ikili etkileşimin adsorpsiyon üzerine kümülatif etkisinin negatif olduğunu göstermektedir [100].

Şekil 37.3'de pH 3 koşulunda; biyosorbent derişimi ve başlangıç boya derişiminin biyosorbent kapasitesine etkisi gösterilmiştir. Şekil 37.3'den biyosorbent derişiminin 1,5'den 2,5 g/L'ye arttırıldığında, biyosorbent kapasitesinin 31,7'den 21,7 mg/g'a düştüğü görülmektedir. Bu sonuçların yapılan parametrik çalışmadan elde edilen sonuçlarla paralellik gösterdiği göz önünde bulundurulursa, Bölüm 5.6'da yapılan değerlendirmelerin mevcut durum için de geçerli olduğu düşünülmektedir.

ANOVA testi sonucu *S. cerevisiae* ile Remazol Orange RR biyosorpsiyonu işleminde biyosorbent kapasitesine başlangıç boya derişimi ve biyosorbent derişiminin birlikte etkisi önemsiz bulunmuştur (p= 0,5166). Biyosorbent derişimi ve başlangıç boya derişimi arasındaki ikili etkileşime ait katsayının sıfırdan küçük olması (-1,68), bu ikili etkileşimin adsorpsiyon üzerine kümülatif etkisinin negatif olduğunu göstermektedir [100].

S. cerevisiae ile Remazol Orange RR biyosorpsiyonu işleminde biyosorbent kapasitesi için oluşturulan modelden, istatistiksel olarak anlamsız model terimleri çıkarılmıştır. Kodlanmış değerler cinsinden son model denklemi Eş. 5.11'de gösterilmiştir

$$Biyosorbent\ Kapasitesi = +56{,}34 - (4{,}54 * \mathrm{A}) + (27{,}14 * \mathrm{B}) - (6{,}57 * \mathrm{C}) - (4{,}48 * A^2) \quad (5.11)$$

5.11.3. MKT yöntemi kullanılarak % giderim ve biyosorbent kapasitesi cevap fonksiyonlarının optimizasyonu

S. cerevisiae ile Remazol Orange RR biyosorpsiyonun nümerik yöntemle optimizasyonu Design Expert 9 yazılımı kullanılarak yapılmıştır. Çizelge 5.13'de optimizasyonu yapılacak bağımsız parametrelerin ve cevap değerlerinin aralıkları verilmiştir. Design Expert 9 yazılımı kullanılarak pH, başlangıç boya derişimi ve biyosorbent derişimi bağımsız parametreleri çalışılan aralıkta olmak üzere; % giderim ve biyosorbent kapasitesi yanıt fonksiyonları eşit önemlilik derecesinde maksimize edilmiştir.

Çizelge 5.13. Optimizasyon için bağımsız parametrelerin ve cevap değerlerinin aralıkları

Parametre	Amaç	Alt Sınır	Üst Sınır	Önem
A: pH	Aralıkta olması	2,5	3,5	3
B: Başlangıç Boya Derişimi (ppm)	Aralıkta olması	60	230	3
C: Biyosorbent Derişimi (g/L)	Aralıkta olması	1,5	2,5	3
R1: % Giderim	Maksimize etmek	60	100	3
R2: Biyosorbent Kapasitesi (mg/g)	Maksimize etmek	50	100	3

Çizelge 5.13'de önerilen şartlar doğrultusunda Design Expert 9 yazılımı tarafından yapılan nümerik optimizasyon sonucunda 27 tane çözüm önerilmiştir ve bu çözümler Çizelge 5.14'de verilmiştir. İstenilirlik değerine bakıldığında ilk 10 çözümün eşit olduğu ve bağımsız parametre değerlerinin çok yakın olduğu görülmektedir. Çizelge 5.14'de verilen 27 öneriden yazılımın da ilk sırada önermesi ve yüksek istenilirlik değerinden dolayı birinci sıradaki çözüm önerisi seçilmiştir. *S. cerevisiae* ile Remazol Orange RR biyosorpsiyonu için uygulanan CYY sonucunda çalışılan aralık için optimum şartlar; pH 2,94; başlangıç boya derişimi 230 ppm ve biyosorbent derişimi 2,39 g/L olarak bulunmuştur. Bu şartlardaki % giderim değeri 91,52 iken biyosorbent kapasitesi 74,66 mg/g'dır. Belirlenen bu optimum şartlarda yapılan deney sonucunda % giderim ve biyosorbent kapasitesi sırasıyla, %95,39 ve 87,72 mg/g olarak bulunmuştur. Önerilen modellerle hesaplanan değerler ve deneysel sonuçların yakınlığı, söz konusu modellerin çalışılan faktör aralıklarında kullanılabileceğini göstermektedir.

Çizelge 5.14. Design Expert 9 tarafından hesaplanan optimizasyon sonuçları

Numara	A	B (ppm)	C (g/L)	Giderim (%)	Kapasite (mg/g)	İstenilirlik	
1	2,94	230	2,39	91,52	74,66	0,623	Seçildi
2	2,93	230	2,39	91,60	74,60	0,623	
3	2,94	229,99	2,38	91,45	74,72	0,623	
4	2,94	230	2,38	91,31	74,83	0,623	
5	2,93	230	2,40	91,69	74,53	0,623	
6	2,93	230	2,40	91,78	74,46	0,623	
7	2,94	230	2,37	91,15	74,95	0,623	
8	2,93	230	2,42	92,08	74,23	0,623	
9	2,93	230	2,36	90,92	75,13	0,623	
10	2,94	230	2,35	90,80	75,23	0,623	
11	2,93	230	2,43	92,28	74,07	0,623	
12	2,94	230	2,33	90,44	75,51	0,623	
13	2,95	230	2,32	90,28	75,64	0,623	
14	2,93	229,99	2,46	92,88	73,60	0,623	
15	2,93	230	2,47	93,08	73,45	0,623	
16	2,95	230	2,31	90,09	75,77	0,623	
17	2,92	230	2,49	93,47	73,14	0,622	
18	2,94	229,37	2,35	90,77	75,14	0,622	
19	2,93	230	2,28	89,17	76,48	0,621	
20	2,92	229,67	2,50	93,67	72,92	0,621	
21	2,99	230	2,29	89,63	75,90	0,619	
22	2,99	230	2,14	86,68	78,35	0,615	
23	2,94	230	2,12	86,16	78,90	0,615	
24	2,99	230	2,10	85,89	79,06	0,613	
25	2,93	226,62	2,24	88,60	76,3	0,613	
26	2,97	230	2,06	85,04	79,81	0,611	
27	2,87	225,26	2,47	92,69	72,64	0,608	

Bu tez kapsamında gerçekleştirilen parametrik ve optimizasyon çalışmaları sonucunda en uygun pH değerleri sırasıyla 3 ve 2,94 olarak belirlenirken; en uygun başlangıç boya derişimi değerleri sırasıyla 200 ve 230 ppm olarak saptanmıştır. Her iki çalışmada çıkan bu sonuçlar birlikte değerlendirildiğinde birbiriyle uyumlu olduğu düşünülmüştür. Biyosorbent derişimi faktörü için çalışılan aralıkta belirlenen en uygun sonuçlar ise parametrik çalışmada 1 g/L iken optimizasyon çalışmasında 2,39 g/L olarak saptanmıştır. Remazol Orange RR biyosorpsiyonuna biyosorbent derişiminin etkisinin incelendiği parametrik çalışmada en uygun değerin belirlenmesinde biyosorbent kapasitesindeki değişim, % boya giderimine göre daha çok dikkate alınırken; programla gerçekleştirilen optimizasyon çalışmasında biyosorbent kapasitesi ve % boya giderimi eşit önem

derecesinde maksimize edilmiştir (Çizelge 5.13). Biyosorbent derişimi için gerçekleştirilen parametrik ve optimizasyon çalışmalarının sonuçları arasındaki farkın açıklanan bu durumdan kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yapılan tez çalışmasında atık sularda özellikle boyama prosesi sonucu çıkan sularda rastlanan reaktif boyalardan Remazol Orange RR'nin *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyonu incelenmiştir. Söz konusu çalışmada, öncelikle Remazol Orange RR boyası için kalibrasyon doğrusu çizilmiş ve biyosorpsiyon işlemi için denge süresi belirlenmiştir. Ardından pH, başlangıç boya derişimi, biyosorbent derişimi ve sıcaklık parametrelerinin Remazol Orange RR % giderimi ve biyosorpsiyon kapasitesine etkisi parametrik olarak incelenmiştir. Yapılan parametrik çalışmanın yanısıra; pH, başlangıç boya derişimi ve biyosorbent derişimi parametrelerinin Remazol Orange RR biyosorpsiyonuna etkisi Cevap Yüzey Yöntemi ile incelenmiştir. Parametrik çalışma sonucunda elde edilen deneysel veriler yardımıyla Remazol Orange RR biyosorpsiyonun uyumlu olduğu kinetik model ve adsorpsiyon izotermi belirlenirken, söz konusu biyosorpsiyon işlemi için termodinamik büyüklükler hesaplanmıştır. Tez kapsamında yürütülen deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen sonuçlar aşağıda maddeler halinde verilmiştir.

- ✓ *S. cerevisiae* ile Remazol Orange RR iyonunun biyosorpsiyonunun dengeye gelme süresi 25°C sıcaklıkta yaklaşık 150 dakika olarak belirlenmiştir ve bunun doğal sonucu olarak tez kapsamında yapılan deneylerin süresi 150 dakikadır. Parametrik inceleme sonucu, Remazol Orange RR biyosorpsiyonu için en uygun ortam koşulları; pH 3, sıcaklık 50°C, başlangıç boya çözeltisi derişimi 200 ppm ve biyokütle derişimi 1 g/L olarak belirlenmiştir. Belirtilen koşullarda biyosorbentin giderim etkinliği % 65,73 ve biyosorbent kapasitesi 140,96 mg/g olarak bulunmuştur.

- ✓ Remazol Orange RR'nin biyosorbent üzerine biyosorpsiyonu için dengenin tanımlanmasında Langmuir modelinin yüksek derecede uygunluk gösterdiği belirlenmiştir.

- ✓ *S. cerevisiae* ile Remazol Orange RR biyosorpsiyonu ikinci derecemsi kinetik model ile iyi bir uyum gösterdiği belirlenmiştir.

- ✓ *S. cerevisiae* biyokütlesi ile Remazol Orange RR iyonları için biyosorpsiyon ısısı 35,9 kj/mol, entropi değişimi (25, 35 ve 45ºC için) 88,1 j/mol K, serbest enerji

değişimi -10,04; -8,03 ve -8,33 kJ/mol olarak belirlenmiştir. Dolayısıyla, Remazol Orange RR biyosorpsiyon prosesinin endotermik bir proses olduğu sonucu çıkarılabilmektedir. Bunun yanısıra *S. cerevisiae* biyokütlesi ile Remazol Orange RR biyosorpsiyonu için aktivasyon enerjisi 3,36 kj/mol olarak belirlenmiştir.

- ✓ *S. cerevisiae* biyokütlesi ile Remazol Orange RR biyosorpsiyonu için Cevap Yüzey Yöntemi Merkezi Kompozit Tasarım metodu kullanılarak gerçekleştirilen optimizasyon çalışması sonucunda çalışılan aralıktaki optimum değerler pH 2,94; başlangıç boya çözeltisi derişimi 230 ppm ve biyosorbent derişimi 2,39 g/L olarak belirlenmiştir. Belirlenen bu optimum değerlerde önerilen model tarafından hesaplanan biyosorbent giderim etkinliği %91,52 ve biyosorbent kapasitesi 74,66 mg/g olarak tespit edilmiştir.

- ✓ Belirlenen bu optimum şartlarda yapılan deney sonucunda % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi sırasıyla, %95,39 ve 87,72 mg/g olarak bulunmuştur.

Yapılan çalışmada laboratuar koşullarında hazırlanan sentetik atık su kullanılmıştır. Bundan sonraki çalışmalarda çeşitli biyosorbentlerin endüstrilerden temin edilecek doğal atık sulardaki boya giderimi etkinliği araştırılabilir.

İleride yapılacak çalışmalarda biyosorpsiyon işleminin mali yönü düşünülerek, maliyetlerin azaltılmasına yönelik çalışmaların yapılabilmesi mümkündür. Buna göre biyosorbentin tekrar tekrar kullanımı/geri dönüşümü, immobilizasyon çalışmaları ve yeni biyosorbentlerle giderim çalışmaları yapılabilir.

Sonuç olarak, yapılan çalışmalar *S. cerevisiae'*nın özellikle yüksek sıcaklık ve düşük pH koşullarında Remazol Orange RR'nin biyosorpsiyonu için çevre dostu, düşük maliyetli, verimli ve yüksek kapasiteli bir biyosorbent olduğunu doğrulamaktadır.

KAYNAKLAR

1. Aksu, Z. and Dönmez, G. (2003). A comparative study on the biosorption characteristics of some yeasts for Remazol Blue reactive dye. *Chemosphere*, 50(8), 1075–1083.

2. Almeida, E. J. R. and Corso, C. R. (2014). Comparative study of toxicity of azo dye Procion Red MX-5B following biosorption and biodegradation treatments with the fungi Aspergillus niger and Aspergillus terreus. *Chemosphere*, 112(0), 317–322.

3. Halipçi, H. N., Korhan, H., Dığrak, M. ve Kertmen, M. (2012). *Saccharomyces cerevisiae* biyokütlesi ile Remazol Turkuaz Blue boyar maddesinin biyosorpsiyonu. *Kahramanmaras Sutcu Imam University Journal Of Natural Sciences*, 15(3), 30–35.

4. Kaushik, P. and Malik, A. (2009). Fungal dye decolourization: Recent advances and future potential. *Environment International*, 35(1), 127–141.

5. Forgacs, E., Cserháti, T. and Oros, G. (2004). Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environment International*, 30(7), 953–971.

6. Radha, K. V., Regupathi, I., Arunagiri, A. and Murugesan, T. (2005). Decolorization studies of synthetic dyes using *Phanerochaete chrysosporium* and their kinetics. *Process Biochemistry*, 40(10), 3337–3345.

7. Wang, M., Zhang, Q. and Yao, S. (2015). A novel biosorbent formed of marine-derived *Penicillium janthinellum* mycelial pellets for removing dyes from dye-containing wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 259(0), 837–844.

8. Aksu, Z. (2003). Reactive dye bioaccumulation by *Saccharomyces cerevisiae*. *Process Biochemistry*, 38(10), 1437–1444.

9. Gül, Ü. D. (2013). Treatment of dyeing wastewater including reactive dyes (Reactive Red RB, Reactive Black B, Remazol Blue) and Methylene Blue by fungal biomass. *Water SA*, 39(5), 593–598.

10. Kelewou, H., Merzouki, M. and Lhassani, A. (2014). Biosorption of textile dyes Basic Yellow 2 (BY2) and Basic Green 4 (BG4) by the live yeast *Saccharomyces cerevisiae*. *Journal of Materials and Environmental Science*, 5(2), 633–640.

11. Tan, L., Ning, S., Zhang, X. and Shi, S. (2013). Aerobic decolorization and degradation of azo dyes by growing cells of a newly isolated yeast *Candida tropicalis* TL-F1. *Bioresource Technology*, 138(0), 307–313.

12. Özer, A. (1994). *Atık sulardaki agır metal iyonlarının Rhizopus arrhizus ve Schizomeris leibleinii kütz'e adsorpsiyonunun farklı reaktör tiplerinde incelenmesi*. Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, 4–7, 17, 28–31.

13. TÜBİTAK. (2013).*109G083 Nolu TÜBİTAK KAMAG Projesi El Kitabı*. Ankara: TÜBİTAK, 26–34.

14. Dos Santos, A. B., Cervantes, F. J. and Van Lier, J. B. (2007). Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology. *Bioresource Technology*, 98(12), 2369–2385.

15. Kocaer, O. F. and Alkan, U. (2002). Boyar madde içeren tekstil atık sularının arıtım alternatifleri. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 7(1), 47–55.

16. Gülnaz, O. (2006). *Bisfenol A'nın biyolojik parçalanması, biyokonsantrasyon faktörleri ve östrojenik aktivite düzeylerinin belirlenmesi*, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 22.

17. Myers, R. H. and Montgomery, D. C. (2009). *Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments*. USA: Wiley, 349.

18. Pandey, A., Singh, P. and Iyengar, L. (2007). Bacterial decolorization and degradation of azo dyes. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 59(2), 73–84.

19. Rajaguru, P., Vidya, L., Baskarasethupathi, B., Kumar, P. A., Palanivel, M. and Kalaiselvi, K. (2002). Genotoxicity evaluation of polluted ground water in human peripheral blood lymphocytes using the comet assay. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 517(1–2), 29–37.

20. Weisburger, J. H. (2002). Comments on the history and importance of aromatic and heterocyclic amines in public health. *Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis*, 506–507(0), 9–20.

21. Işık, M. and Sponza, D. T. (2004). Decolorization of azo dyes under batch anaerobic and sequential anaerobic/aerobic conditions. *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 39(4), 1107–1127.

22. Wong, P. K. and Yuen, P. Y. (1996). Decolorization and biodegradation of Methyl Red by *Klebsiella pneumoniae* RS-13. *Water Research*, 30(7), 1736-1744.

23. Egli, J. (2007). Wastewater treatment in the textile industry. *Dyeing Printing Finishing*, 10(2007), 60–66.

24. Santhi, T. S., Sugirtha, D. and Mahalakshmi, K. (2009). Uptake of cationic dyes from aqueous solution by bioadsorption onto granular *Cucumis savita*. *Journal Of Applied Sciences İn Environmental Sanitation*, 4(1), 29–35.

25. Socha, K. (1991). Treatment of textile effluents. *Textile Month*, 12, 52–56.

26. Sewekow, U. (1993). Treatment of reactive dye effluents with hydrogen peroxide/ıron(II) sulphate. *Melliand Textilberichte*, 74, 153–156.

27. Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R. and Nigam, P. (2001). Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*, 77(3), 247–255.

28. Strickland, A. F. and Perkins, W.S. (1995). Decolorization of continuous dyeing wastewater by ozonation. *Textile Chemist and Colorist*, 27(5), 11–15.

29. Perkins, W. S., Walsh, W. K., Reed, I. E. and Namboodri, C. G. (1995). A demonstration of reuse of spent dyebath water following color removal with ozone. T*extile Chemist and Colorist*, 28(1), 31–37.

30. McMullan, G., Meehan, C., Conneely, A., Kirby, N., Robinson, T., Nigam, P., Banat, I., Marchant, R. and Smyth, W. (2001). Microbial decolourisation and degradation of textile dyes. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 56(1–2), 81–87.

31. Unkroth, A., Wagner, V. and Sauerbrey, R. (1997). Laser-assisted photochemical wastewater treatment. *Water Science and Technology*, 35(4), 181–188.

32. Slokar, Y. M. and Majcen, A. L. M. (1998). Methods of decoloration of textile wastewaters. *Dyes and Pigments*, 37(4), 335–356.

33. Naumczyk, J., Szpyrkowicz, L. and Zilio-Grandi, F. (1996). Electrochemical treatment of textile wastewater. *Water Science and Technology*, 34(11), 17–24.

34. Tünay, O., Kabdasli, I., Eremektar, G. and Orhon, D. (1996). Color removal from textile wastewaters. *Water Science and Technology*, 34(11), 9–16.

35. Karcher, S., Kornmüller, A. and Jekel, M. (1999). Removal of reactive dyes by sorption/complexation with cucurbituril. *Water Science and Technology*, 40(4–5), 425–433.

36. Qiu, H., Lv, L., Pan, B.C., Zhang, Q. J., Zhang, W. M. and Zhang, Q. X. (2009). Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University SCIENCE A*, 10(5), 716–724.

37. Machenbach, I. (1998). Membrane Technology for Dyehouse Effluent Treatment. *Membrane Technology*, 1998(96), 7–10.

38. Rozzi, A., Antonelli, M. and Arcari, M. (1999). Membrane treatment of secondary textile effluents for direct reuse. *Water Science and Technology*, 40(4–5), 409–416.

39. Doelman, P. (1995). *Microbiology of Soil and Sediments. Biogeodynamics of Pollutants in Soils and Sediments.* Springer Berlin Heidelberg, 31–52.

40. Chojnacka, K. (2010). Biosorption and bioaccumulation – the prospects for practical applications. *Environment International*, 36(3), 299–307.

41. Świątek, M. Z. and Krzywonos, M. (2014). Potentials of biosorption and bioaccumulation processes for heavy metal removal. *Polish Journal of Environmental Studies*, 23(2), 551–561.

42. Vijayaraghavan, K. and Yun, Y. S. (2008). Bacterial biosorbents and biosorption. *Biotechnology Advances*, 26(3), 266–291.

43. Akşit, F., Akgün, Y. ve Kiraz, N. (2006). Genel Mikrobiyoloji ve İmmünoloji (Sekizinci Baskı). Eskişehir/Türkiye: Anadolu Üniversitesi Açıköğretim Fakültesi Yayınları, 2–4.

44. Kesim, M. (Editör). (1995). Gıda Teknolojisi. Eskişehir: Anadolu Üniversitesi, 15,22.

45. Bailey, J. E. and Ollis, D. F. (1986). *Biochemical Engineering Fundamentals* (İkinci Baskı). New York: McGraw-Hill, 168.

46. Tunail, N. (2009). *Mikrobiyoloji*. Türkiye: Pelin Ofset Tipo Matbaacılık, 11.

47. Pelczar, M. J., Chan, E.C.S.,. (1981). *Elements of Microbiology.* United States: McGraw-Hill.

48. Türker, M. (2005). *Biyoreaksiyon mühendisliği biyolojik proseslerin kinetiği ve modellenmesi.* İstanbul: Su Vakfı Yayınları.

49. Serter, N. (Editör). (1995). *Genel Mikrobiyoloji ve İmmünoloji.* Eskişehir: Anadolu Üniversitesi, 10.

50. Güven, S. ve Demirel, N. N. (2007). *Genel Mikrobiyoloji ve Laboratuar Kılavuzu (İkinci Baskı)*. Çanakkale: Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, 182–186.

51. Temiz, A. (1994). *Genel Mikrobiyoloji Uygulama Teknikleri*. Ankara: Hatiboğlu Yayınevi, 185–202.

52. Bağcı, G. (2012). *Atık Sulardan Reactive Red 239'un Biyosorpsiyonunun Kinetik ve Termodinamiği*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 30, 53-56.

53. Kertmen, M. (2011). *Saccharomyces cerevisiae* ve *Aspergillus flavus*'un *biyosorbent olarak bazı tekstil boyar maddelerinin biyosorpsiyonunda kullanımı ve biyodegradasyonlarının araştırılması*, Doktora Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş, 17, 41.

54. Başer, İ. ve İnanıcı, Y. (1990). *Boyarmadde Kimyası.* Türkiye: Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi, 7,8, 47–52.

55. Hunger, K. (2003). *Industrial Dyes.*Germany: Wiley-VCH, 7-12, 13-17, 68-72, 595.

56. Tutak, M. (2006). *Reaktif tekstil boyalarında alternatif reaktif grupların denenmesi*, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 12, 32, 33.

57. Christie, R. M. (2001). *Colour Chemistry.* England: Royal Society of Chemistry, 191-198, 109-116, 135-147.

58. Mahmoud, M. S. (In Press). Decolorization of certain reactive dye from aqueous solution using Baker's Yeast (*Saccharomyces cerevisiae*) strain. Housing and Building National Research Center Journal, 1–11.

59. Hamutoğlu, R., Dinçsoy, A. B., Cansaran-Duman, D. ve Aras, S. (2012). Biyosorpsiyon, adsorpsiyon ve fitoremediasyon yöntemleri ve uygulamaları. *Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi*, 69(4), 235–253.

60. Kayacan, S. (2007). K*ömür ve koklarla sulu çözeltilerden boyar maddelerin uzaklaştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 24, 25.

61. Knaebel, K. S. (2004). *Adsorbent Selection*. Ohio: Adsorption Research Inc., 1-8.

62. Dada, A. O., Olalekan, A. P., Olatunya, A. M. and Dada, O. (2012). Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn^{2+} unto phosphoric acid modified rice husk. *Journal of Applied Chemistry*, 3(1), 2278–5736.

63. Weber, T. W. and Chakravorti, R. K. (1974). Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers. *AIChE Journal*, 20(2), 228–238.

64. Voudrias, E., Fytianos, F. and Bozani, E. (2002). Sorption description isotherms of dyes from aqueous solutions and waste waters with different sorbent materials. *Global NEST Journal*, 4(1), 75–83.

65. Aharoni, C. and Ungarish, M. (1977). Kinetics of activated chemisorption. Part 2.- Theoretical models. *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 73(0), 456–464.

66. Tempkin, M. I. and Pyzhev, V. (1940). Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 12, 327–356.

67. Aksu, Z. and Tezer, S. (2005). Biosorption of reactive dyes on the green alga *Chlorella vulgaris*. *Process Biochemistry*, 40(3–4), 1347–1361.

68. Pavan, F. A., Lima, E. C., Dias, S. L. P. and Mazzocato, A. C. (2008). Methylene blue biosorption from aqueous solutions by yellow passion fruit waste. *Journal of Hazardous Materials*, 150(3), 703–712.

69. Vijayaraghavan, K. and Yun, Y. S. (2008). Biosorption of C.I. Reactive Black 5 from aqueous solution using acid-treated biomass of brown seaweed *Laminaria sp*. *Dyes and Pigments*, 76(3), 726–732.

70. Wang, Y., Mu, Y., Zhao, Q. B. and Yu, H. Q. (2006). Isotherms, kinetics and thermodynamics of dye biosorption by anaerobic sludge. *Separation and Purification Technology*, 50(1), 1–7.

71. Gadd, G. M. (2009). Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 84(1), 13–28.

72. Guibal, E., Roulph, C. and Le Cloirec, P. (1992). Uranium biosorption by a filamentous fungus Mucor miehei pH effect on mechanisms and performances of uptake. *Water Research*, 26(8), 1139–1145.

73. Pujol, R. and Canler, J. P. (1992). Biosorption and dynamics of bacterial populations in activated ludge. *Water Research*, 26(2), 209–212.

74. Tsezos, M. and Deutschmann, A. A. (1992). The use of a mathematical model for the study of the important parameters in immobilized biomass biosorption. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 53(1), 1–12.

75. Veglio, F. and Beolchini, F. (1997). Removal of metals by biosorption: a review. *Hydrometallurgy*, 44(3), 301–316.

76. Kuyucak, N. and Volesky, B. (1988). Biosorbents for recovery of metals from industrial solutions. *Biotechnology Letters*, 10(2), 137–142.

77. Tsezos, M., Remoundaki, E. and Hatzikioseyian, A. (2006). Biosorption-Principles and applications for metal immobilization from waste-water streams. *Proceedings of EU-Asia Workshop on Clean Production and Nanotechnologies*. Seoul, 23–33.

78. Wang, J. and Chen, C. (2006). Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: A review. *Biotechnology Advances*, 24(5), 427–451.

79. De Rome, L. and Gadd, G. (1987). Copper adsorption by Rhizopus arrhizus, *Cladosporium resinae* and *Penicillium italicum*. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 26(1), 84–90.

80. Ahmad, A. L., Bhatia, S., Ibrahim, N. and Sumathi, S. (2005). Adsorption of residual oil from palm oil mill effluent using rubber powder. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 22, 371–379.

81. Benefield, L. D., Judkins, J. R. and Weand, B. L. (1982). *Process chemistry for water and wastewater treatment*. New Jersey: Englewood Cliffs, 433–435.

82. Horsfall, M. and Spiff, A. (2005). Effects of temperature on the sorption of Pb^{2+} and Cd^{2+} from aqueous solution by Caladium bicolor (Wild Cocoyam) biomass. *Electronic Journal of Biotechnology*, 8(2), 162–169.

83. Deng, L., Su, Y., Su, H., Wang, X. and Zhu, X. (2007). Sorption and desorption of lead (II) from wastewater by green algae *Cladophora fascicularis*. *Journal of Hazardous Materials*, 143(1–2), 220–225.

84. Mungasavalli, D. P., Viraraghavan, T. and Jin, Y. C. (2007). Biosorption of chromium from aqueous solutions by pretreated *Aspergillus niger*: Batch and column studies.

Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 301(1–3), 214–223.

85. Kuyucak, N. and Volesky, B. (1989). Accumulation of cobalt by marine alga. *Biotechnology and Bioengineering*, 33(7), 809–814.

86. Tsezos, M. (2001). Biosorption of metals. The experience accumulated and the outlook for technology development. *Hydrometallurgy*, 59(2–3), 241–243.

87. Tsezos, M., Georgousis, Z. and Remoudaki, E. (1997). Mechanism of aluminum interference on uranium biosorption by *Rhizopus arrhizus*. *Biotechnology and Bioengineering*, 55(1), 16–27.

88. Volesky, B. (1990). *Biosorption of Heavy Metals*, United States: CRC Press, 313–327.

89. Bennett, P. G., Ferguson, C. R. and Jeffers, T. H. (1991). Biosorption of metal contaminants from acidic mine waters. *Process Mineralogy XI. Characterization of Metallurgical and Recyclable Product*, 213–222.

90. Darnall, D. W., Greene, B., Hosea, H., McPherson, R. A. and Henzl, M. (1986). *Recovery of heavy metals by immobilized algae*. United States: CRC Press, 377.

91. İnternet: Jeffers, T. H., Ferguson, C. R. and Bennett, P. G. (Haziran, 1991). Biosorption of Metal Contaminants Using Immobilized Biomass-A Laboratory Study. U.S. Department Of The Interior, Vol. 9340. URL: http://infohouse.p2ric.org/ref/02/01750.pdf, Son Erişim Tarihi: 23.07.2015.

92. Tsezos, M., Baird, M. H. I. and Shemilt, L. W. (1987). The use of immobilised biomass to remove and recover radium from Elliot Lake uranium tailing streams. *Hydrometallurgy*, 17(3), 357–368.

93. Brierley, J. A. (1990). Production and application of a Bacillus-based product for use in metals biosorption, in biosorption of heavy metals. *Boca Raton.*, 305-311.

94. Volesky, B. (2001). Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. *Hydrometallurgy*, 59(2–3), 203–216.

95. Macaskie, L. E. and Dean, A. C. (1989). Microbial metabolism, desolubilization, and deposition of heavy metals: metal uptake by immobilized cells and application to the detoxification of liquid wastes. *Adv Biotechnol Processes*, 12,159–201.

96. Banga, J. R., Balsa, C. E., Moles, C. G. and Alonso, A. A. (2003). Improving food processing using modern optimization methods. *Trends in Food Science and Technology*, 14, 131–144.

97. Koç, B. ve Kaymak-Ertekin, F. (2010). Yanıt Yüzey Yöntemi ve gıda işleme uygulamaları. *Gıda*, 35(1), 63–70.

98. Eren, İ. (2004). *Patateslerin Osmotik Dehidrasyonunun "Response Surface" Metodu Kullanılarak Optimizasyonu*, Yüsek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, İzmir, 46–48.

99. Stat-Ease Incorporated. (2014). Design-Expert® Software Help Menu.

100. Acar, M. B. (2012). *Aktif karbon katkılı zirkonyum–silisyum karışık oksit jel kürecikleri ile stronsiyum adsorpsiyonunun Merkezi KompozitTasarım yöntemi kullanılarak incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 65–70.

101. Polat, G. (2006). *Hazır giyim işletmesinde yüksek verimlilik için varyans analizi ve barkod uygulaması*, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 102–107.

102. Kul, S. (2004). *Cevap Yüzeyi Yöntemleri*, Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Biyoistatistik Anabilim Dalı, Mersin, 11, 12.

103. Suteu, D., Blaga, A., Diaconu, M. and Malutan, T. (2013). Biosorption of reactive dye from aqueous media using *Saccharomyces cerevisiae* biomass. Equilibrium and kinetic study. *Central European Journal of Chemistry*, 11(12), 2048–2057.

104. Ghaedi, M., Hajati, S., Barazesh, B., Karimi, F. and Ghezelbash, G. (2013). *Saccharomyces cerevisiae* for the biosorption of basic dyes from binary component systems and the high order derivative spectrophotometric method for simultaneous analysis of Brilliant green and Methylene blue. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19(1), 227–233.

105. Farah, J. Y. and El-Gendy, N. S. (2013). Performance, kinetics and equilibrium in biosorption of anionic dye Acid Red 14 by the waste biomass of *Saccharomyces cerevisiae* as a low-cost biosorbent. *Turkish Journal of Engineering & Environmental Sciences*, 37(2), 146.

106. Wanyonyi, W. C., Onyari, J. M. and Shiundu, P. M. (2014). Adsorption of Congo Red Dye from aqueous solutions using roots of *Eichhornia Crassipes*: Kinetic and Equilibrium Studies. *Energy Procedia*, 50(0), 862–869.

107. Kabbout, R. and Taha, S. (2014). Biodecolorization of textile dye effluent by biosorption on fungal biomass materials. *Physics Procedia*, 55(0), 437–444.

108. Podstawczyk, D., Witek-Krowiak, A., Chojnacka, K. and Sadowski, Z. (2014). Biosorption of malachite green by eggshells: Mechanism identification and process optimization. *Bioresource Technology*, 160(0), 161–165.

109. Arı, A. G. and Çelik, S. (2013). Biosorption potential of Orange G dye by modified *Pyracantha coccinea*: Batch and dynamic flow system applications. Chemical Engineering Journal, 226(0), 263–270.

110. Tunalı, S., Özcan, A., Kaynak, Z., Özcan, A. S. and Akar, T. (2007). Utilization of the *Phaseolus vulgaris L.* waste biomass for decolorization of the textile dye Acid

Red 57: determination of equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters. *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 42(5), 591–600.

111. Akar, T., Arslan, S. and Akar, S. T. (2013). Utilization of *Thamnidium elegans* fungal culture in environmental cleanup: A reactive dye biosorption study. *Ecological Engineering*, 58(0), 363–370.

112. Kousha, M., Farhadian, O., Dorafshan, S., Soofiani, N. M. and Bhatnagar, A. (2013). Optimization of Malachite Green biosorption by green microalgae—*Scenedesmus quadricauda* and *Chlorella vulgaris*: Application of response surface methodology. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44(2), 291–294.

113. O'Mahony, T., Guibal, E. and Tobin, J. M. (2002). Reactive dye biosorption by *Rhizopus arrhizus* biomass. *Enzyme and Microbial Technology*, 31(4), 456–463.

114. Padmesh, T. V. N., Vijayaraghavan, K., Sekaran, G. and Velan, M. (2006). Biosorption of Acid Blue 15 using fresh water macroalga *Azolla filiculoides*: Batch and column studies. *Dyes and Pigments*, 71(2), 77–82
.
115. Kumar, K. V., Ramamurthi, V. and Sivanesan, S. (2006). Biosorption of malachite green, a cationic dye onto *Pithophora sp*., a fresh water algae. *Dyes and Pigments*, 69(1–2), 102–107.

116. Aksu, Z. and Çağatay, Ş. Ş. (2006). Investigation of biosorption of Gemazol Turquise Blue-G reactive dye by dried Rhizopus arrhizus in batch and continuous systems. *Separation and Purification Technology*, 48(1), 24–35.

117. Bayramoğlu, G., Çelik, G. and Arica, M. Y. (2006). Biosorption of Reactive Blue 4 dye by native and treated fungus *Phanerocheate chrysosporium*: Batch and continuous flow system studies. *Journal of Hazardous Materials*, 137(3), 1689–1697.

118. Kumari, K. and Abraham, T. E. (2007). Biosorption of anionic textile dyes by nonviable biomass of fungi and yeast. *Bioresource Technology*, 98(9), 1704–1710.

119. Farah, J. Y., El-Gendy, N. S. and Laila, A. F. (2007). Biosorption of Astrazone Blue basic dye from an aqueous solution using dried biomass of Baker's yeast. *Journal of Hazardous Materials*, 148(1–2), 402–408.

120. Bayramoğlu, G. and Arıca, M. Y. (2007). Biosorption of benzidine based textile dyes "Direct Blue 1 and Direct Red 128" using native and heat-treated biomass of *Trametes versicolor*. *Journal of Hazardous Materials*, 143(1–2), 135–143.

121. İşcen, C. F., Kıran, I. and İlhan, S. (2007). Biosorption of Reactive Black 5 dye by *Penicillium restrictum*: The kinetic study. *Journal of Hazardous Materials*, 143(1–2), 335–340.

122. Ponnusami, V., Krithika, V., Madhuram, R. And Srivastava, S. N. (2007). Biosorption of reactive dye using acid-treated rice husk: Factorial design analysis. *Journal of Hazardous Materials*, 142(1–2), 297–403.

123. Jadhav, J. P., Parshetti, G. K., Kalme, S. D. and Govindwar, S. P. (2007). Decolourization of azo dye methyl red by *Saccharomyces cerevisiae* MTCC 463. *Chemosphere*, 68(2), 394–400.

124. Patel, R. and Suresh, S. (2008). Kinetic and equilibrium studies on the biosorption of reactive black 5 dye by *Aspergillus foetidus*. *Bioresource Technology*, 99(1), 51–58.

125. Akar, T., Ozcan, A. S., Tunali, S. and Ozcan, A. (2008). Biosorption of a textile dye (Acid Blue 40) by cone biomass of *Thuja orientalis*: Estimation of equilibrium, thermodynamic and kinetic parameters. *Bioresource Technology*, 99(8), 3057–3065.

126. Aksu, Z. and Karabayır, G. (2008). Comparison of biosorption properties of different kinds of fungi for the removal of Gryfalan Black RL metal-complex dye. *Bioresource Technology*, 99(16), 7730–7741.

127. Akar, T., Tosun, I., Kaynak, Z., Özkara, E., Yeni, O., Şahin, E. N. and Akar, S. T. (2009). An attractive agro-industrial by-product in environmental cleanup: Dye biosorption potential of untreated olive pomace. *Journal of Hazardous Materials*, 166(2–3), 1217–1225.

128. Çolak, F., Atar, N. and Olgun, A. (2009). Biosorption of acidic dyes from aqueous solution by *Paenibacillus macerans*: Kinetic, thermodynamic and equilibrium studies. *Chemical Engineering Journal*, 150(1), 122–130.

129. Anjaneya, O., Santoshkumar, M., Anand, S. N. and Karegoudar, T. B. (2009). Biosorption of acid violet dye from aqueous solutions using native biomass of a new isolate of *Penicillium sp*. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 63(6), 782–787.

130. Sathian, S., Radha, G., Shanmugapriya, V., Rajasimman, M. and Karthikeyan, C. (2013). Optimization and kinetic studies on treatment of textile dye wastewater using *Pleurotus floridanus*. *Applied Water Science*, 3(1), 41–48.

131. Korhan, H., Halipçi, H. N., Kertmen, M. ve Dığrak, M. (2012). *Saccharomyces cerevisiae* biyokütlesi ile Remazol Navy Blue boyar maddesinin biyosorpsiyonu. *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Doğa Bilimleri Dergisi*, 15(3), 23–29.

132. Bireller, E. S., Aytar, P., Gedikli, S. and Çabuk, A. (2012). Removal of some reactive dyes by untreated and pretreated *Saccharomyces cerevisiae*, an alcohol fermentation waste. *Journal of Scientific and Industrial Research*, 71(9), 632–639.

133. Hamzeh, Y., Ashori, A., Azadeh, E. and Abdulkhani, A. (2012). Removal of Acid Orange 7 and Remazol Black 5 reactive dyes from aqueous solutions using a novel biosorbent. *Materials Science and Engineering: C*, 32(6), 1394–1400.

134. Kousha, M., Daneshvar, E., Dopeikar, H., Taghavi, D. and Bhatnagar, A. (2012). Box–Behnken design optimization of Acid Black 1 dye biosorption by different brown macroalgae. *Chemical Engineering Journal*, 179(0), 158–168.

135. Daneshvar, E., Kousha, M., Sohrabi, M. S., Khataee, A. and Converti, A. (2012). Biosorption of three acid dyes by the brown macroalga *Stoechospermum marginatum*: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal*, 195–196(0), 297–306.

136. Çelekli, A., Yavuzatmaca, M. ve Bozkurt, H. (2009). Reaktif sarı 81 boyasının sulu ortamdan *Spirogyra majuscula* ile uzaklaştırılması; kinetik ve denge modellemesi. *Biyoloji Bilimleri Araştırma Dergisi*, 2(2), 59–69.

137. Hii, S. L., Estrop, L. L. and Wong, C. L. (2011). Adsorption of reactive blue 4 onto the chemically modified red seaweed *Amphiroa foliacea*: Equilibrium, kinetics and modeling studies. *International Journal of the Physical Sciences*, 6(31), 7171–7182.

138. Tsezos, M. and Deutschmann, A. A. (1992). The use of a mathematical model for the study of the important parameters in immobilized biomass biosorption. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 53(1), 1–12.

139. Özer, A., Gürbüz, G., Çalimli, A. and Körbahti, B. K. (2009). Biosorption of copper(II) ions on *Enteromorpha prolifera*: Application of Response Surface Methodology (RSM). *Chemical Engineering Journal*, 146(3), 377–387.

140. Amini, M., Younesi, H. and Bahramifar, N. (2009). Biosorption of nickel(II) from aqueous solution by *Aspergillus niger*: Response surface methodology and isotherm study. *Chemosphere*, 75(11), 1483–1491.

141. Ghorbani, F., Younesi, H., Ghasempouri, S. M., Zinatizadeh, A. A., Amini, M. and Daneshi, A. (2008). Application of response surface methodology for optimization of cadmium biosorption in an aqueous solution by *Saccharomyces cerevisiae*. *Chemical Engineering Journal*, 145(2), 267–275.

142. 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(1–2), 102–107.

143. Khataee, A. R., Vafaei, F. and Jannatkhah, M. (2013). Biosorption of three textile dyes from contaminated water by filamentous green algal *Spirogyra sp.*: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 83(0), 33–40.

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

145. Daneshvar, E., Kousha, M., Jokar, M., Koutahzadeh, N. and Guibal, E. (2012). Acidic dye biosorption onto marine brown macroalgae: Isotherms, kinetic and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal*, 204–206(0), 225–234.

146. Arı, A. G. and Çelik, S. (2013). Biosorption potential of Orange G dye by modified Pyracantha coccinea: Batch and dynamic flow system applications. *Chemical Engineering Journal*, 226(0), 263–270.

147. Ahmad, M. A. and Rahman, N. K. (2011). Equilibrium, kinetics and thermodynamic of Remazol Brilliant Orange 3R dye adsorption on coffee husk-based activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, 170(1), 154–161.

148. Mitrogiannis, D., Markou, G., Çelekli, A. and Bozkurt, H. (2015). Biosorption of methylene blue onto *Arthrospira platensis* biomass: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(2), 670–680.

149. Deniz, F. and Saygideger, S. D. (2010). Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of Acid Orange 52 dye biosorption by *Paulownia tomentosa Steud*. leaf powder as a low-cost natural biosorbent. *Bioresource Technology*, 101(14), 5137–5143.

150. Caner, N., Kiran, I., İlhan, S. and İşcen, C. F. (2009). Isotherm and kinetic studies of Burazol Blue ED dye biosorption by dried anaerobic sludge. *Journal of Hazardous Materials*, 165(1–3), 279–284.

151. Belala, Z., Jeguirim, M., Belhachemi, M., Addoun, F. and Trouvé, G. (2011). Biosorption of basic dye from aqueous solutions by Date Stones and Palm-Trees Waste: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Desalination*, 271(1–3), 80–87.

152. Dursun, A. Y. (2006). A comparative study on determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of biosorption of copper(II) and lead(II) ions onto pretreated *Aspergillus niger*. *Biochemical Engineering Journal*, 28(2), 187–195.

153. Chowdhury, S., Chakraborty, S. and Saha, P. (2011). Biosorption of Basic Green 4 from aqueous solution by Ananas comosus (pineapple) leaf powder. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 84(2), 520–527.

154. Sağ, Y. and Kutsal, T. (2000). Determination of the biosorption activation energies of heavy metal ions on *Zoogloea ramigera* and *Rhizopus arrhizus*. *Process Biochemistry*, 35(8), 801–807.

155. Amini, M. and Younesi, H. (2009). Biosorption of Cd(II), Ni(II) and Pb(II) from aqueous solution by dried biomass of *Aspergillus niger*: Application of Response Surface Methodology to the optimization of process parameters. *CLEAN – Soil, Air, Water*, 37(10), 776–786.

156. Hasan, S. H., Srivastava, P. and Talat, M. (2009). Biosorption of Pb(II) from water using biomass of Aeromonas hydrophila: Central composite design for optimization of process variables. *Journal of Hazardous Materials*, 168(2–3), 1155–1162.

157. Stat-Ease Incorporated. (2013). *Design-Expert 9 User's Guide Multifactor RSM Tutorial*. Minneapolis: Stat-Ease Incorporated, 1–53.

158. Şahan., T. (2008). *Atık sularda bulunan bazı ağır metallerin biyosorpiyon ile uzaklaştırılması ve biyosorpsiyon koşullarının optimizasyonu*, Doktora Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Van, 53.

159. Ranjan, D., Srivastava, P., Talat, M. and Hasan, S.H. (2009). Biosorption of Cr (VI) from water using biomass of *Aeromonas hydrophila*: Central composite design for optimization of process variables. *Applied biochemistry and biotechnology*, 158(3), 524–539.

160. İlhami, İ. (2010). R*ing iplik makinesi için elektronik kontrollü şantuk sisteminin geliştirilmesi ve şantuklu iplik özelliklerinin incelenmesi*, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 190–192.

161. Kousha, M., Daneshvar, E., Sohrabi, M. S., Koutahzadeh, N. and Khataee, A. R. (2012). Optimization of C.I. Acid Black 1 biosorption by *Cystoseira indica* and *Gracilaria persica* biomasses from aqueous solutions. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 67(0), 56–63.

162. Samavati, V. and Adeli, M. (2014). Isolation and characterization of hydrophobic compounds from carbohydrate matrix of Pistacia atlantica. *Carbohydrate Polymers*, 101(0), 890–896.

163. Kmietowicz, Z. W. and Yannoulis, Y. (1988). Statistical tables for economic, business, and social studies (Second Edition). UK: Longman, 60.

EKLER

EK-1. Remazol Orange RR boyasının Dyestar satış kataloğunda yer alan özellikleri

Çizelge 1.1. Remazol Orange RR boyasının katalogta yer alan özellikleri

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

EK-2. Mikroorganizmanın çoğalması için hazırlanan agar ortamı

Şekil 2.1. Hazırlanan eğik agar ortamı

EK-3. Eğik agar ortamında üreyen *S. cerevisiae* mayası

Şekil 3.1. Eğik agar ortamında üreyen *S. cerevisiae* mayası

EK-4. *S. cerevisiae* için hazırlanan üreme ortamı

Şekil 4.1. Hazırlanan üreme ortamı

EK-5. Üreme ortamında çoğalan mayanın santrifüj edilmesi

Şekil 5.1. Santrifüj sonrası elde edilen *S. cerevisiae*

EK-6. *S. cerevisiae* eldesinde uygulanan süzme işlemi

Şekil 6.1. Sterilizasyondan çıkarılan çözeltiye uygulanan süzme işlemi

EK-7. Elde edilen ölü *S. cerevisiae*

Şekil 7.1. Biyosorpsiyon işlemlerinde kullanılmak üzere elde edilen ölü *S. cerevisiae*

EK-8. Remazol Orange RR dalga boyu taraması verileri

Çizelge 8.1. Remazol Orange RR için dalga boyu taraması verileri

Dalga Boyu (nm)	**Absorbans (A)**
300	0,45
330	0,3
360	0,15
390	0,27
420	0,3
450	0,32
480	0,56
492	0,6
520	0,49
540	0,34
560	0,29
580	0,07
600	0,07
620	0,06
640	0,06
660	0,06
680	0,06
700	0,06

EK-9. Remazol Orange RR için kalibrasyon doğrusunun çizilmesinde kullanılan veriler

Çizelge 9.1. Remazol Orange RR kalibrasyon doğrusu verileri

Derişim (ppm)	**Absorbans (A)**
0	0
5	0,141
10	0,253
15	0,392
20	0,523
25	0,654

EK-10. Remazol Orange RR boyasının *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyonunun denge süresi verileri

Çizelge 10.1. Remazol Orange RR boyasının *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyonunun denge süresi verileri

Süre (dk)	**Absorbans**	**Derişim(ppm)**
0	0,586	89,8
5	0,523	80,1
10	0,517	79,2
15	0,511	78,5
20	0,487	74,6
25	0,498	76,3
30	0,484	74,1
40	0,48	73,5
50	0,456	69,8
60	0,458	70,1
80	0,472	72,3
100	0,459	70,3
120	0,43	65,9
180	0,423	64,8
210	0,427	65,4

EK-11. Çeşitli pH değerlerinde Remazol Orange RR boyasının *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyonunun % giderim ve kapasite verileri

Çizelge 11.1. Çeşitli pH değerlerinde Remazol Orange RR boyasının *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyonunun % giderim ve kapasite verileri

pH	**t=0 için Derişim (ppm)**	**t=150 için Derişim (ppm)**	**% Giderim**	**Biyosorpsiyon Kapasitesi (mg/g)**
2	51,7	4,58	91,2	47,1
3	51,7	5,50	89,4	46,2
4	51,7	24,9	51,8	26,8
5	51,7	42,8	17,3	8,93

EK-12. Çeşitli başlangıç boya derişimlerinde Remazol Orange RR boyasının *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyonunun % giderim ve kapasite verileri

Çizelge 12.1. Çeşitli başlangıç boya derişimlerinde Remazol Orange RR boyasının *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyonunun % giderim ve kapasite verileri

Başlangıç Boya Derşimi (ppm)	**t=0 için Derişim (ppm)**	**t=150 dk için Derişim (ppm)**	**% Giderim**	**Biyosorpsiyon Kapasitesi (mg/g)**
50	68,1	13,4	80,3	54,7
150	160,4	82,1	48,8	78,3
200	203,1	113	44,4	90,1
300	281,5	135	52,0	146,5
400	358	257,3	28,1	100,7

EK-13. Çeşitli biyosorbent derişimlerinde Remazol Orange RR boyasının *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyonunun % giderim ve kapasite verileri

Çizelge 13.1. Çeşitli biyosorbent derişimlerinde Remazol Orange RR boyasının *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyonunun % giderim ve kapasite verileri

Biyosorbent Derişimi (g/L)	**% Giderim**	**Biyosorpsiyon Kapasitesi (mg/g)**
0,5	22,5	85,1
1	69,5	131,4
1,5	75,9	95,8
2	84,9	80,3

EK-14. Remazol Orange RR biyosorpsiyona ortam sıcaklığının etkisinin incelendiği veriler

Çizelge 14.1. Remazol Orange RR biyosorpsiyona ortam sıcaklığının etkisinin belirlenmesi

T°C	**% Boya Giderimi**	**Biyosorpsiyon Kapasitesi (mg/g)**
25	26,30	50,35
35	47,44	92,35
45	53,89	103,50
50	65,73	140,96

EK-15. Remazol Orange RR biyosorpsiyonu için Langmuir izotermi verileri

Çizelge 15.1. Remazol Orange RR biyosorpsiyonu için Langmuir izotermi verileri

	25^{0}C		**35^{0}C**		**45^{0}C**		**50^{0}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	17,69	0,71	6,92	0,17	7,54	0,18	9,54	0,27
100	43,65	0,93	21,92	0,24	20,19	0,23	24,81	0,38
200	141,08	2,80	102,31	1,11	88,58	0,86	73,50	0,52
300	214,15	2,54	156,92	1,06	149,23	1,04	131,38	0,71

EK-16. Remazol Orange RR'nin *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyonunda Langmuir model parametreleri

Çizelge 16.1. Remazol Orange RR'nin *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyonunda Langmuir model parametreleri

Sıcaklık (°C)	**b**	**q_s (mg/g)**	**R^2**
25	0,017	92,59	0,82
35	0,044	147,06	0,88
45	0,043	156,25	0,95
50	0,013	285,71	0,98

EK-17. Remazol Orange RR biyosorpsiyonu için Freundlich izotermi verileri

Çizelge 17.1. Remazol Orange RR biyosorpsiyonu için Freundlich izotermi verileri

25°C	**C_0 (ppm)**	**C_e (ppm)**	**q_e (mg/g)**	**lnC_e**	**ln q_e**	**$q_{e\ calc}$ (mg/g)**
	50	17,69	25,08	2,87	3,22	27,07
	100	43,65	46,73	3,78	3,84	39,09
	200	141,08	50,35	4,95	3,92	62,99
	300	214,15	84,31	5,37	4,43	74,65
35°C	**C_0 (ppm)**	**C_e (ppm)**	**q_e (mg/g)**	**lnC_e**	**ln q_e**	**$q_{e\ calc}$ (mg/g)**
	50	6,92	40,92	1,93	3,71	47,31
	100	21,93	91,96	3,08	4,52	69,52
	150	102,31	92,35	4,63	4,53	116,29
	200	156,92	147,58	5,06	4,99	134,16
45°C	**C_0 (ppm)**	**C_e (ppm)**	**q_e (mg/g)**	**lnC_e**	**ln q_e**	**$q_{e\ calc}$ (mg/g)**
	50	7,54	41,54	2,02	3,73	47,67
	100	20,19	86,42	3,01	4,46	68,19
	150	88,58	103,5	4,48	4,64	116,66
	200	149,23	143,96	5,01	4,97	140,99
50°C	**C_0 (ppm)**	**C_e (ppm)**	**q_e (mg/g)**	**lnC_e**	**ln q_e**	**$q_{e\ calc}$ (mg/g)**
	50	9,54	35,54	2,26	3,57	35,67
	100	24,81	64,85	3,21	4,17	65,89
	150	73,5	140,96	4,30	4,95	132,34
	200	131,38	184	4,88	5,21	192,15

EK-18. Remazol Orange RR biyosorpsiyonu için Freundlich model parametreleri

Çizelge 18.1. Remazol Orange RR biyosorpsiyonu için Freundlich model parametreleri

	A	**B**	**K_f**	**n**	**R^2**
25ºC	0,41	2,13	8,41	2,46	0,86
35ºC	0,33	3,21	24,79	2,99	0,81
45ºC	0,36	3,13	22,89	2,75	0,89
50ºC	0,64	2,13	8,39	1,56	0,99

EK-19. Remazol Orange RR biyosorpsiyonu için Temkin izotermi verileri

Çizelge 19.1. Remazol Orange RR biyosorpsiyonu için Temkin izotermi verileri

25°C	**C_0 (ppm)**	**C_e (ppm)**	**q_e (mg/g)**	**lnC_e**	**$q_{e\ calc}$ (mg/g)**
	50	17,69	25,08	2,87	25,19
	100	43,65	46,73	3,78	42,63
	200	141,08	50,35	4,95	65,29
	300	214,15	84,31	5,37	73,35
35°C	**C_0 (ppm)**	**C_e (ppm)**	**q_e (mg/g)**	**lnC_e**	**$q_{e\ calc}$ (mg/g)**
	50	6,92	40,92	1,93	46,49
	100	21,93	91,96	3,08	77,41
	150	102,31	92,35	4,63	118,73
	200	156,92	147,58	5,06	130,20
45°C	**C_0 (ppm)**	**C_e (ppm)**	**q_e (mg/g)**	**lnC_e**	**$q_{e\ calc}$ (mg/g)**
	50	7,54	41,54	2,02	46,19
	100	20,19	86,42	3,01	75,39
	150	88,58	103,5	4,48	119,2
	200	149,23	143,96	5,01	134,65
50°C	**C_0 (ppm)**	**C_e (ppm)**	**q_e (mg/g)**	**lnC_e**	**$q_{e\ calc}$ (mg/g)**
	50	9,54	35,54	2,26	25,18
	100	24,81	64,85	3,21	80,39
	150	73,5	140,96	4,30	143,12
	200	131,38	184	4,88	176,66

EK-20. Remazol Orange RR biyosorpsiyonu için Temkin model parametreleri

Çizelge 20.1. Remazol Orange RR biyosorpsiyonu için Temkin model parametreleri

	A	**B**	**A_T**	**ln A_T**	**b_T**	**R^2**
25ºC	19,31	-30,30	-1,57	0,21	10,76	0,80
35ºC	26,82	-5,41	-0,20	0,82	10,85	0,78
45ºC	29,63	-13,66	-0,46	0,63	12,63	0,91
50ºC	57,75	-105,07	-1,82	0,16	7,20	0,97

EK-21. Remazol Orange RR biyosorpsiyonu için birinci derecemsi kinetik model verileri

Çizelge 21.1. Remazol Orange RR biyosorpsiyonu için birinci derecemsi kinetik model verileri

	25°C		**35°C**		**45°C**		**50°C**	
Süre (dk)	**q_t (mg/g)**	**$\log(q_e-q_t)$**	**q_t (mg/g)**	**$\log(q_e-q_t)$**	**q_t (mg/g)**	**$\log(q_e-q_t)$**	**q_t (mg/g)**	**$\log(q_e-q_t)$**
0	0	1,67	0	1,96	0	1,94	0	1,81
10	15,96	1,49	50,62	1,62	49,69	1,57	22,6	1,63
20	23,27	1,37	54,27	1,58	57,77	1,47	30,5	1,54
30	24,42	1,35	59,46	1,51	61,62	1,39	34,3	1,48
40	28,19	1,27	65,81	1,42	67,77	1,27	40,1	1,39
50	32,31	1,16	71	1,32	70,27	1,21	40,1	1,39
60	34,23	1,10	70,62	1,33	72,19	1,15	49,9	1,17

EK-22. Birinci derecemsi kinetik model parametreleri

Çizelge 22.1. Birinci derecemsi kinetik model parametreleri

T°C	**$q_{e,den}$ (mg/g)**	**q_1 (mg/g)**	**k_1*10^3**	**R^2**
25	34,23	22,37	1,901	0,96
35	70,62	52,92	2,173	0,85
45	72,19	60,21	2,690	0,88
50	49,9	33,37	1,332	0,94

EK-23. Remazol Orange RR biyosorpsiyonu için ikinci derecemsi kinetik model verileri

Çizelge 23.1. Remazol Orange RR biyosorpsiyonu için ikinci derecemsi kinetik model verileri

	25°C		**35°C**		**45°C**		**50°C**	
Süre (dk)	**q_t (mg/g)**	**t/q_t**	**q_t (mg/g)**	**t/q_t**	**q_t (mg/g)**	**t/q_t**	**q_t (mg/g)**	**t/q_t**
0	0	0	0	#0	0	0	0	0
10	15,96	0,63	50,62	0,20	49,69	0,20	22,6	0,44
20	23,27	0,86	54,27	0,37	57,77	0,35	30,5	0,66
30	24,42	1,23	59,46	0,51	61,62	0,49	34,3	0,88
40	28,19	1,42	65,81	0,61	67,77	0,59	40,1	1,00
50	32,31	1,55	71	0,70	70,27	0,71	40,1	1,25
60	34,23	1,75	70,62	0,85	72,19	0,83	49,9	1,20

EK-24. İkinci derecemsi kinetik model parametreleri

Çizelge 24.1. İkinci derecemsi kinetik model parametreleri

T°C	**$q_{e,den}$ (mg/g)**	**q_2 (mg/g)**	**k_2*10^3**	**R^2**
25	34,23	31,83	3,54	0,94
35	70,62	68,93	3,69	0,99
45	72,19	70,27	3,85	0,99
50	49,9	43,90	2,25	0,93

EK-25. Remazol Orange RR biyosorpsiyonu için partikül içi difüzyon modeli verileri

Çizelge 25.1. Remazol Orange RR biyosorpsiyonu için partikül içi difüzyon modeli verileri

	25ºC		**35ºC**		**45ºC**		**50ºC**	
Süre (dk)	**q_t (mg/g)**	**$t^{0,5}$**	**q_t (mg/g)**	**$t^{0,5}$**	**q_t (mg/g)**	**$t^{0,5}$**	**q_t (mg/g)**	**$t^{0,5}$**
0	0	0	0	0	0	0	0	0
10	15,96	3,16	50,62	3,16	49,69	3,16	22,6	3,16
20	23,27	4,47	54,27	4,47	57,77	4,47	30,5	4,47
30	24,42	5,48	59,46	5,48	61,62	5,48	34,3	5,48
40	28,19	6,33	65,81	6,33	67,77	6,33	40,1	6,33
50	32,31	7,07	71	7,07	70,27	7,07	40,1	7,07
60	34,23	7,75	70,62	7,75	72,19	7,75	49,9	7,75

EK-26. Partikül içi difüzyon kinetik modeli parametreleri

Çizelge 26.1. Partikül içi difüzyon kinetik modeli parametreleri

T°C	**R^2**	**k_i**
25	0,99	4,37
35	0,91	8,84
45	0,91	9,00
50	0,98	6,02

EK-27. Remazol Orange RR biyosorpsiyonu için sıvı film difüzyon modeli verileri

Çizelge 27.1. Remazol Orange RR biyosorpsiyonu için sıvı film difüzyon modeli verileri

	25°C	**35°C**	**45°C**	**50°C**
Süre (dk)	**$\ln(1-q_t/q_e)$**	**$\ln(1-q_t/q_e)$**	**$\ln(1-q_t/q_e)$**	**$\ln(1-q_t/q_e)$**
0	0	0	0	0
10	-0,42	-0,80	-0,86	-0,43
20	-0,69	-0,90	-1,10	-0,64
30	-0,74	-1,04	-1,25	-0,75
40	-0,93	-1,26	-1,53	-0,97
50	-1,18	-1,48	-1,68	-0,97
60	-1,32	-1,46	-1,81	-1,47

EK-28. Sıvı film difüzyon kinetik modeli parametreleri

Çizelge 28.1. Sıvı film difüzyon kinetik modeli parametreleri

T°C	**R^2**	**R^1 (dak^{-1})**
25	0,96	0,020
35	0,85	0,022
45	0,88	0,027
50	0,94	0,021

EK-29. Remazol Orange RR biyosorpsiyonu için termodinamik parametrelerin hesaplandığı veriler

Çizelge 29.1. Remazol Orange RR biyosorpsiyonu için termodinamik parametrelerin hesaplandığı veriler

	b	**lnb**	**lnk_2**	**$1/T*10^3$**
25°C	0,0173	-4,053	-5,64	0,00335
35°C	0,0435	-3,134	-5,60	0,00324
45°C	0,0429	-3,150	-5,56	0,00314

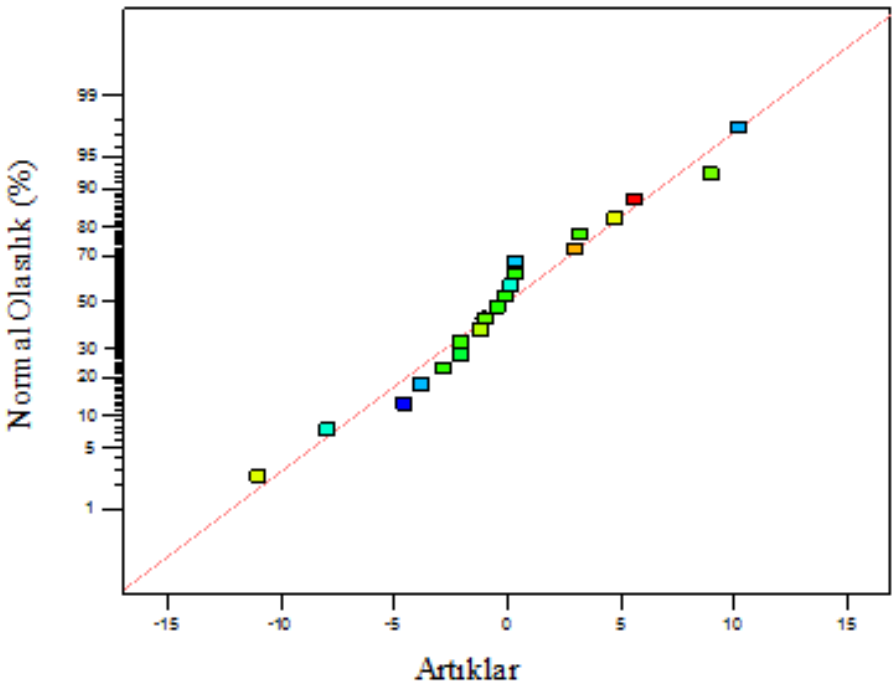
EK-30. F Dağılım Tablosu (α=0,05)

Çizelge 30.1. F Dağılım Tablosu [163]

F TABLOSU (α= 0.05)

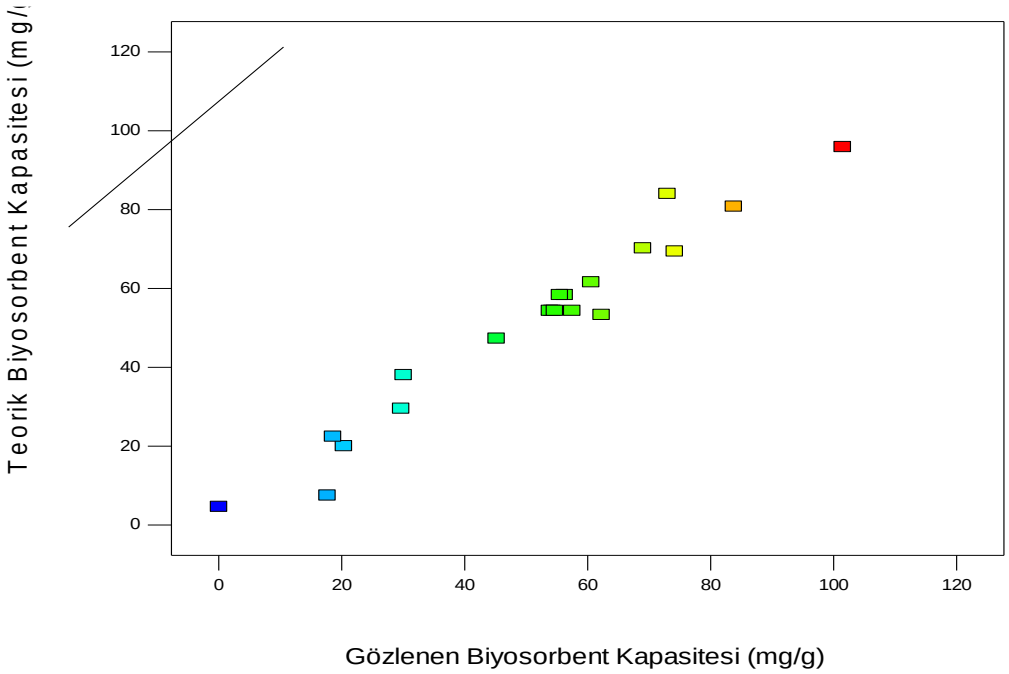
v_2 (Payda serbestlik derecesi)	v_1 (Pay serbestlik derecesi)																			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	18	20	25	30	40	60	100	200
1	161.45	199.50	215.71	224.58	230.16	233.99	236.77	238.88	240.54	241.88	243.91	245.95	247.32	248.01	249.26	250.10	251.14	252.20	253.04	254.68
2	18.51	19.00	19.16	19.25	19.30	19.33	19.35	19.37	19.38	19.40	19.41	19.43	19.44	19.45	19.46	19.46	19.47	19.48	19.49	19.49
3	10.13	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.85	8.81	8.79	8.74	8.70	8.67	8.66	8.63	8.62	8.59	8.57	8.55	8.54
4	7.71	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00	5.96	5.91	5.86	5.82	5.80	5.77	5.75	5.72	5.69	5.66	5.65
5	6.61	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.77	4.74	4.68	4.62	4.58	4.56	4.52	4.50	4.46	4.43	4.41	4.39
6	5.99	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10	4.06	4.00	3.94	3.90	3.87	3.83	3.81	3.77	3.74	3.71	3.69
7	5.59	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68	3.64	3.57	3.51	3.47	3.44	3.40	3.38	3.34	3.30	3.27	3.25
8	5.32	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39	3.35	3.28	3.22	3.17	3.15	3.11	3.08	3.04	3.01	2.97	2.95
9	5.12	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18	3.14	3.07	3.01	2.96	2.94	2.89	2.86	2.83	2.79	2.76	2.73
10	4.96	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	3.02	2.98	2.91	2.85	2.80	2.77	2.73	2.70	2.66	2.62	2.59	2.56
11	4.84	3.98	3.59	3.36	3.20	3.09	3.01	2.95	2.90	2.85	2.79	2.72	2.67	2.65	2.60	2.57	2.53	2.49	2.46	2.43
12	4.75	3.89	3.49	3.26	3.11	3.00	2.91	2.85	2.80	2.75	2.69	2.62	2.57	2.54	2.50	2.47	2.43	2.38	2.35	2.32
13	4.67	3.81	3.41	3.18	3.03	2.92	2.83	2.77	2.71	2.67	2.60	2.53	2.48	2.46	2.41	2.38	2.34	2.30	2.26	2.23
14	4.60	3.74	3.34	3.11	2.96	2.85	2.76	2.70	2.65	2.60	2.53	2.46	2.41	2.39	2.34	2.31	2.27	2.22	2.19	2.16
15	4.54	3.68	3.29	3.06	2.90	2.79	2.71	2.64	2.59	2.54	2.48	2.40	2.35	2.33	2.28	2.25	2.20	2.16	2.12	2.10
16	4.49	3.63	3.24	3.01	2.85	2.74	2.66	2.59	2.54	2.49	2.42	2.35	2.30	2.28	2.23	2.19	2.15	2.11	2.07	2.04
17	4.45	3.59	3.20	2.96	2.81	2.70	2.61	2.55	2.49	2.45	2.38	2.31	2.26	2.23	2.18	2.15	2.10	2.06	2.02	1.99
18	4.41	3.55	3.16	2.93	2.77	2.66	2.58	2.51	2.46	2.41	2.34	2.27	2.22	2.19	2.14	2.11	2.06	2.02	1.98	1.95
19	4.38	3.52	3.13	2.90	2.74	2.63	2.54	2.48	2.42	2.38	2.31	2.23	2.18	2.16	2.11	2.07	2.03	1.98	1.94	1.91
20	4.35	3.49	3.10	2.87	2.71	2.60	2.51	2.45	2.39	2.35	2.28	2.20	2.15	2.12	2.07	2.04	1.99	1.95	1.91	1.88
21	4.32	3.47	3.07	2.84	2.68	2.57	2.49	2.42	2.37	2.32	2.25	2.18	2.12	2.10	2.05	2.01	1.96	1.92	1.88	1.84
22	4.30	3.44	3.05	2.82	2.66	2.55	2.46	2.40	2.34	2.30	2.23	2.15	2.10	2.07	2.02	1.98	1.94	1.89	1.85	1.82
23	4.28	3.42	3.03	2.80	2.64	2.53	2.44	2.37	2.32	2.27	2.20	2.13	2.08	2.05	2.00	1.96	1.91	1.86	1.82	1.79
24	4.26	3.40	3.01	2.78	2.62	2.51	2.42	2.36	2.30	2.25	2.18	2.11	2.05	2.03	1.98	1.94	1.89	1.84	1.80	1.77
25	4.24	3.39	2.99	2.76	2.60	2.49	2.40	2.34	2.28	2.24	2.16	2.09	2.04	2.01	1.96	1.92	1.87	1.82	1.78	1.75
26	4.23	3.37	2.98	2.74	2.59	2.47	2.39	2.32	2.27	2.22	2.15	2.07	2.02	1.99	1.94	1.90	1.85	1.80	1.76	1.73
27	4.21	3.35	2.96	2.73	2.57	2.46	2.37	2.31	2.25	2.20	2.13	2.06	2.00	1.97	1.92	1.88	1.84	1.79	1.74	1.71
28	4.20	3.34	2.95	2.71	2.56	2.45	2.36	2.29	2.24	2.19	2.12	2.04	1.99	1.96	1.91	1.87	1.82	1.77	1.73	1.69
29	4.18	3.33	2.93	2.70	2.55	2.43	2.35	2.28	2.22	2.18	2.10	2.03	1.97	1.94	1.89	1.85	1.81	1.75	1.71	1.67
30	4.17	3.32	2.92	2.69	2.53	2.42	2.33	2.27	2.21	2.16	2.09	2.01	1.96	1.93	1.88	1.84	1.79	1.74	1.70	1.66
40	4.08	3.23	2.84	2.61	2.45	2.34	2.25	2.18	2.12	2.08	2.00	1.92	1.87	1.84	1.78	1.74	1.69	1.64	1.59	1.55
50	4.03	3.18	2.79	2.56	2.40	2.29	2.20	2.13	2.07	2.03	1.95	1.87	1.81	1.78	1.73	1.69	1.63	1.58	1.52	1.48
60	4.00	3.15	2.76	2.53	2.37	2.25	2.17	2.10	2.04	1.99	1.92	1.84	1.78	1.75	1.69	1.65	1.59	1.53	1.48	1.44
70	3.98	3.13	2.74	2.50	2.35	2.23	2.14	2.07	2.02	1.97	1.89	1.81	1.75	1.72	1.66	1.62	1.57	1.50	1.45	1.40
80	3.96	3.11	2.72	2.49	2.33	2.21	2.13	2.06	2.00	1.95	1.88	1.79	1.73	1.70	1.64	1.60	1.54	1.48	1.43	1.38
90	3.95	3.10	2.71	2.47	2.32	2.20	2.11	2.04	1.99	1.94	1.86	1.78	1.72	1.69	1.63	1.59	1.53	1.46	1.41	1.36
100	3.94	3.09	2.70	2.46	2.31	2.19	2.10	2.03	1.97	1.93	1.85	1.77	1.71	1.68	1.62	1.57	1.52	1.45	1.39	1.34
200	3.89	3.04	2.65	2.42	2.26	2.14	2.06	1.98	1.93	1.88	1.80	1.72	1.66	1.62	1.56	1.52	1.46	1.39	1.32	1.26

EK-31. Biyosorbent kapasitesi için artık değer normal olasılık grafiği



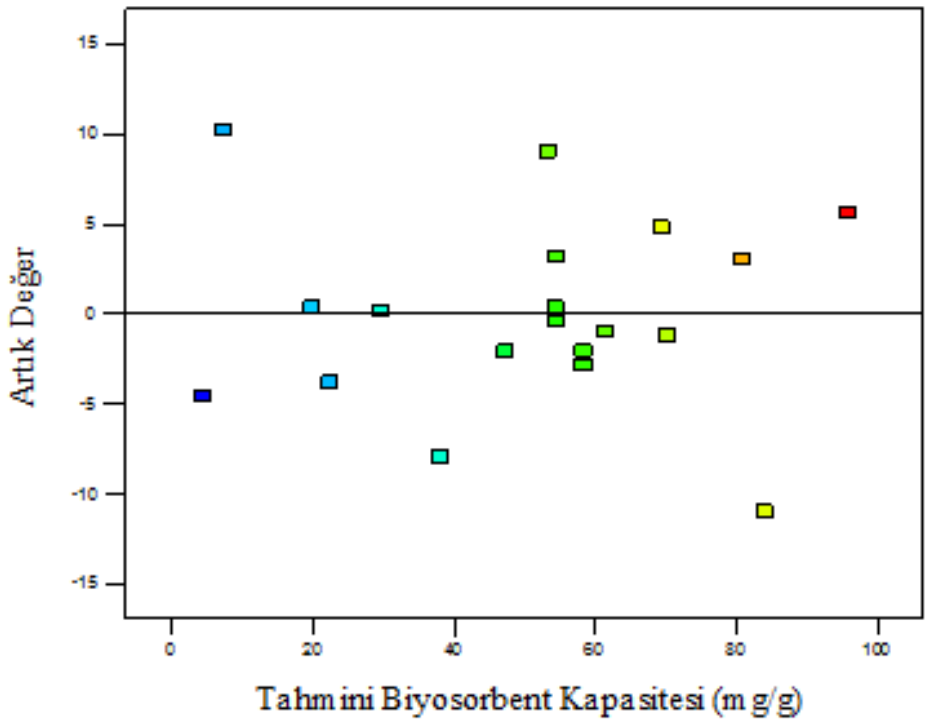
Şekil 31.1. Biyosorbent kapasitesi için artık değer normal olasılık grafiği

EK–32. Biyosorbent kapasitesi için teorik olarak hesaplanan değerlere karşı gözlenen değerlerin dağılımı grafiği



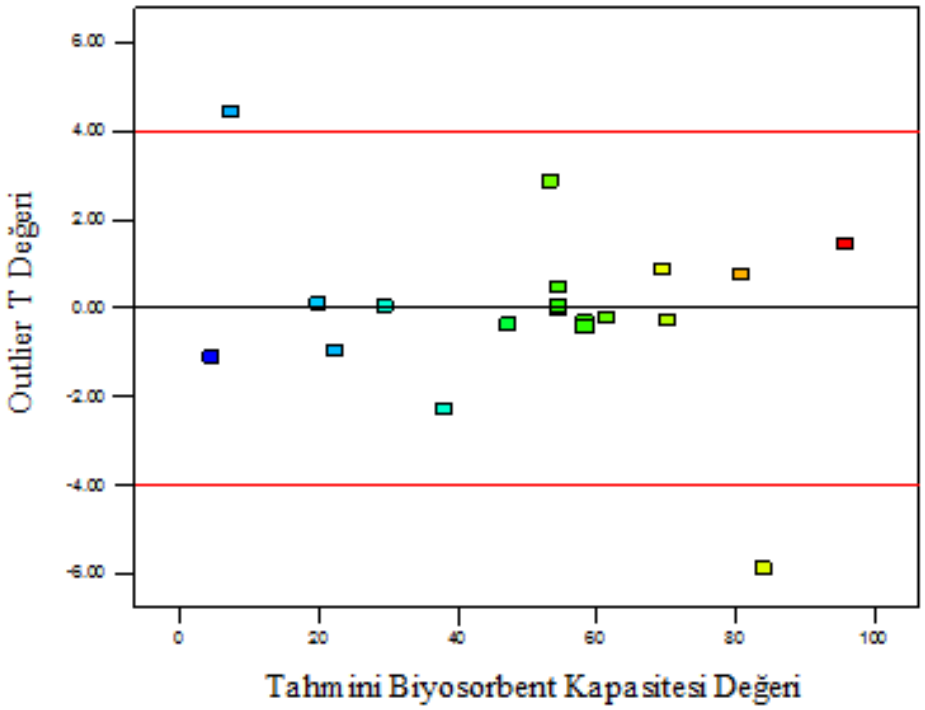
Şekil 32.1. Biyosorbent kapasitesi için teorik olarak hesaplanan değerlere karşı gözlenen değerlerin dağılımı

EK–33. Artık değerlere karşı tahmini biyosorbent kapasitesi değerlerinin dağılımı grafiği



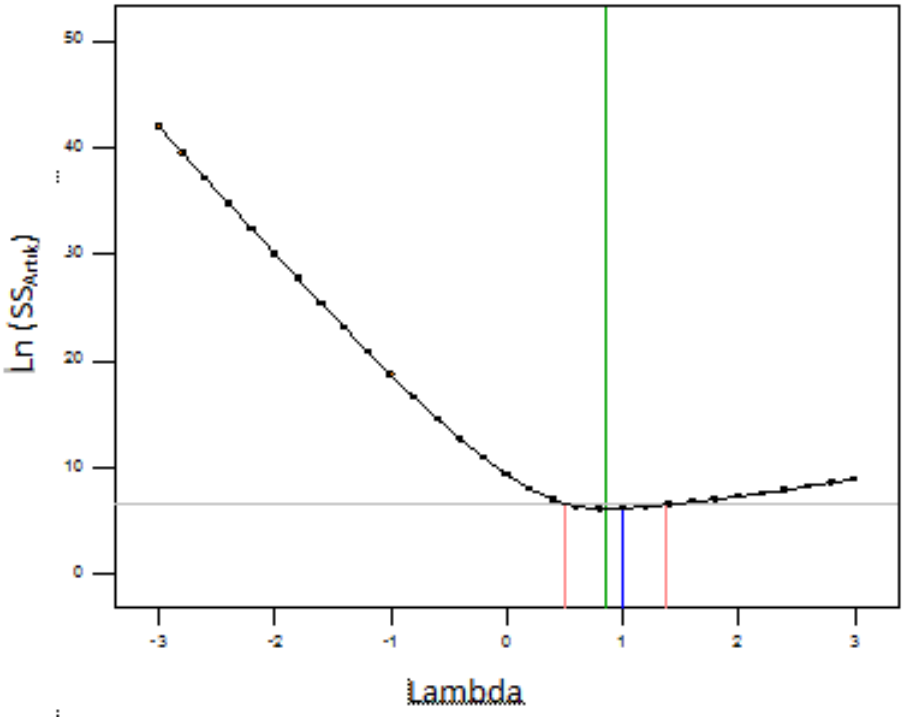
Şekil 33.1. Artık değerlere karşı tahmini biyosorbent kapasitesi değerlerinin dağılımı

EK–34. Outlier T değerlerine karşı tahmini biyosorbent kapasitesi değerlerinin dağılımı grafiği



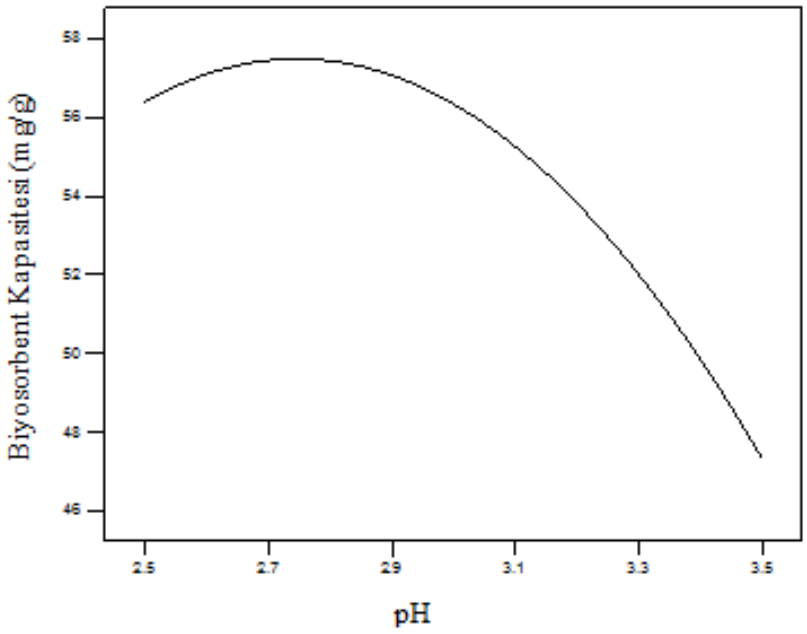
Şekil 34.1. Outlier T değerlerine karşı tahmini biyosorbent kapasitesi değerlerinin dağılımı

EK–35. Remazol Orange RR biyosorpsiyonu işleminde biyosorbent kapasitesi için Box-Cox grafiği

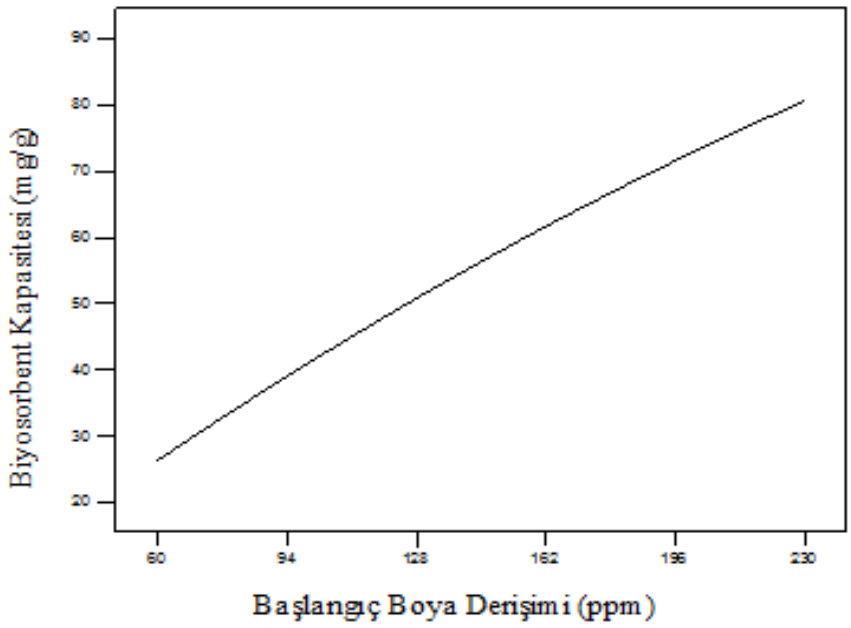


Şekil 35.1. Remazol Orange RR biyosorpsiyonu işleminde biyosorbent kapasitesi için Box-Cox grafiği

EK–36. Üç faktörlü MKT modelinde biyosorbent kapasitesi üzerinde doğrusal etkisi bulunan parametrelerin tek faktör grafikleri

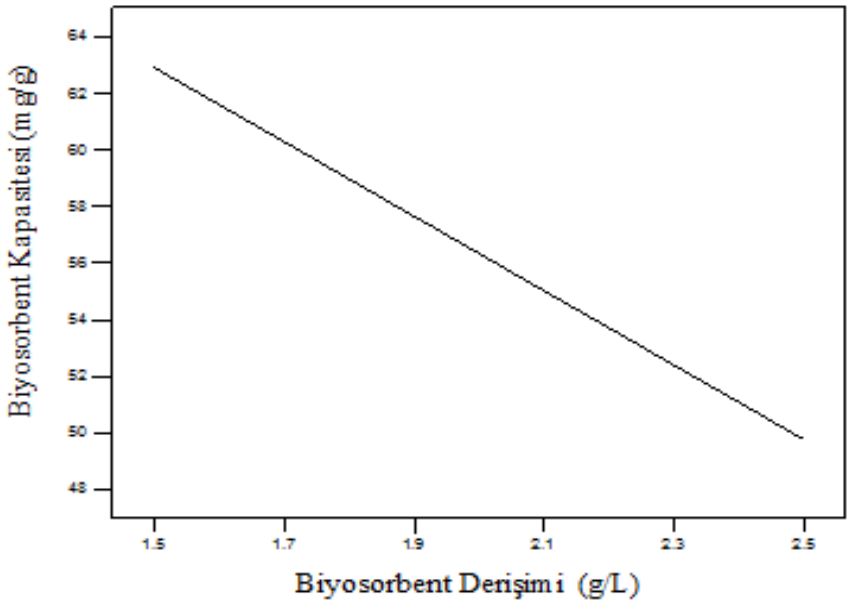


Şekil 36.1. Üç faktörlü MKT modelinde biyosorbent kapasitesi üzerinde doğrusal etkisi bulunan pH parametresinin tek faktör grafiği



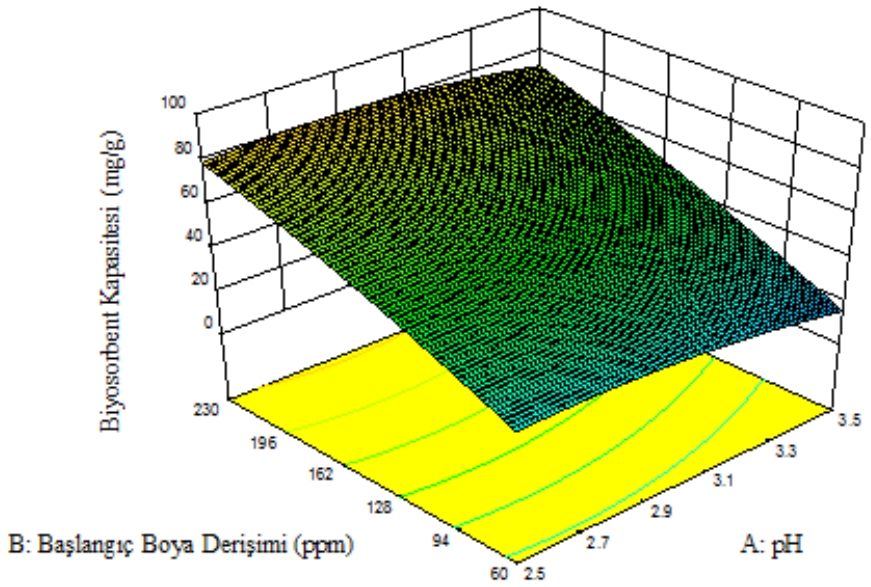
Şekil 36.2. Üç faktörlü MKT modelinde biyosorbent kapasitesi üzerinde doğrusal etkisi bulunan başlangıç boya derişimi parametresinin tek faktör grafiği

EK–36 (devam) Üç faktörlü MKT modelinde biyosorbent kapasitesi üzerinde doğrusal etkisi bulunan parametrelerin tek faktör grafikleri

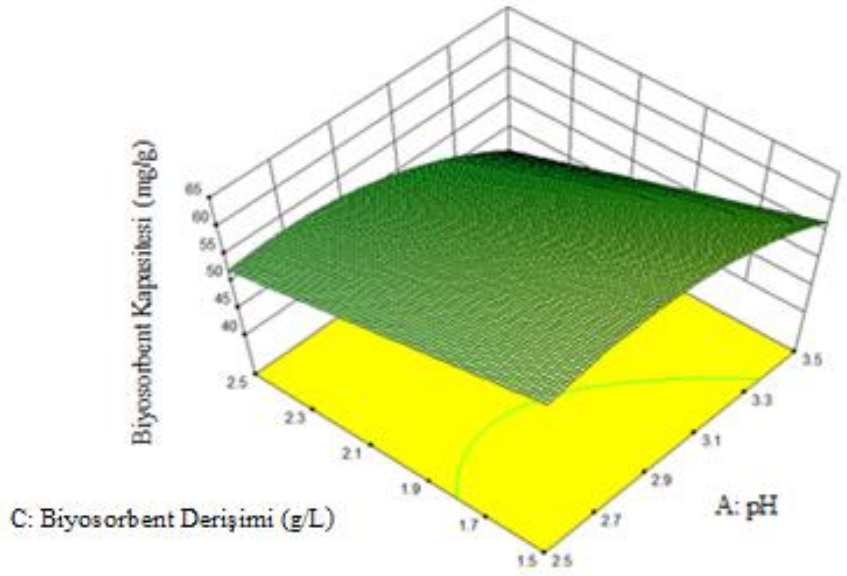


Şekil 36.3. Üç faktörlü MKT modelinde biyosorbent kapasitesi üzerinde doğrusal etkisi bulunan biyosorbent derişimi parametresinin tek faktör grafiği

EK–37. Biyosorbent kapasitesi için üç boyutlu cevap yüzey grafikleri

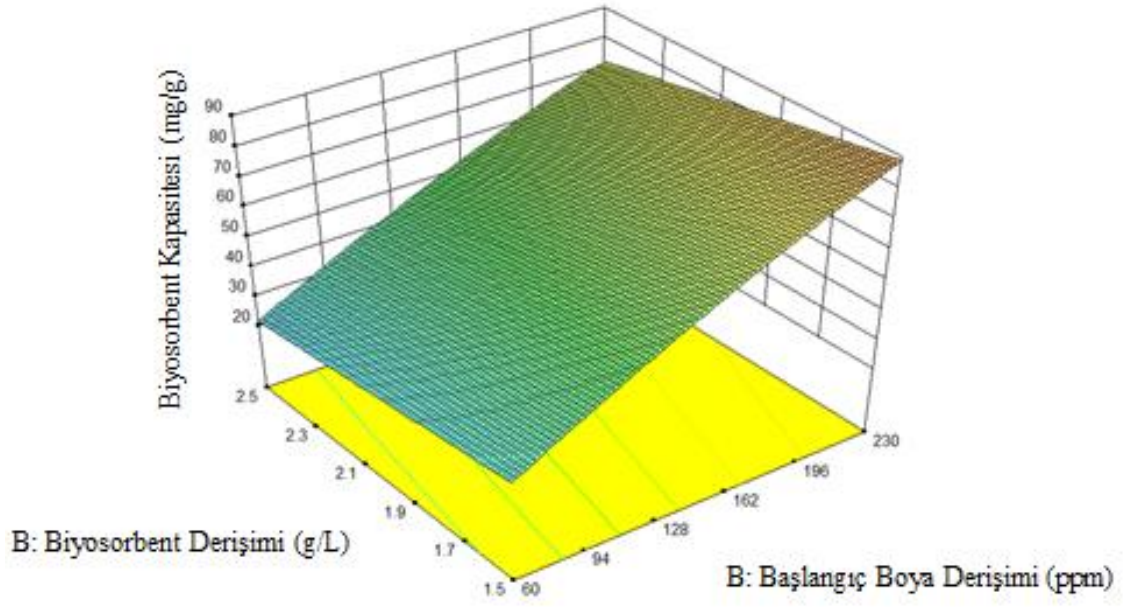


Şekil 37.1. pH ve başlangıç boya derişiminin biyosorbent kapasitesine etkisini gösteren üç boyutlu grafik



Şekil 37.2. pH ve biyosorbent derişiminin biyosorbent kapasitesine etkisini gösteren üç boyutlu grafik

EK–37 (devam) Biyosorbent kapasitesi için üç boyutlu cevap yüzey grafikleri



Şekil 37.3. Biyosorbent derişimi ve başlangıç boya derişiminin biyosorbent kapasitesine etkisini gösteren üç boyutlu grafik

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ULAŞ, Berdan
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 17.09.1988, Diyarbakır
Medeni hali : Bekar
Telefon : 0 (507) 7880597
E-Posta : berdanulas2@gmail.com

Eğitim

Derece	Okul/Program	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	Gazi Üniversitesi/Kimya Mühendisliği ABD	2015
Lisans	Gazi Üniversitesi/Kimya Mühendisliği	2012
Lise	Çankaya Anadolu Lisesi	2006

İş Deneyimi

Yıl	Çalıştığı Yer	Görev
2014–2015	Önder OSGB	İş Güvenliği Uzmanı

Yabancı Dil

İngilizce

GAZİ GELECEKTİR...