

**ATIK SULARDAN REACTIVE RED 239’UN
BİYORSORPSİYONUNUN KİNETİK VE TERMODİNAMİĞİ**

Gökben BAĞCI

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**EYLÜL 2012
ANKARA**

Gökben BAĞCI tarafından hazırlanan “ATIK SULARDAN REACTIVE RED 239’UN BİYOSORPSİYONUNUN KİNETİK VE TERMODİNAMİĞİ ” adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Mübeccel ERGUN

Tez Danışmanı, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

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

Prof. Dr. Nursel DİLSİZ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Prof. Dr. Mübeccel ERGUN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Prof. Dr. Gülay ÖZKAN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara Üniversitesi

Tarih: 17/09/2012

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

Prof. Dr. Şeref SAĞIROĞLU

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

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

Gökben BAĞCI

ATIK SULARDAN REACTIVE RED 239'UN BİYOSORPSİYONUNUN KİNETİK VE TERMODİNAMİĞİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Gökben BAĞCI

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Eylül 2012

ÖZET

Yapılan bu çalışmada, ölü *Saccharomyces cerevisiae* mayası ile Reactive Red 239 biyosorpsiyonu ortam koşullarına bağlı olarak incelenmiştir. Reactive Red 239 için, belirlenen en uygun ortam koşulları pH 2, 200 ppm başlangıç Reactive Red 239 çözeltisi derişimi ve 2 g/L biyokütle derişimi şeklindedir. En uygun sıcaklık 40°C bulunmuştur fakat ticari nedenlerden ötürü 25°C olarak seçilmiştir. Bu koşullarda, biyokütlenin giderim etkinliği % 62,8 ve biyosorpsiyon kapasitesi 64,8 mg/g'dır. Biyokütlenin etanol, metanol ve ısı ile işlem görmesi, Reactive Red 239 biyosorpsiyon kapasitesini arttırırken; ısı ile işlem görmesi, biyosorpsiyon kapasitesini azaltmıştır. Etanol ile muamele 25 °C sıcaklıkta *S. cerevisiae*'nın biyosorpsiyon kapasitesini 64,8 mg/g'dan 90,48 mg/g'a yükseltmiştir. *S. cerevisiae* mayasının üreme eğrisinin durağan fazından alınan biyokütle, logaritmik fazından alınan biyokütleyle göre daha yüksek biyosorpsiyon kapasitesi göstermiştir. Reactive Red 239 yüklenmiş biyokütleden boya iyonlarının desorpsiyonu için yapılan çalışmalarda boyanın biyokütleden uzaklaştırılmasının güç olduğu görülmüş, desorpsiyon verimi düşük bulunmuştur. Tekstil endüstrisi atık sularının içerisinde bulunması muhtemel

olan tuzun Reactive Red 239'un biyosorpsiyonunu olumlu etkilediği görülmüştür.

Reactive Red 239'un *Saccharomyces cerevisiae* ile biyosorpsiyonu Langmuir modeli, biyosorpsiyon kinetiği ise birinci derecemsi hız modeli ile çok iyi açıklanmıştır. Aktivasyon enerjisi ise, $1,31 \text{ kcal.mol}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Reactive Red 239 için biyosorpsiyon ısı, $8,89 \text{ kcal.mol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan adsorpsiyon ısı, biyosorpsiyon prosesinin hem kimyasal hem de fiziksel adsorpsiyonu içerdiğini ve endotermik olduğunu göstermektedir.

Bilim Kodu : 912.1.023

Anahtar Kelimeler : Biyosorpsiyon, *Saccharomyces cerevisiae*, Reactive Red 239, reaktif boyar madde, denge modelleri

Sayfa Adedi : 129

Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Mübeccel ERGUN

**KINETICS AND THERMODYNAMICS OF REACTIVE RED 239
BIOSORPTION FROM WASTE WATER**

(M.Sc. Thesis)

Gökben BAĞCI

**GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

September 2012

ABSTRACT

Biosorption of Reactive Red 239 dye by the yeast *Saccharomyces cerevisiae* has been investigated as a function of medium conditions. For Reactive Red 239, optimum medium conditions were determined as pH 2, 25 °C temperature, 200 ppm initial Reactive Red 239 concentration and 2 g/L biomass concentration. The most efficient temperature was determined as 40⁰C but because of the commercial reasons 25⁰C was selected. At these conditions, the removal of Reactive Red 239 is % 62,8 and Reactive Red 239 uptake was 64,8 mg/g. Ethanol, methanol and heat treatment enhanced the Reactive Red 239 biosorption capacity. The cells at lag phase of growth curve of *Saccharomyces cerevisiae* have a higher biosorptive capacity for dye ions than that of stationary phase. The early stages of the logarithmic phase of yeast is provided with a higher dye removal. It is seen that dye removal from biosorbent is difficult and efficiency of desorption of dye ions from Reactive Red 239 loaded biosorbent is low. The salt, which is probably found in textile industry waste water, has positive effects on biosorption of Reactive Red 239.

Biosorption of Reactive Red 239 dye by *Saccharomyces cerevisiae* was explained well with Langmuir model and biosorption kinetics of these dye ions follows

pseudo-first order rate model. Activation energies for dye ions were determined as 1,31 kcal.mol⁻¹. Biosorption heat for Reactive Red 239 ions were calculated as, 8,89 kcal.mol⁻¹ which indicates that biosorption is endothermic and chemical adsorption and also physical adsorption occurs.

Science Code : 912.1.023

Key Words : Biosorption, *Saccharomyces cerevisiae*, , Reactive Red 239, reactive dye, equilibrium models

Page Number : 129

Adviser : Prof. Dr. Mübeccel ERGUN

TEŞEKKÜR

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

Her türlü sorunumda yüzünde gülümsemesiyle yardımına koşan Yrd. Doç. Ayşe TOSUN'a teşekkür ederim.

Hayatım boyunca her zaman desteklerini hissettiğim, eğitimi hayattaki en büyük kazanç olarak gören, sabır ve ilgilerini esirgemeyen, destekleriyle hep yanımda olan annem Kezban BAĞCI'ya, babam Ahmet BAĞCI'ya, her zor anımda yanımda olan canım ablalarım Pelin BAĞCI ve Nurgül BAĞCI KURT'a sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xiv
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xv
RESİMLERİN LİSTESİ	xvii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xviii
1. GİRİŞ	1
2. TEMEL BİLGİLER	4
2.1. Su Ve Su Kirliliği	4
2.2. Atık Sular	6
2.2.1. Atık suların arıtım yöntemleri.....	7
2.2.2. Tekstil endüstrisi atık suları	7
2.3. Boyar Maddeler.....	14
2.3.1. Tekstil boyar maddeleri.....	14
2.3.2. Boyar maddelerin sınıflandırılması.....	15
2.3.3. Reaktif boyar maddeler	16
2.4. Adsorpsiyon.....	19
2.4.1. Adsorpsiyon çeşitleri.....	20
2.4.2. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler	20
2.4.3. Adsorbentler	22

Sayfa

2.5. Biyosorpsiyon.....	22
2.5.1. Biyosorpsiyonun avantajları.....	24
2.5.2. Biyosorpsiyon mekanizmaları.....	25
2.5.3. Biyosorbentler	26
2.6. Boyar Maddelerin Biyosorpsiyonunda Kullanılan Mikroorganizmalar.....	28
2.6.1.Mantarlar (Fungus).....	29
2.6.2. Mayalar	29
2.6.3. <i>Saccharomyces cerevisiae</i>	30
2.6.4. Mikroorganizmaların yaşam evreleri	31
2.7. Deney Sisteminin Matematiksel Tanımlaması.....	35
2.7.1. Langmuir izotermi.....	36
2.7.2. Freundlich izotermi	37
2.7.3. Temkin izotermi	38
2.7.4. Adsorpsiyon kinetiği	39
3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	42
4. DENEYSEL ÇALIŞMA	53
4.1. Mikroorganizma Üretimi.....	53
4.1.1. Eğik agar ortamının hazırlanması	53
4.1.2. Ön aktifleştirme ortamının hazırlanması.....	54
4.1.3. Üreme ortamının hazırlanması	55
4.2. Biyosorpsiyon Deneyleri	57
4.2.1. Boyanın analizi.....	57
4.2.2. <i>S. cerevisiae</i> ile Reactive Red 239'un biyosorpsiyonu	57

Sayfa

5. DENEYSEL BULGULAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ.....	63
5.1. Reactive Red 239 Boyasının Dalga Boyunun Belirlenmesi.....	63
5.2. Reactive Red 239 Boyasının Kalibrasyon Eğrisinin Çizilmesi.....	63
5.3. Reactive Red 239'un <i>S. cerevisiae</i> ile Biyosorpsiyonunda Denge Süresinin Belirlenmesi	64
5.4. Reactive Red 239'un <i>S. cerevisiae</i> ile Biyosorpsiyonunda En Uygun Ortam pH'ının Belirlenmesi	68
5.5. Reactive Red 239'un <i>S. cerevisiae</i> ile Biyosorpsiyonunda En Uygun Sıcaklığın Belirlenmesi	71
5.6. Reactive Red 239'un <i>S. cerevisiae</i> ile Biyosorpsiyonunda Başlangıç Boya Derişiminin Etkisi.....	73
5.7. Reactive Red 239'un <i>S. cerevisiae</i> ile Biyosorpsiyonunda Biyokütle Derişiminin Etkisi	75
5.8. Ön İşlem Uygulanmış Mayaların Reactive Red 239 Biyosorpsiyonunda Kullanımı	76
5.9. Üreme Eğrisinin Farklı Fazlarından Alınan Mayaların Reactive Red 239 Biyosorpsiyonunda Kullanımı	78
5.10. Reactive Red 239'un <i>S. cerevisiae</i> ile Biyosorpsiyonuna Tuz Etkisi	80
5.11. Elde Edilen Verilerin Denge İzotermlerine Uygulanması	81
5.12. Reactive Red 239 Boyasının <i>S. cerevisiae</i> ile Biyosorpsiyon Isısının Belirlenmesi	88
5.13. Elde Edilen Verilerin Kinetik Modellere Uygulanması	89
5.14. Reactive Red 239 Boyasının <i>S. cerevisiae</i> ile Biyosorpsiyonunda Aktivasyon Enerjisinin Belirlenmesi	93
5.15. Reactive Red 239 Boyasının <i>S. cerevisiae</i> ile Biyosorpsiyonunda Kullanılan Biyokütlenin Desorpsiyonu.....	94
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	96
KAYNAKLAR	98

Sayfa

EKLER.....	106
EK-1 <i>S. cerevisiae</i> mikroorganizması için üreme eğrisi.....	107
EK-2 Farklı dalga boylarında okunan absorbans değerleri.....	108
EK-3 Reactive Red 239 biyosorpsiyonu deneylerinde kullanılan kalibrasyon grafiği verileri	109
EK-4 <i>S. cerevisiae</i> ile Reactive Red 239 biyosorpsiyonunda dengeye gelme süresi deney verileri.....	110
EK-5 <i>S. cerevisiae</i> ile Reactive Red 239 biyosorpsiyonunda ortam pH'sının belirlenmesi.....	111
EK-6 <i>S. cerevisiae</i> ile Reactive Red 239 biyosorpsiyonunda ortam sıcaklığının belirlenmesi.....	112
EK-7 <i>S. cerevisiae</i> ile Reactive Red 239 biyosorpsiyonunda başlangıç boya derişiminin belirlenmesi	114
EK-8 <i>S. cerevisiae</i> ile Reactive Red 239 biyosorpsiyonunda başlangıç biyokütle derişiminin belirlenmesi	115
EK-9 Çeşitli ön işlemler uygulanmış biyokütlenin Reactive Red 239 biyosorpsiyonunda kullanımı.....	116
EK-10 <i>S. cerevisiae</i> ile Reactive Red 239 biyosorpsiyonunda <i>S. cerevisiae</i> mikroorganizmasının üreme eğrisinin farklı noktalarından alınan biyokütleler ile Reactive Red 239 biyosorpsiyonu	117
EK-11 Çözeltideki tuz Derişiminin Reactive Red 239 giderimine etkisinin belirlenmesi.....	118
EK-12 Reactive Red 239 boyasının <i>S. cerevisiae</i> ile biyosorpsiyonu için adsorpsiyon izotermini.....	120
EK-13 Reactive Red 239 boyasının <i>S. cerevisiae</i> ile biyosorpsiyonu için Langmuir izotermini	121
EK-14 Reactive Red 239 boyasının <i>S. cerevisiae</i> ile biyosorpsiyonu için Freundlich izotermini.....	122
EK-15 Reactive Red 239 boyasının <i>S. cerevisiae</i> ile biyosorpsiyonu için Temkin izotermini.....	123

Sayfa

EK-16 Langmuir modelinden elde edilen b sabitleri ile Reactive Red 239 boyası için biyosorpsiyon ısısının hesaplanması	124
EK-17 Reactive Red 239 boyasının <i>S. cerevisiae</i> ile biyosorpsiyonunda elde edilen verilerin kinetik modellere uygulanması	125
EK-18 Reactive Red 239 boyasının <i>S. cerevisiae</i> ile biyosorpsiyonunda aktivasyon enerjisinin belirlenmesi	128
ÖZGEÇMİŞ	129

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Kirlenici kaynakları ve etkileri	5
Çizelge 2.2. Tekstil endüstrisi atık sularının arıtılması için çeşitli teknolojiler....	10
Çizelge 2.3. Mayalar ve mayalardan elde edilen ürünler.....	30
Çizelge 5.1. <i>S. cerevisiae</i> eklenmemiş Reactive Red 239 kontrol çözeltilerinin başlangıç ve 180 dk sonundaki derişimleri	65
Çizelge 5.2. Reactive Red 239 çözeltisinin sıcaklığa bağı olarak % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi değerleri	72
Çizelge 5.3. Reactive Red 239 boyası için farklı sıcaklıklarda hesaplanan Langmuir model parametreleri.....	82
Çizelge 5.4. Reactive Red 239 boyası için farklı sıcaklıklarda Langmuir modeli ile hesaplanan $q_{e,calc}$ değerleri.....	83
Çizelge 5.5. Reactive Red 239 boyası için farklı sıcaklıklarda hesaplanan Freundlich model parametreleri	84
Çizelge 5.6. Reactive Red 239 boyası için farklı sıcaklıklarda Freundlich modeli ile hesaplanan $q_{e,calc}$ değerleri.....	85
Çizelge 5.7. Reactive Red 239 boyası için farklı sıcaklıklarda hesaplanan Temkin model parametreleri	86
Çizelge 5.8. Reactive Red 239 boyası için farklı sıcaklıklarda Temkin modeli ile hesaplanan $q_{e,calc}$ değerleri	87
Çizelge 5.9. Reactive Red 239 boyası için farklı sıcaklık değerlerinde kinetik model hız sabitlerinin karşılaştırılması	91
Çizelge 5.10. Reactive Red 239 boyası için deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması.....	92

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Reactive Red 239 boyasının molekül yapısı.....	19
Şekil 2.2. Biyosorpsiyon mekanizmaları (a) Hücre metabolizmasına bağlı olup olmadıklarına göre (b) Boyanın giderileceği yere göre.....	26
Şekil 2.3. Biyokütlelerin biyosorbentlere dönüştürülmesi.....	28
Şekil 2.4. Mikroorganizmaların yaşam evreleri.....	32
Şekil 4.1. Eğik agar ortamının hazırlanması ve hazırlanan ortama mikroorganizmaların aşılması.....	54
Şekil 4.2. Ön aktifleştirme işlem basamakları ve deney düzeneği.....	55
Şekil 4.3. Mikroorganizma üretimi işlem basamakları ve deney düzeneği.....	57
Şekil 4.4. Biyosorpsiyon deney düzeneği.....	58
Şekil 5.1. Reactive Red 239 spektrum taraması.....	63
Şekil 5.2. Reactive Red 239 kalibrasyon grafiği.....	64
Şekil 5.3. Reactive Red 239 çözeltisi biyosorpsiyonu için zamana bağlı olarak derişim değışimi ($pH=2$; $T=25^0C$; $C_0=200$ ppm; $C_b=2$ g/L; Karıştırma hızı=140 rpm).....	66
Şekil 5.4. Reactive Red 239 çözeltisi biyosorpsiyonu için (a) % giderim ve (b) biyosorpsiyon kapasitesi değerleri.....	67
Şekil 5.5. Farklı pH değerlerinde Reactive Red 239 biyosorpsiyonu için zamana bağlı olarak derişim değışimleri ($T=25^0C$; $C_0=200$ ppm; $C_b=2$ g/L; Karıştırma hızı=140 rpm).....	69
Şekil 5.6. Farklı pH değerlerinde Reactive Red 239 çözeltisi biyosorpsiyonu için % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi değerleri.....	70
Şekil 5.7. Farklı sıcaklık değerlerinde Reactive Red 239 biyosorpsiyonu için zamana bağlı olarak derişim değışimleri ($pH=2$; $C_0=200$ ppm; $C_b=2$ g/L; Karıştırma hızı=140 rpm).....	72
Şekil 5.8. Farklı başlangıç boya derişimi değerlerinde Reactive Red 239 çözeltisi biyosorpsiyonu için % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi değerleri.....	74

Şekil	Sayfa
Şekil 5.9. Farklı başlangıç biyokütle derişimi değerlerinde Reactive Red 239 çözeltisi biyosorpsiyonu için % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi değerleri.....	75
Şekil 5.10. Ön işlem uygulanmış biyokütlelerin belirlenen en uygun ortam koşullarında Reactive Red 239 biyosorpsiyonunda kullanım sonuçları (pH=2,0; T=25 °C; C ₀ =200 ppm; C _b = 2 g/L; Karıştırma hızı = 140 rpm).....	77
Şekil 5.11. 40 ⁰ C’de farklı maya yaşı değerlerinde Reactive Red 239 çözeltisi biyosorpsiyonu için % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi değerleri.....	79
Şekil 5.12. 20 ⁰ C’de farklı boya derişimlerinde, tuz derişiminin Reactive Red 239 çözeltisi biyosorpsiyonu için biyosorpsiyon kapasitesi değerleri.....	80
Şekil 5.13. Reactive Red 239 boyası için farklı sıcaklıklardaki (20, 25 ve 35 °C) Langmuir izotermi.....	82
Şekil 5.14. Reactive Red 239 boyası için farklı sıcaklıklardaki (20, 25 ve 35 °C) Freundlich izotermi	84
Şekil 5.15. Reactive Red 239 boyası için farklı sıcaklıklardaki (20, 25 ve 35 °C) Temkin izotermi	86
Şekil 5.16. Reactive Red 239 boyası için Langmuir modelinden elde edilen b sabitleri kullanılarak çizilen biyosorpsiyon ısı grafiği	88
Şekil 5.17. Reactive Red 239 boyası için farklı sıcaklık değerlerinde birinci derecemsi kinetik modeli	90
Şekil 5.18. Reactive Red 239 boyası için farklı sıcaklık değerlerinde ikinci derecemsi kinetik modeli	91
Şekil 5.19. Reactive Red 239 boyası için farklı sıcaklık değerlerinde partikül içi difüzyon modeli.....	91
Şekil 5.20. Reactive Red 239 boyası için ikinci derecemsi kinetik modelinden elde edilen k ₁ sabitleri kullanılarak çizilen aktivasyon enerjisi grafiği	94

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 2.1. <i>S. cerevisiae</i> mayası Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüsü	31

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
A_t	Maksimum bağlanma enerjisi sabiti
b_0	Reaksiyon ısısı sabiti
b	Adsorpsiyon net entalpisi ile ilgili bir sabit
b_T	Temkin izoterm sabiti
C_0	Başlangıç metal iyonu derişimi, ppm
C_{ad}	Adsorplanan boyar madde konsantrasyonu
C_b	Biyokütle derişimi, g/L
C_{des}	Ortamdaki boyar madde konsantrasyonu
C_{dsu}	Suya geçen boyar madde konsantrasyonu
C_e	Dengede adsorplanmadan çözeltide kalan çözünen derişimi, ppm
dx/dt	Üreme Hızı
E_a	Aktivasyon enerjisi, kcal/mol
h	Başlangıç sorpsiyon hızı
k_0	Aktivasyon enerjisi sabiti
k_1	Birinci derecemsi kinetik modeli hız sabiti, L/dk
k_2	İkinci derecemsi kinetik modeli hız sabiti, g/mg.dk
k_i	Partikül içi difüzyon modeli sabiti, mg/g.dk ^{0,5}
K_f	Freundlich izotermi sabiti
m	Çözeltideki maya kütlesi, g
n	Freundlich izotermi sabiti
R	İdeal gaz sabiti
R^2	Korelasyon katsayısı
T	Sıcaklık (°C, K)
t	Süre

Simgeler	Açıklama
q₁	Birinci derecemsi kinetik modeli için t anında adsorplanan boya iyonu miktarı (mg/g)
q₂	İkinci derecemsi kinetik modeli için t anında adsorplanan boya iyonu miktarı (mg/g)
q_e	Dengede birim adsorplayıcı ağırlığı başına adsorplanan boya miktarı, mg/g
q_{e,calc}	Hesaplanan q _e miktarı
q_s	Yüzeyde tam bir tek tabaka oluşturmak için adsorplayıcının birim ağırlığında adsorplanan boya miktarı, mg/g
q_t	t anında adsorplanan boya iyonu miktarı (mg/g)
V	Çözelti hacmi (L)
x	Mikroorganizma Derişimi
x_{max}	Durağan faz biyokütle derişimi
μ	Spesifik üreme hızı
μ_d	Spesifik Ölüm Hızı Sabiti
ΔH	Biyosorpsiyon ısısı, kcal/mol

Kısaltmalar	Açıklama
FTIR	Fourier Transformu Kızılötesi Spektroskopisi
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu

1. GİRİŞ

Son yıllarda nüfustaki hızlı artış, enerji ve besin yetersizliği, düzensiz kentleşme, insanların aşırı tüketim isteği ve baş döndürücü bir hızla gelişen teknolojik ilerlemeler, çevre kirliliği sorununun önemini iyice hissettirir hale getirmiştir.

Söz konusu sorunların çözümlenmesinde önemli rol oynayan teknolojik gelişmeler, insanlığın yararına birçok yeni ve alternatif ürünler sunarken küçümsenmeyecek oranda ve nitel - nicel yönden oldukça farklı atıklar oluşmaktadır.

Etkili bir arıtım yapılmaması durumunda atıkların göl, nehir, deniz, okyanus gibi alıcı ortamlara deşarj edilmesi, suda yaşayan ve bu suyu kullanan canlı sistemleri ve çevresi için oldukça toksik olmaktadır.

Katı ve sıvı atıkların arıtmaları mevcut geleneksel arıtım süreçleri ile yeterli düzeyde yapılamamaktadır. Bunun yanında etkili bir arıtım ise, ilgili endüstri kuruluşlarına oldukça pahalıya mal olmaktadır. Bu nedenle, günümüzde birçok endüstri kuruluşunun önemli sorunu olan bu tür atıkların arıtımında; ekonomik yönden ucuz, pratik uygulamalarda kolaylık sağlayacak arıtım süreçlerine yönelik geniş bilimsel araştırmalar yapılmaktadır [1].

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

Tekstil endüstrisinde reaktif boyar maddeler, elyaf hazırlama ve boyama ünitelerinde çeşitli yüzey aktif maddelerle birlikte kullanılmakta ve tekstil endüstrisi atık suları bu kirleticileri önemli miktarda içermektedir. Günümüzde tekstil endüstrisi atık sularının arıtımında kullanılan oksidasyon, koagülasyon-flokülasyon, ozonlama gibi yöntemlerin pahalı, yatırım ve işletme maliyeti yüksek, yeni kirlilikler üreten yöntemler olması sebebiyle; alternatif olarak ucuz, kullanımı kolay ve çevreyi kirliletmeyen yeni yöntemlerin geliştirilmesi önem kazanmaktadır [2].

Endüstriyel atık sulardan boyar maddelerin arıtımında diğer yöntemlere alternatif olarak mikroorganizmaların biyosorbent olarak kullanılması son yıllarda geliştirilen ve ümit verici sonuçların elde edildiği bir yöntemdir [3].

Biyolojik arıtım süreçlerinde mikroorganizmaların kullanılması arıtımın daha etkili ve verimli yapılmasını sağlamaktadır. Atık sulardan boyayı uzaklaştırmak için aktif karbon, silika jel gibi çeşitli adsorbentler denenmiştir. Aktif karbon boyanın uzaklaştırılması çalışmalarında en yaygın kullanılan adsorbentlerden biridir ve aktif karbon ile etkili sonuçlar alınabilmektedir fakat aktif karbon da pahalıdır. Araştırmalar, etkili ve daha ucuz alternatif adsorbentlerin bulunması yönünde yoğunlaşmıştır. Canlı ya da ölü mantar, maya, bakteri, alg gibi çeşitli mikroorganizmaların çeşitli organik kirleticileri yüksek kapasitede adsorplama (biyosorpsiyon) özelliğinin olduğu bilinmektedir. Mikroorganizmaların bu özelliğinden yararlanılarak, tekstil endüstrisi atık sularında istenmeyen miktarlarda bulunan reaktif boyar maddeler ve yüzey aktif maddeler uzaklaştırılabilir. Bu biyosorbentlerin yanı sıra son yıllarda çeşitli tarımsal atıkların da bu amaçla çok sık kullanıldığı görülmektedir. Tarımsal atıkların adsorbent olarak kullanılması kimyasal yapısından, doğada çok fazla miktarda bulunmasından ve ucuz olmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca tarımsal atıklar kullanılmaları sırasında çevreye herhangi bir kirlilik vermemektedir. Boyaların mikroorganizmalar tarafından tutulma mekanizması tam olarak açık olmasa da, hem yaşayan ve hem de ölü mikroorganizmaların biyosorpsiyon sürecinde kullanılabileceği araştırmacılar tarafından gösterilmiştir. Değişik çalışmalarda, pek çok mikroorganizma kullanılmış

ve çeşitli tipteki boyaların biyosorpsiyonu araştırılmıştır. *S. cerevisiae* ile ağır metal biyosorpsiyonu için çok sayıda çalışma olmasına rağmen, tekstil boyalarının biyosorpsiyonu hakkında yapılan araştırmalar kısıtlıdır. *S. cerevisiae* ucuz, güvenli, kolayca bulunabilen, yüksek verimle ve kolay üretilen bir biyokütle olması ve boya uzaklaştırılması çalışmalarında nadir kullanılması nedeniyle, bu çalışmada adsorbent olarak seçilmiştir [1,2,4].

Bu tez çalışmasında tekstil endüstrisinde kullanılan ve atık sularında sıkça karşılaşılan reaktif boyar maddelerden anyonik yapıdaki Reactive Red 239'un *S. cerevisiae* mayasına biyosorpsiyonu 25°C sabit sıcaklık ve karıştırma hızında kesikli sistemde incelenmiştir. Karışımlarda temas süresinin, başlangıç pH'ının, sıcaklığın, başlangıç biyokütle derişiminin ve başlangıç boya derişimlerinin adsorpsiyon hız ve verimine etkileri araştırılmıştır. Kullanılan biyosorbentin giderim kapasitesini artırmak amacıyla, biyokütle etanol, ısı, metanol ve sodyum hidroksit ile işlem görerek biyosorpsiyonda kullanılmıştır. Biyokütlenin üreme eğrisinin farklı fazlarından alınan maya örneklerinin biyosorpsiyon etkinlikleri karşılaştırılarak, biyokütle yaşının biyosorpsiyon etkinliği üzerindeki etkisi de incelenmiştir. Tuzun biyosorpsiyon verimine etkisi incelenmiş, tekstil endüstrisi atık suları içerisinde bulunması muhtemel olan tuzun Reactive Red 239'un biyosorpsiyonu nasıl etkilediği gözlenmiştir.

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

2. TEMEL BİLGİLER

2.1. Su Ve Su Kirliliği

Suyun çevresel döngüsü (hidrolojik döngü) sırasında antropojenik kullanımdan kaynaklanan çok çeşitli yabancı madde ile karışması veya doğal olarak bulunabilen maddelerin çeşitli nedenler ile sularda zenginleşmesi, sularda önemli kirlenme sorunları meydana getirir. Ayrıca insanlar baraj, kapalı su iletim sistemleri, kanallar ve göletler gibi su yapıları oluşturarak hidrolojik döngüye yapay etkiler oluştururlar.

Yerleşim bölgelerinde ve endüstri bölgelerinde su kullanımı sonucunda önemli miktarlarda atık yük taşıyan kirli sular ortaya çıkar. Bu suların belirli düzeylerde arıtılmaması, diğer bir deyimle atık yük miktarları azaltılmadığı takdirde doğal sulara bırakılması durumunda, bu sistemlerin kendilerini yenileme kapasitesinin üzerinde atık maddeler ile teması sonucu su kalitesi şiddetle bu değişimden etkilendiği gibi su yaşamı da zarar görür [5].

Su kirliliği; fiziksel, kimyasal ve biyolojik kirlilik olarak başlıca üç kısımda incelenir:

Fiziksel kirlilik; Renklenme, koku, sıcak atıkların etkisiyle su kaynaklarının sıcaklığında yükselme, bulanıklık, askıda maddeler ve köpüklenmeyle kendini gösterir.

Kimyasal kirlilik; Atık suyun kimyasal özelliklerini içerdiği çözünmüş organik maddeler belirler. Bu anlamda kimyasal kirliliğe organik ve inorganik atıklarla gazlar neden olur. İnorganik kirlilik, organik kirliliğe kıyasla daha sürekli olup, zehirli boyutlara ulaşabilir.

Biyolojik kirlilik; Hayvansal ve bitkisel atıklarla organik atıkların etkisiyle üreyen bakteriler, alg, fungus ve virüsler biyolojik kirliliğe neden olur [6].

Su kirliliğine neden olan maddeler, kaynakları ve etkileri Çizelge 2.1.'de verilmektedir [7].

Çizelge 2.1. Kirlletici kaynakları ve etkileri

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

Kimyasal kirlleticiler, özelliklerine göre başlıca üç sınıfta toplanabilir:

Bozulmadan kalanlar: Klorür gibi inorganik bileşiklerde zamanla parçalanma görülmez. Derişimleri alıcı suda zamanla artarken yağmur suyu ile azalır.

Değişebilenler: Biyolojik olarak parçalanabilen organik kirlleticilerdir. Mikroorganizmalar tarafından parçalanarak inorganik kararlı maddelere dönüşürler.

Kalıcılar: Zamanla biyolojik birikime yol açan civa, arsenik, kadmiyum, krom, kurşun, bakır gibi metaller, tarım ilaçları gibi organik maddeler ve uzun yarı ömürlü radyoaktif maddelerdir [8].

Suları kirletme potansiyeli bakımından kirletici kaynakları şöyle sıralayabiliriz:

- Endüstriyel organik atıklar,
- Endüstriyel inorganik atıklar,
- Endüstriyel atık ısı,
- Kanalizasyon atıkları,
- Tarımsal atıklar,
- Erozyon sonucu oluşan sedimentler,
- Asit maden suları,
- Petrol ve yağ kirlenmeleri [5].

2.2. Atık Sular

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

Atık su kaynağı olarak; faaliyet ve üretimleri nedeniyle atık suların oluşumuna yol açan konutlar, ticari binalar, endüstri kuruluşları, maden ocakları, cevher yıkama ve zenginleştirme tesisleri, kentsel bölgeler, tarımsal alanlar, sanayi bölgeleri, tamirhaneler, atölyeler, hastaneler ve benzeri kurum, kuruluş ve işletmeler ve alanlar gösterilir [9].

2.2.1. Atık suların arıtım yöntemleri

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

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

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

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

Biyolojik arıtım yöntemleri atık su bünyesinde bulunan organik ve kısmen de inorganik kirlenici maddelerin, mikroorganizmalar tarafından besin ve enerji kaynağı olarak kullanılmak suretiyle atık sudan uzaklaştırılması esasına dayanan metotlardır. Organik maddelerin bir kısmı mikroorganizma hücrelerine, bir kısmı da enerjiye dönüşür. Biyolojik arıtma yöntemleri, sistemde oksijenin olup olmasına bağlı olarak, aerobik ve anaerobik olmak üzere ikiye ayrılırlar [10].

2.2.2. Tekstil endüstrisi atık suları

Tekstil endüstrilerinden kaynaklanan atık sular, üretimde kullanılan proseslerin çeşitli olması, boyamada kullanılan boyaların boyanacak elyafa göre birbirlerinden

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

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

Tekstil atık sularının geniş pH aralığı, pH toleransı düşük olan konvansiyonel biyolojik ve kimyasal arıtma tesislerinde zorluklara sebep olmaktadır. Yoğun renk ve çözünmüş maddenin suda birlikte bulunması, bulanıklığa sebep olmaktadır [11].

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

Reaktif Boyar Madde İçeren Tekstil Atık Suları

Bu maddeler atık sularda renk kirliliğinin yanı sıra ışık geçirgenliğine engel olarak sudaki yaşamın fotosentetik aktivitesini etkilerler. Reaktif boyar maddelerin çoğunun toksik etkisi yoktur, sadece suyun renginin değişmesine, tadının ve kokusunun bozulmasına neden olurlar. Ancak özellikle siyah boyar maddelerle yapılan işlemler sonucu atık suya zehirli arilamin gruplarının karıştığı tespit edilmiştir.

Ayrıca bazı reaktif boyar maddeler de (turkuaz, parlak yeşil, mavi) moleküler yapılarında taşıdıkları bakır elementinden dolayı suda yaşayan canlılar için toksiktirler. Bu maddelerle işlem yapılırken, boyar maddelerin kumaşa iyi tutunmasını sağlamak amacıyla boyama banyosuna yüksek miktarda eklenen tuz da kirliliğe neden olmaktadır [12, 13].

Tekstil Endüstrisi Atık Sularının Arıtım Yöntemleri

Tekstil endüstrisi atık sularında yer alan boyar maddelerin ve ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler kullanılmaktadır.

Tekstil endüstrisi atık sularının arıtılmasında kullanılan prosesler ve bunların uygulama durumları, performansları ve sınırlamaları Çizelge 2.2.'de verilmiştir [11].

Çizelge 2.2. Tekstil endüstrisi atık sularının arıtılması için çeşitli teknolojiler

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

Bu yöntemlerden en önemlileri her bir kirletici çeşidi için aşağıda kısaca açıklanmaya çalışılmıştır [14, 15, 16, 17, 18]

Fiziksel Yöntemler

Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, tekstil endüstrisi atık sularından renk gideriminde en çok kullanılan yöntemlerden biridir ve granüler ya da toz haldeki aktif karbon da en çok kullanılan

yüksek verimli adsorbentlerdendir. Ancak aktif karbonun pahalı ve rejenerasyonunun zor olmasından dolayı kullanımı sınırlıdır. Bu nedenle son yıllardaki çalışmalar uçucu kül, odun talaşı, çeşitli tarımsal atıklardan elde edilen adsorbentler gibi daha ucuz adsorbentlerin renk gideriminde kullanılabilirliği üzerine yoğunlaşmıştır.

Membran Sistemleri

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

Koagülasyon – Flokülasyon

Bu işlemlerde inorganik koagülantlar, örneğin kireç, magnezyum ve demir tuzları boyar maddelerin koagülasyonu amacıyla uzun zamandan beri kullanılmaktaydı. Ancak son zamanlarda boyar maddelerin yapılarında meydana gelen değişimler boyar maddelerin artık bu kimyasallarla uzaklaştırılmasını zorlaştırmaktadır. Bu amaçla organik polimerler kullanılmaya başlanmıştır. Bu organik polimerler inorganik maddelere göre daha iyi renk giderimi verimi ve daha az çamur oluşumu sağlamasına rağmen polimer kullanımı da tam bir renk giderimi sağlayamamaktadır. Katyonik boyar maddeler kimyasal yapılarından dolayı son derece zayıf koagüle olmaktadır. Dispers ve sülfür boyar maddeleri çok iyi koagüle olmakta ve bundan dolayı da son derece kolay çökmekte olup buna bağlı olarak da renk giderimi tam olmaktadır.

Kimyasal Yöntemler

Ozonlama

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

Kimyasal Oksidasyon

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

Kimyasal İndirgeme

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

Elektrokimyasal Yöntemler

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

Biyolojik Yöntemler

Biyodegradasyon

Lakkaz, mangan peroksidaz, lignin peroksidaz gibi enzimleri içeren bazı beyaz çürükçül mantarların (*Phanerochaete chrysosporium*, *Trametes versicolor* gibi) havalı ortamda tekstil boyar maddelerini yüksek verimde biyolojik bozunmaya uğrattıkları bilinmektedir. Aerobik parçalanmaya oldukça dirençli olan boyar maddelerin ise, anaerobik koşullarda bazı bakteriler tarafından biyolojik parçalanmasıyla ilgili çalışmalara literatürde rastlanılmaktadır. Ancak parçalanma ürünü olan aminlerin toksik etkilerinden dolayı arıtımın tam olarak sağlanamaması söz konusudur [19].

Biyobirikim

Tekstil endüstrisi atık sularında yer alan ve klasik yöntemlerle arıtılamayan boyar maddelere karşı direnci fazla olan mikroorganizmaların (genellikle mayalar), bu kirleticileri hücre yapısına alarak biriktirme (bioakümülyasyon) yeteneğinden yararlanması temeline dayanan bir yöntemdir. Arıtım, genellikle yapay besin ortamlarında gerçekleşir. Böylelikle bu tür atık sularda üreyebilen mikroorganizmaların üreme verimi arttırılır, dolayısıyla bünyelerinde biriktirdikleri kirletici derişimi artar [20, 21].

Biyosorpsiyon

Tekstil endüstrisi atık sularından boyar madde gideriminde kullanılan yeni bir yöntem de biyosorpsiyondur. Genelde ağır metal iyonlarının gideriminde kullanılan bu yöntemin, boyar madde gibi organik kirleticilerin giderimine de uygulanabileceği gözlenmiştir. Bugün kurutulmuş ya da çeşitli şekillerde inaktive edilmiş alg, maya, küf mantarı gibi mikroorganizmalar hızlı, verimli, ekonomik ve güvenli olarak hemen hemen her çeşit boyar maddenin adsorpsiyonunda başarıyla kullanılmaktadır [19].

2.3. Boyar Maddeler

Boyar madde bir materyale kendiliğinden veya uygun reaksiyon maddeleri sayesinde renk veren organik maddelerdir. Boyar maddeler genel olarak karmaşık yapıda, sentetik, yüksek molekül ağırlıklı ve organik bileşiklerdir. Boyar maddelerin renk verebilmesi için çift bağlara sahip olması gerekir. Günümüzde kullanılan sentetik boyar maddelerin çoğunda çift bağ içeren molekül olarak; benzen, naftalin, antrasen gibi aromatik yapılar kullanılmaktadır [22, 23, 4].

2.3.1. Tekstil boyar maddeleri

Tekstil endüstrisinin ülkemiz sanayisindeki payı oldukça yüksektir. Bu endüstri; tabii ve fabrikasyon ipliklerinin hazırlanması, dokuma, örme veya başka yöntemlerle kumaş, triko, halı gibi tekstil ürünleri haline getirilmesi, iplik ve kumaşlara boya, baskı gibi terbiye işlemlerinin uygulanması işlemlerini içerir [24].

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

(dispers boyar maddeler) ya da kimyasal bağlarla (reaktif boyar maddeler) tutarlar [25].

2.3.2. Boyar maddelerin sınıflandırılması

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

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

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

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

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

1. Küp Boyar maddeleri
2. Kükürt Boyar maddeleri

- Özel renklendirici boyar maddeler; kendilerine özgü boyama mekanizmaları olan boyar maddelerdir.

2.3.3. Reaktif boyar maddeler

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

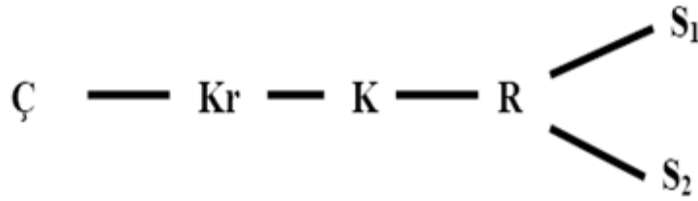
Reaktif Boyar Maddelerin Kimyasal Yapısı

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

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

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

Reaktif boyar maddelerin kimyasal yapısı aşağıda verilmiştir.



Burada;

Ç : Çözünürlük sağlayan grup,

Kr : Kromofor grup,

K : Köprü grup,

R : Reaktif grup,

S₁ : Substitüsyon reaksiyonu sırasında yer değiştiren sübstituent,

S₂ : Diğer sübstituentlerdir.

Boyar maddenin banyodan life geçişini sağlamak için tuz, fiksajı sağlamak için alkali, nüfuziyeti sağlamak için bir yüzeyaktif madde, kumaş ve çözeltinin hareketi sonucu köpük oluşumunu önlemek amacıyla köpük kesici ve suda bulunabilecek iyonların etkilerini önlemek amacıyla iyon tutucu kullanımı pratik boyama reçetelerinde çok yaygındır [26].

Reaktif Boyaların Sınıflandırılması

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

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

Düşük reaktifliğe sahip reaktif boyar maddeler ise monoklortriazin ve trikloroprimidin grubu içeren reaktif boyar maddelerdir. Bu tip boyar maddelerle yüksek sıcaklıklarda (80-85°C) boyama işlemi gerçekleştirilir. Yüksek reaktifliğe sahip reaktif boyar maddelerle, düşük reaktifliğe sahip boyar maddelere oranla daha hızlı boyama sağlanır ve aynı zamanda kimyasal madde ve enerji tüketimi daha azdır. Düşük reaktifliğe sahip reaktif boyar maddelerle boyama işleminde ise hidroliz tehlikesinin daha az olması nedeniyle boyar madde kaybı daha azdır [27, 28, 29, 30].

Reaktif Boyaların Depolanması

Reaktif boyar maddeler nemli ortamlarda hidrolize uğradıkları için dikkatli bir şekilde sıkıca kapalı olarak depolanmalı, tartım sırasında kuru kaşık kullanılmalıdır. Uygun koşullarda depolandıklarında hemen hemen sınırsız bir depolama ömrüne sahiptir ve 5-10 yıl kullanılabilir [31].

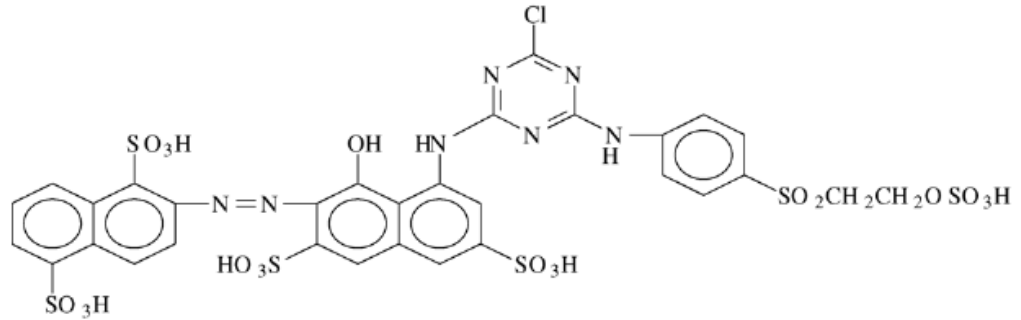
Reaktif Boyar Maddelerin Kullanım Yerleri

Reaktif boyar maddeler; pamuk, rayon, viskon, keten ve yün üzerinde parlak koyu nüanslarda geniş bir renk spektrumuna sahiptir. Daha az olarak naylon, ipek ve asetatlarda kullanılabilirler [32].

Reactive Red 239 Boyar Maddesinin Özellikleri

Tez çalışmasında, tekstil endüstrisinde kullanılan reaktif boyar maddelerden biri olan Reactive Red 239 kullanılmıştır.

Çok iyi bilinen bir mono-azo boya olan Reactive Red 239'un molekül yapısı şekil 2.1.'de gösterilmiştir [33].



Şekil 2.1. Reactive Red 239 boyasının molekül yapısı

2.4. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, akışkan fazda çözünmüş haldeki belirli bileşenlerin, bir katı adsorbent yüzeyine tutunmasına dayanan ve faz yüzeyinde görülen yüze tutunma olayıdır. Ara yüzey; sıvı ile gaz, katı veya diğer bir sıvı arasında olabilir.

Ara yüzeyde birikim yapan veya adsorplanan moleküle adsorbat; üzerinde adsorpsiyonun meydana geldiği katıya da adsorbent denir.

Katı örgüsü içinde bulunan iyonlar çekim kuvvetlerince dengelenmiştir. Ancak katı yüzeyindeki atomların dengelenmemiş kuvvetleri; çözeltideki maddeleri, katı yüzeyine çekerler ve yüzey kuvvetleri dengelenmiş olur. Bu şekilde çözeltideki maddelerin katı yüzeyine adsorpsiyonu gerçekleşir.

Günümüzde adsorpsiyon, birçok doğal fiziksel, kimyasal ve biyolojik işlemde önem taşımaktadır. Ayrıca adsorpsiyon prosesi, atık sulardaki organik ve kimyasal kirleticilerin uygun bir katı yüzey üzerine tutularak giderilmesi işleminde de sıklıkla kullanılmaktadır [8,34].

2.4.1. Adsorpsiyon çeşitleri

Adsorplayan madde yüzeyi ile adsorplanan kimyasal arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak gerçekleşen üç tür adsorpsiyon işlemi tanımlanmaktadır.

Fiziksel adsorpsiyon; Katı yüzey ile adsorplanan madde molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri sonucu oluşan adsorpsiyon olayıdır. Burada zayıf Van der Waals kuvvetleri etkindir ve işlem tersinirdir. Adsorpsiyon çok tabakalıdır. Adsorpsiyon sonucu yoğunlaşma enerjisinden biraz fazla ısı açığa çıkar.

Kimyasal adsorpsiyon; Adsorplanan madde ile katı yüzey arasındaki fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimi ile oluşan adsorpsiyondur. Adsorpsiyon tersinmezdir ve tek tabakalıdır. Adsorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı reaksiyon ısısından daha büyüktür.

İyonik adsorpsiyon; Elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile iyonlar yüzeydeki yüklü bölgelere tutunmaktadır. Burada adsorplayan ile adsorplananın iyonik güçleri önemlidir. İyonlar eş yüklü ise daha küçük olan öncelikli olarak yüzeye tutunur.

Çoğu adsorpsiyon olayında bu üçü birlikte veya ardı ardına görülür [35].

2.4.2. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler

Adsorpsiyona etki eden birçok faktör bulunmaktadır. Parametreleri değiştirerek adsorpsiyonu başlatmak veya durdurmak mümkün olduğu gibi adsorpsiyon hızı ve kapasitesini de değiştirmek mümkündür [2].

Adsorbentin Özellikleri

Adsorplama işlemini yapacak olan maddenin yüzey yükü, molekül yapısı, yüzey özelliği, yüzey alanı gibi özellikleri adsorpsiyonu etkileyen parametrelerin başında gelmektedir. Adsorbentin fizikokimyasal yapısının adsorpsiyon hızı ve kapasitesi üzerinde büyük etkisi olabilir. Adsorpsiyon hızı ve kapasitesi, toplam yüzey alanının, adsorpsiyon için uygun olan kısmı olarak tanımlanan, özellikli yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorbentin gözenekli veya parçacıklı bir yapıya sahip olması tercih edilir [16, 36, 37, 38].

Adsorplananın Özellikleri

Adsorplananın derişim, yük, çözünürlük, kimyasal yapı, molekülündeki fonksiyonel gruplar, molekül ağırlığı ve polarite gibi özellikleri adsorpsiyon dengesini etkilemektedir [10].

Adsorpsiyon Çözeltisinin Özellikleri

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

adsorpsiyonu çözelti pH'sından etkilenir. Ayrıca asidik veya bazik bileşiklerin iyonizasyon derecesi de adsorpsiyonu etkiler [4, 39, 40].

2.4.3. Adsorbentler

Adsorbent, atık su arıtımında en yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biri olan, kirletici maddenin bir katı yüzeyine alınması işleminde kullanılan alıcı madde olarak tanımlanır. Adsorpsiyon işleminde en çok kullanılan adsorbentler aktif karbon, silikajel, aktif alümina, çeşitli zeolitler, doğal ve etkileştirilmiş killerdir. Adsorbent seçiminde en çok dikkat edilen özelliklerin başında yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olması gelmektedir. Adsorbentlerin bu özellikleri reaktör tasarımları ve tesis maliyetlerinin belirlenmesinde göz önüne alınmaktadır. Adsorbent kapasitesi yüksek malzemeler elde etmek için mikro gözenek boyutunda yapılardan yararlanılır. Yüzey alanını arttırmak adsorbent kapasitesini artırır. Adsorpsiyon hızı genel olarak gözenek içine olan difüzyon ile kontrol edilir. Bu nedenle bu faktörlerin adsorbent seçiminde ve işlem koşullarının belirlenmesinde göz önüne alınması gerekir [41].

2.5. Biyosorpsiyon

Biyosorpsiyon; organik, inorganik, metal iyonu, vb. çeşitli bileşenlerin; biyokütle, biyopolimer vb. biyolojik kökenli malzemeler tarafından alınması olayıdır [35].

Günümüzde, boyar madde içeren tekstil endüstrisi atık sularının arıtımında birçok yöntem geliştirilmiştir. Ancak bu yöntemlerin pek çoğu yatırım ve işletme maliyetleri oldukça yüksek olan proseslerdir. Boyar madde gideriminde kullanılan yeni yöntemlerden biri olan biyosorpsiyon ise; hızlı, etkin, ekonomik ve güvenli bir arıtım yöntemi olarak endüstriyel uygulamalarda büyük bir potansiyele sahiptir ve hemen hemen her çeşit boyar madde içeren atık suların arıtımında rahatlıkla kullanılabilir [2].

Biyosorpsiyonda adsorbent olarak kullanılan malzemeye biyosorbent denmektedir. Biyosorpsiyon canlı ya da ölü biyosorbentlerle olabilmektedir. Cansız

biyosorbentlerle yapılan biyosorpsiyonun avantajları oldukça fazladır. Canlı hücrelerle çalışıldığında, yüksek kirletici derişimleri sonucu ortaya çıkan aşırı kirletici birikimi, canlı hücre üzerinde toksik etki yaparak büyümeyi durdurur. Cansız hücrelerde ise böyle bir sorun olmamaktadır. Ayrıca canlı hücrelerin sürekli besin ihtiyaçları vardır [42].

Biyosorpsiyon oldukça hızlı bir proses olması yanında, çoğunlukla seçicidir. Biyosorpsiyon kinetiğı iki basamakta incelenebilir. Birinci basamak, adsorplanacak bileşenin hücre yüzeyine taşınması; ikinci basamak ise hücre yüzeyindeki adsorpsiyon işlemidir. Genelde biyosorpsiyon oldukça hızlı olup, mikroorganizma adsorplanan bileşen ile temasa geldikten kısa bir süre sonra denge oluşur [32].

Biyosorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Biyosorpsiyon hız ve kapasitesi adsorpsiyonu etkileyen tüm parametrelerden etkilenmektedir [4].

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

- Biyosorbentin özellikleri; Biyosorbentin türü, hazırlanma şekli, miktarı, yüzey alanı, yüzeyinde içerdığı fonksiyonel gruplar
- Kirleticinin fiziksel ve kimyasal özellikleri; Çözünürlük, derişim, molekül ya da iyon yapısı, molekül ya da iyon büyüklüğü, içerdığı fonksiyonel gruplar
- Biyosorpsiyon ortamının özellikleri; pH, sıcaklık, ortamda bulunan diğer anyon ve katyon derişimleri, ortamın iyonik gücü [32].

Desorpsiyon

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

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

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

Desorpsiyon olayı, kimyasal olarak adsorplanan maddelerden daha çok fiziksel olarak adsorplanan maddeler için uygundur [43].

2.5.1. Biyosorpsiyonun avantajları

Biyosorpsiyon teknolojisinin en önemli avantajları atık sulardaki kimyasal boya konsantrasyonlarını çok düşük seviyelere indirmekteki etkinliği ve bol miktarda kolayca üretilen, ekonomik biyosorbent materyallerinin kullanılmasıdır. Ayrıca bu yöntem ile çok seyreltik sulardan bile kirleticiler etkili bir şekilde giderilebilmektedir.

Biyosorpsiyon yönteminin diğer avantajları ise bu yöntemin yerinde uygulanabilen bir yöntem olması, çok özel tasarımlar ve endüstriyel işlemler gerektirmemesi ve birçok sistemle ekonomik bir şekilde birleştirilebilmesidir [44].

Biyosorpsiyonun diğer arıtma metotlarına göre en önemli avantajlarını maddeleyecek olursak:

- Düşük maliyet
- Yüksek verim
- Kimyasal veya biyolojik çamurun azaltılması
- İlave besin gereksinimi olmaması
- Biyosorbentin yeniden kullanılabilmesi
- Geri kazanımı olasılığıdır [39].

2.5.2. Biyosorpsiyon mekanizmaları

Mikroorganizmaların kompleksliği, hücre tarafından tutulan boya için pek çok yolun olduğunu gösterir. Biyosorpsiyon mekanizmaları bu yüzden farklıdır. Bu mekanizmalar aşağıdaki gibi farklı kriterlere ayrılabilir;

Hücre mekanizmasına bağlı olarak biyosorpsiyon mekanizması ikiye ayrılır;

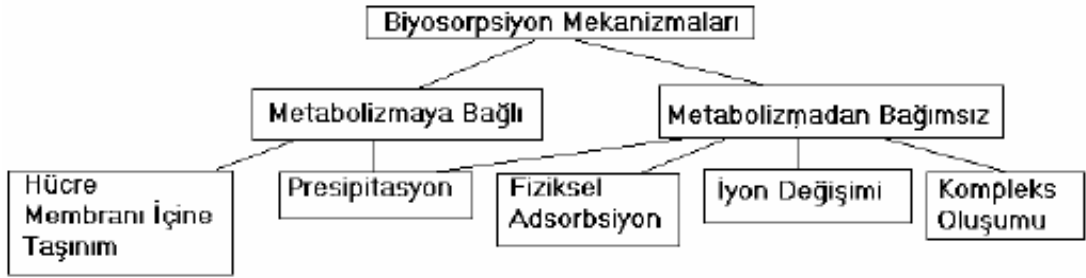
1. Metabolizmaya bağlı
2. Metabolizmadan bağımsız

Çözeltiden uzaklaştırılan boyanın bulunduğu yere göre biyosorpsiyon üçe ayrılır;

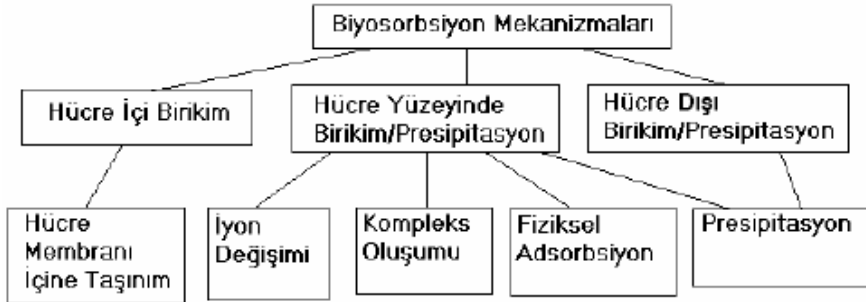
1. Hücre dışı birikim / çökme
2. Hücre yüzeyinde sorpsiyon / çökme
3. Hücre içi birikim

Biyosorpsiyon mekanizmaları, şekil 2.2.'de hücre metabolizmasına bağlı olup olmadıklarına göre ve boyanın giderileceği yere göre gösterilmiştir [34].

(a)



(b)



Şekil 2.2. Biyosorpsiyon mekanizmaları (a) Hücre metabolizmasına bağlı olup olmadıklarına göre (b) Boyanın giderileceği yere göre

2.5.3. Biyosorbentler

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

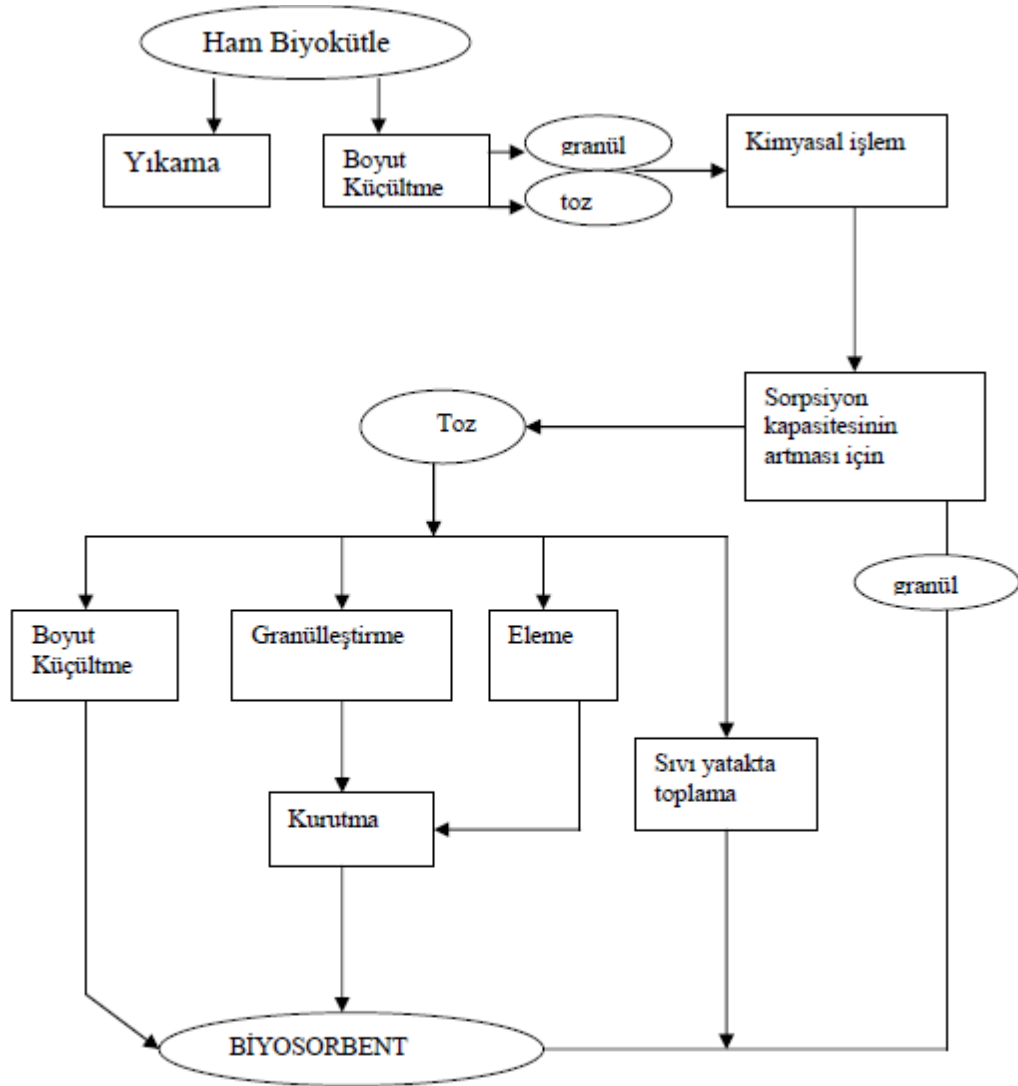
Tarımsal Atık Biyosorbentler

Tarımsal atıklar, bitkisel ve hayvansal ürün elde edilmesi ve işlenmesi sonucunda ortaya çıkan atık ve artıklardır. Üretilen katı atıkların miktarı ve içerik özellikleri topluluk ya da toplumların sosyoekonomik özellikleri, beslenme alışkanlıkları, gelenekler, coğrafya, meslekler ve iklim gibi değişik şartlardan etkilenmektedir. Tarımsal atıklar; bitkisel, hayvansal ve tarımsal ürünlerin işlenmesi sonucu oluşan atıklar olmak üzere üç ana gruba ayrılır ve adsorpsiyon dahil olmak üzere pek çok alanda kullanılırlar.

Mikrobiyal Biyosorbentler

Son yıllarda çeşitli fermantasyon atığı mikroorganizmalar, aktif çamur sistemlerinden çıkan atık aktif çamur, denizlerden toplanan algler çeşitli ağır metal ve boyar maddelerin gideriminde ucuz ve yüksek kapasiteli adsorbentler olarak kullanım alanı bulmaktadır. Çeşitli enzimlerin üretiminde kullanılan küf mantarları da pek çok ağır metal ve boyar madde adsorpsiyonunda oldukça sık olarak tercih edilmektedir [45, 46].

Alg, fungi, ya da bakteri gibi doğada çok bulunan biyokütlelerin asit ve/veya baz çözeltisi ile yıkanarak öldürülmesi, daha sonra kurutulup öğütülmesiyle biyosorbentler elde edilir. Bu işlemin basamakları şekil 2.3'te gösterilmiştir [39].



Şekil 2.3. Biyokütlelerin biyosorbentlere dönüştürülmesi

2.6. Boyar Maddelerin Biyosorpsiyonunda Kullanılan Mikroorganizmalar

Mikroorganizmalar hakkında daha detaylı bilgi edinmeden önce canlıların sınıflandırmasından bahsetmekte fayda vardır.

Canlılar alemi genel olarak üç grupta incelenebilir;

i. Protista: Bu gruptaki canlılar da iki sınıfa ayrılırlar.

a.Prokaryotlar: En ilkel tek hücreli canlılar olan bu grubun başlıcaları bakteriler, virüsler, bakteriyofajlar ve mavi-yeşil alglerdir.

b.Ökaryotlar: Prokaryotlardan daha gelişmiş canlılar grubudur. Hücre yapılarında farklılıklar vardır. Mantarlar (şapkalı mantarlar, küfler ve mayalar), tek hücreli hayvanlar (protozoalar) ve su yosunları (algler) bu gruba girerler.

ii. Bitkiler

iii. Hayvanlar [3]

2.6.1.Mantarlar (Fungus)

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

2.6.2. Mayalar

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

Alkollü içeceklerin üretilmesinde mayalar tek önemli endüstriyel organizmalardır. Bunun yanı sıra teknik alkol ve gliserol üretiminde de mayalar kullanılır. Ayrıca ekmek yapımında hamurun kabartılması için ve hayvan beslenmesinde protein kaynağı olarak da kullanılır. Mayalardan elde edilen bazı endüstriyel ürünler Çizelge 2.3.'te verilmiştir [47,48].

Çizelge 2.3. Mayalar ve mayalardan elde edilen ürünler

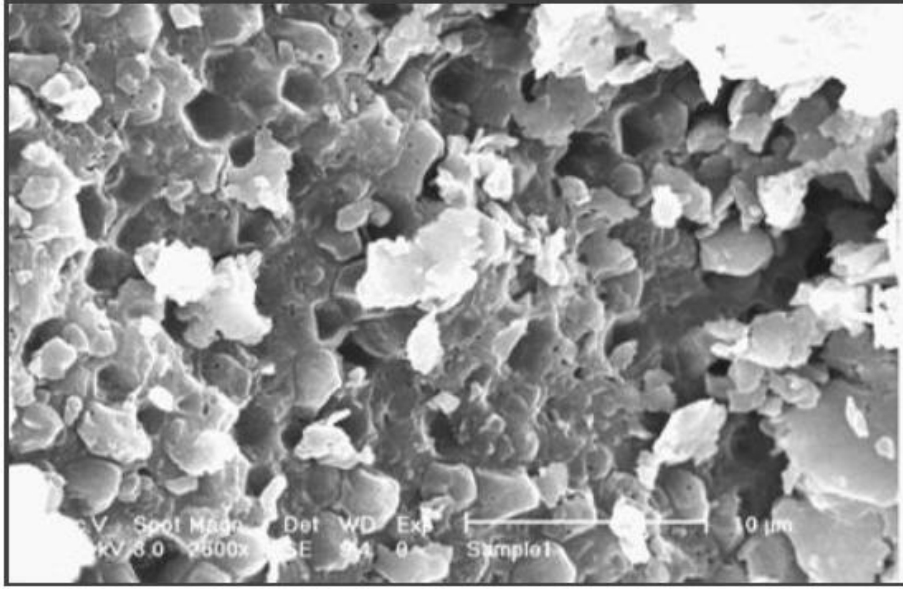
Organizma	Ürün
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	Ekmek, şarap, etanol
<i>Saccharomyces carlsbergensis</i>	Bira
<i>Candida utilis</i>	Mikrobiyal protein
<i>Candida milleri</i>	Ekşi San Francisco ekmeği
<i>Klyveromces fragilis</i>	Etanol, laktaz
<i>Eremothecium ashbyl</i>	Riboflavin

2.6.3. *Saccharomyces cerevisiae*

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

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

mayası Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüsü Resim 2.1.'de verilmiştir [49].



Resim 2.1. *S. cerevisiae* mayası Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüsü

2.6.4. Mikroorganizmaların yaşam evreleri

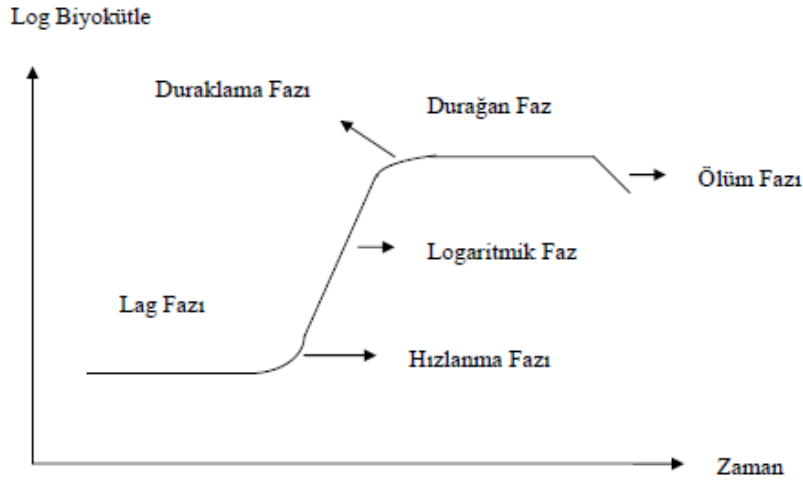
Besi yeri ortamında bulunan mikroorganizmalar sabit pH, sıcaklık ve basınç gibi koşullar altında çeşitli evrelerle gelişip ürerler [3]. Genel olarak üreme hızı; $dx / dt = \mu x$ olarak tanımlanır.

Burada; μ =Spesifik Üreme Hızı

x = Mikroorganizma Derişimi

dx / dt = Üreme Hızı

Mikroorganizmaların yaşam evreleri altı evreden oluşur. Bunlar; gecikme, hızlanma, logaritmik, duraklama, durağan ve ölüm evreleridir. Bu evreler Şekil 2.4.'te gösterilmektedir.



Şekil 2.4. Mikroorganizmaların yaşam evreleri

Gecikme (Lag) Fazı

Mikroorganizmaların kültür ortamına uyum gösterip çoğalmaya başlamasına kadar belirli bir süre geçmesi gerekir. Bu sırada mikroorganizma sayısında hemen hemen hiçbir artış görülmez. İşte bu süre mikroorganizma için gecikme evresi (lag faz) olarak adlandırılır. Bu evre yeni ortama uyum, onarım, besinlerin hidrolizi, aktarım ve özütlenmesi, enzim sentezi için gerekli faz olup; bu evrenin biyoteknolojik tasarımlarda kısa olması istenir. Mikrobiyal teknolojide bu sürenin kısaltılması ekonomik açıdan büyük önem taşımaktadır. Bu amaçla aşı mikroorganizmalar, biyolojik reaktörlerin koşullarına uygun bir biçimde hazırlanmalı ve ayrıca mikroorganizmaların bu evrenin büyük bir kısmını laboratuvar kültürlerinde geçirmeleri ve kültür genişletme işlemleri ile de mikroorganizmaların reaktör koşullarına uyumu sağlanmalıdır. Gecikme evresinin reaktör dışında geçirilmesinin diğer bir önemi ise; Fermentasyon sırasında en önemli sorunlardan biri olan sterilizasyondur. Sterilizasyon oldukça güç ve pahalı bir işlemdir. Bu nedenle

fermentasyon süresi ne kadar kısa olursa, kirlenme o denli az olacak ve sterilizasyon işlemi için fazla enerji ve emek harcanmayacaktır.

Fermentörde bu evrenin kısaltılabilmesi için ayrıca, aşı kültüründen daha fazla miktarda mikroorganizma alınmalıdır. Örneğin; mayalarda bu oran yaklaşık %5'dir. Lag fazında üreme olmadığı için; $\mu=0$; $dx / dt = 0$ ' dır .

Hızlanma Fazı

Gelişme evresinden sonra mikroorganizma sayısında yavaş yavaş artış başlar. Bu safhaya “hızlanma evresi” denilmektedir .

Logaritmik Faz

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

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

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

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

eşitliği elde edilir. Burada x_0 , başlangıçta ($t=0$ anında) kültür ortamına aşılana mikroorganizma derişimi, x ise herhangi bir t ($t = t$) anındaki mikroorganizma derişimidir. En son eşitlik bir doğru denklemi olup ordinatı kesme noktası x_0 , eğim ise μ 'yü verir. Logaritmik fazda besin maddeleri azalırken biyokütlede artış görülür, dolayısıyla ürün miktarında da artış olur .

Duraklama Fazı

Logaritmik fazda hızlı bir artış gösteren mikroorganizmalarda yavaş yavaş yaşlanma ve ölüm olaylarının belirginleşmeye başlaması nedeniyle, çoğalma yavaşlar ve üreme hızında azalma gözlenir. Bu nedenle bu evre duraklama fazı olarak adlandırılır.

Sabit Faz

Duraklama fazını takiben, kesikli kültürleme işleminde sabit faz gözlenir. Kesikli kültürde besin maddelerindeki azalma, inhibisyon etkisi olan ürünlerin artışı gibi nedenlerle, mikroorganizmaların bazıları üremeye devam ederken, bazıları ölür bazıları da üremeden yaşamlarını sürdürür. Bu üç faktör birbirini öylesine dengelemektedir ki, mikroorganizma miktarında zamana göre net artış veya azalma görülmez. Bu evrede mikroorganizmalar, depo maddelerinden ve proteinlerinden yararlanabildiği sürece yaşamaya devam eder. Substrat azalması ve ürün inhibisyonu sınırlayıcı etkindir.

$$dx / dt = 0$$

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

Durağan fazda genellikle $x = x_{\max}$ olur .

Ölüm Fazı

Mikroorganizma yaşam kinetiğinin son aşamasında, mikroorganizmaların ölüm hızları arttığı için zamanla derişimlerinde azalma gözlenir. Bu evreye ölüm fazı denilmektedir. Bu fazda mikroorganizmaların ortama salgıladıkları enzimlerden dolayı hücre zarlarında hidroliz ve parçalanma olayları belirginleşir. Mikroorganizmaların yaşam kinetiğinin bağıntıları genellikle bakteriler üzerindeki incelemelere dayanarak türetilmiştir. Ancak bu bağıntılar genellikle tüm mikroorganizmalar için geçerli sayılmaktadır, ölüm hızı;

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

μ_d = Spesifik ölüm hızı sabiti

$x_{\max}$ = Durağan faz biyokütle derişimidir.

2.7. Deney Sisteminin Matematiksel Tanımlaması

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

Biyosorbent kapasitesini değerlendirmek için en uygun yöntem, adsorpsiyon izotermi geliştirmektir. Adsorpsiyon izotermi, adsorbent ile adsorplanan madde arasındaki ilişkiyi gösteren ampirik ifadelerdir. Genel olarak, adsorbe olan madde miktarı, adsorbent derişiminin kompleks bir fonksiyonudur. Adsorpsiyon izotermi, bilinen miktardaki adsorbent ile farklı derişimlerde adsorplanan maddeyi içeren çözeltileri

dengeye ulaştırarak elde edilir. Adsorpsiyon izotermi; yüzey özelliklerini, sorbentin benzerliklerini ve değişik iyonlar için biyokütle biyosorptif kapasitesini karşılaştıran belirli sabitlerle karakterize edilirler [50].

2.7.1. Langmuir izotermi

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

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

Langmuir modeli Eş. 2.1 ile ifade edilir.

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

Langmuir modelinin doğrusallaştırılması ile Eş. 2.2 elde edilir;

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

Bu eşitlikte; q_e denge anında biyokütle üzerine biyosorplanan boya iyonlarının miktarını (mg/g), C_e denge halinde çözeltide kalan boya iyonu derişimini, q_s yüzeyde tam bir tek tabaka oluşturmak için biyosorplayıcının birim ağırlığında biyosorplanan maksimum madde miktarını (mg/g), b adsorpsiyon denge sabitini ifade etmektedir. Langmuir sabiti b eğrinin y eksenini kesim noktasından, q_s ise eğimden hesaplanabilir [2].

2.7.2. Freundlich izotermi

Adsorpsiyon izoterm eşitliklerinden bir diğeri de Freundlich adsorpsiyon eşitliği olup, yıllardır yaygın olarak kullanılmaktadır. Freundlich eşitliği bir çok adsorpsiyon verisini tanımlayan ampirik bir eşitliktir. Adsorplanan madde miktarı ile denge derişimi ilişkisini göstermek üzere Freundlich H. tarafından 1907'de önerilen Freundlich izotermi genellikle sıvı çözeltilerden adsorpsiyon için kullanılmakla birlikte, gazların adsorpsiyonu için de kullanılmaktadır [51].

Bu model, Langmuir modelindeki enerji ile ilgili terim olan K_f ' in, yüzey örtüsü q 'nun bir fonksiyonu olarak değiştiği heterojen yüzey enerjileri için özel bir durumu ifade etmektedir [52]. Freundlich izotermi, adsorpsiyon ısısının yüzey örtüsü ile logaritmik olarak azaldığını kabul etmekte ve Eş. 2.3 ile ifade edilmektedir.

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

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

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

şeklindeki ifade elde edilir. Burada;

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan madde derişimi (mg/L),
 q_e : Birim adsorbent üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g),
 K_f : Adsorpsiyon kapasitesi,
 n : Adsorpsiyon şiddetinin ölçüsünü ifade etmektedir [51]

2.7.3. Temkin izotermi

Adsorpsiyon izotermlerinden bir diğeri; adsorbe olan maddeler (adsorbatlar) arasındaki etkileşimleri göz önüne alan Temkin izotermidir. Tabaka içindeki tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısı dikkate alınarak geliştirilmiş olup, adsorbatların etkileşimlerinin etkilediği alandan dolayı lineer olarak azalır. Temkin izotermi ifade eden eşitlik aşağıda verilmiştir [53].

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

Denklemdaki B;

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

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

Bu eşitlikte; A_T maksimum bağlanma enerjisi sabiti,

R ideal gaz sabiti (8,315 J/mol.K)

b_T Temkin izotermi sabitini ifade etmektedir.

Bu eşitlik yardımı ile q_e değerlerine karşılık $\ln C_e$ değerleri ile oluşturulan grafikte doğrunun eğimi B değerini ve doğrunun y eksenini kesim noktası da $B \cdot \ln A_T$ değerlerini vermektedir [54, 55].

2.7.4. Adsorpsiyon kinetiği

Kinetik, kimyasal reaksiyonların oluşumunun ne kadar hızlı şekilde gerçekleştiğini ve reaksiyon hızını etkileyen faktörlerin durumunu açıklar [2]. Kimyasal reaksiyon ve kütle aktarımı gibi potansiyel hız kontrol basamaklarını ve biyosorpsiyon mekanizmasını araştırmak üzere, çeşitli kinetik modeller kullanılmaktadır. Kinetik modeller üç başlık altında toplanabilir.

a. Birinci derecemsi (pseudo – first order) kinetik modeli

b. İkinci derecemsi (pseudo – second order) kinetik modeli

c. Partikül içi (intraparticle) difüzyon modeli

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

Birinci derecemsi kinetik modeli için;

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

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

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

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

İkinci derecemsi kinetik modeli için;

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

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

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

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

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

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

Partikül içi difüzyon modeli için;

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

Burada; q_t , t anında adsorplanan boya iyonu miktarı (mg/g) ve k_i partikül içi difüzyon hız sabiti ($\text{mg/g.dk}^{0,5}$)'dir.

Başlangıç sorpsiyon hızı;

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

eşitliği ile hesaplanabilir [55].

3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Bu çalışmada, *S. cerevisiae* mayası ile Reactive Red 239 biyosorpsiyonu ortam koşullarına bağlı olarak incelendiği için, çalışılacak özellikleri içeren çeşitli çalışmalar araştırılmıştır. Bu çalışmalarda çeşitli atıkların, değişik biyosorbentlerle biyosorpsiyonunun değişik ortam koşullarındaki çalışma özellikleri incelenmiştir.

Arıca ve Bayramoğlu yaptıkları çalışmada, kesikli sistemde Reactive Red-120 reaktif boya iyonlarının beyaz çürükçül mantar *Lentinus sajor-caju* üzerine biyosorpsiyonunu ve adsorbent derişimi, pH, sıcaklık ve iyonik bağların biyosorpsiyon üzerine etkisini incelemişlerdir. Kesikli sistemde maksimum boya giderimi, pH 3'te 800 mg/L boya derişiminde; 117,8 mg/g olarak bulunmuştur. Isı ile ön işlem görmüş mayanın boya giderimi 182,9 mg/g, asit ile ön işlem görmüş mayanın boya giderimi 138,6 mg/g, baz ile ön işlem görmüş mayanın boya giderimi 57,2 mg/g olarak bulunmuştur. Isı ve asitle ön işlem görmüş mayanın giderim kapasitesi artış gösterirken, baz ile ön işlem görmüş mayanın giderim kapasitesi azalmaktadır. Ortam pH'ı biyosorpsiyon kapasitesi üzerine etkin bir rol oynamaktadır. Biyosorpsiyon dengesinin matematiksel olarak tanımlanması için Langmuir, Freundlich ve Temkin adsorpsiyon modelleri kullanılmıştır. Reaktif Red-120'nin biyosorbent üzerine biyosorpsiyon dengesinin tanımlanmasında Temkin modelinin uygun olduğu belirlenmiştir ve boya giderimi, ikinci derece kinetik model ile açıklanmaktadır [56].

Günhan, yaptığı çalışmada, Metilen Mavisi, Alizarin Sarısı, Remazol Sarısı ve Remazol Kırmızısı gibi tekstil endüstrisinde kullanılan boyar maddelerin sulu çözeltiden uzaklaştırılması için, adsorplayıcı olarak sepiyolit, nonilamonyum sepiyolit ve dodesilamonyum sepiyolit gibi organo-sepiyolit minerallerini kullanmıştır. Bu amaçla organo-sepiyolitler, sepiyolit nonil- ve dodesilamonyum klorür tuzlarıyla modifiye edilmesiyle hazırlanmıştır. Çözeltiden adsorpsiyon deneyleri 25 °C' de kesikli yöntemle yürütülmüştür. Adsorpsiyon sonrası dengedeki boyar madde derişimleri, UV-görünür bölgede spektrofotometrik olarak Metilen Mavisi, Alizarin Sarısı, Remazol Sarısı ve Remazol Kırmızısı için absorbans

değerleri ölçülerek kalibrasyon grafiklerinden hesaplanmıştır. Adsorpsiyon verilerinden adsorpsiyon izotermi belirlenerek; sonuçlar, Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi denklemlerine uygunlukları açısından değerlendirilmiştir. Ayrıca, boyar maddelerin sulu çözeltiden adsorpsiyonları üzerine pH ve sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Langmuir ve Freundlich izoterm denklemlerine uyum gözlenmiştir. pH arttıkça Metilen Mavisi adsorpsiyonu artmış; Alizarin Sarısı, Remazol Sarısı ve Remazol Kırmızısı adsorpsiyonları ise pH arttıkça azalmıştır. Sıcaklıkla Metilen Mavisi adsorpsiyonu artarken; Alizarin Sarısı, Remazol Sarısı ve Remazol Kırmızısı adsorpsiyonlarında azalma gözlenmiştir. Sonuçlar boyar maddeleri çözeltiden uzaklaştırmak için sepiyolit ve organo-sepiyolitlerin adsorplayıcı olarak kullanılabileceğini göstermiştir [43].

Aksakal ve Uzun yaptıkları çalışmada, bir azo boya olan Reactive Red 195 (RR 195)'in *Pinus sylvestris* Linneo kozalağı ile biyosorpsiyonunu araştırmışlardır. Kesikli sistemde pH, boya derişimi, biyokütle derişimi ve temas süresinin etkisi incelenmiştir. Maksimum boya giderimi pH 1'de sağlanmıştır. 200 mg/L başlangıç boya derişiminde biyosorpsiyon kapasitesi 20 °C sıcaklıkta 6,69 mg/g iken, 50 °C'de 7,38 mg/g' a yükselmiştir. Kinetik veriler birinci derecemsi, ikinci derecemsi kinetik modellere, partikül içi difüzyon mekanizmasına uyarlanmış, deneysel verilerin ikinci derecemsi kinetik modele, birinci derecemsi kinetik modele ve partikül içi difüzyon mekanizmasına göre daha iyi bir korelasyon sağladığı görülmüştür. Biyosorpsiyon denge verilerinin matematiksel tanımlanması için Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermi kullanılmıştır. Farklı sıcaklıklarda termodinamik denge sabitleri hesaplanarak; ΔG , ΔH ve ΔS gibi termodinamik sabitler hesaplanmıştır. Sonuçlar, kozalak biyokütlesinin reaktif boyaların uzaklaştırılması için düşük maliyetli ve verimli bir biyosorbent olduğu gösterilmiştir [57].

Junxiong ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, biyolojik kok arıtma tesisinden elde edilen çamur ile Methylen Blue ve Reactive Red 4'ün uzaklaştırılmasını incelemişlerdir. Boya gideriminde pH önemli bir rol oynamaktadır. pH'ın

yükselmesiyle Methylen Blue giderimi yükselirken, Reactive Red 4 giderimi azalmaktadır. Protonlanmış çamur ile maksimum Reactive Red 4 giderimi pH 1’de 73,7 mg/g, pH 9’da Methylen Blue giderimi 235,3 mg/g bulunmuştur. [58].

Akar ve arkadaşları, yaptıkları çalışmada kesikli sistemde; pH, temas süresi, biyosorbent ve boya derişiminin bir fonksiyonu olarak *Aspergillus parasiticus* mantar biyokütlesi ile bir tekstil boyası olan Reactive Red 198’i giderim potansiyelini incelemişlerdir. Maksimum biyosorpsiyon kapasitesi pH 2 ve 2 g/L biyosorbent derişiminde $1,03 \times 10^{-4}$ mol.g⁻¹ olarak bulunmuştur. Sistem yaklaşık 50 dakikada dengeye gelmektedir. Denge verileri Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich izoterm modellerine uymaktadır. *A. Parasiticus*’un biyosorpsiyon kapasitesinin sıcaklıkla artması, renk giderim mekanizmasının endotermik olduğunu göstermiştir. Sonuçlar *A. parasiticus*’un sulu çözeltilerden Reactive Red 198’in uzaklaştırılmasında etkili bir biyosorbent olduğunu göstermiştir [59].

Akar ve Divriklioğlu modifiye edilmiş iri mantar ile Reactive Red 2 boya iyonlarının giderimini incelemişlerdir. Modifikasyon prosesi sonrası çok küçük miktarlarda mantar ile daha iyi biyosorpsiyon verimleri elde edilmiştir. pH, biyokütle konsantrasyonu, temas süresi, sıcaklık, boya derişimi, akış hızı ve kolon boyutu gibi proses parametrelerinin etkisi incelenmiştir. Biyosorpsiyon prosesi pseudo ikinci derece kinetik ve Langmuir izoterm modellerine uymaktadır. Termodinamik veriler, biyosorpsiyon prosesinin kendiliğinden gerçekleştiğini ve endotermik olduğunu doğrulamaktadır. Optimum koşullarda 1 g biyosorbent başına 141,53 mg boya çözeltilerden kısa sürede uzaklaştırılabilmiştir. Genel olarak kesikli ve sürekli sistemde elde edilen sonuçlar, çevre dostu ve verimli bir biyosorbent olan modifiye edilmiş iri mantar ile reaktif boyaların giderilebileceğini göstermektedir [60].

Aksu ve Dönmez, farklı türde maya türlerinin (*S. cerevisiae*, *Schizosaccharomyces pombe*, *Kluyveromyces marxianus*, *Candida* sp., *C. tropicalis*, *C. lipolytica*, *C. utilis*, *C. quilliermendii* ve *C. membranaefaciens*) laboratuvar koşullarında pH’ın ve boya derişimin bir fonksiyonu olarak Remazol Blue reaktif boyasını biyosorpsiyon

kapasitelerini ve hızlarını karşılaştırmışlardır. Tüm mayalar için optimum pH değeri 2 olarak belirlenmiştir. Tüm maya türleri 100 mg/L boya derişiminde yüksek biyosorpsiyon kapasitesi göstermişlerdir. Denge biyosorpsiyon kapasitesinin *Candida* sp., *C. tropicalis* ve *C. lipolytica* için boya derişiminin 400 mg/L'ye kadar artışı ile, *C. quilliermendii* ve *C. utilis* için 300 mg/L'ye kadar artışı ile, *S. cerevisiae*, *S. pombe*, *K. marxianus* ve *C. membranaefaciens* 200 mg/L'ye kadar artışı ile arttığı görülmüştür. 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 pseudo ikinci derecemsi kinetik modeli ile uyumlu olduğu bulunmuştur [61].

Kumari ve Abraham yaptıkları çalışmada *Aspergillus niger*, *Aspergillus japonica*, *Rhizopus nigricans*, *Rhizopus arrhizus* ve *S. cerevisiae* ile C.I. Reactive Black 8, C.I. Reactive Brown 9, C.I. Reactive Green 19, C.I. Reactive Blue 38, and C.I. Reactive Blue 3 boya iyonlarının biyosorpsiyonunu incelemişlerdir. Bu çalışmada, başlangıç boya derişiminin, biyosorbent derişiminin, sıcaklığın ve pH'ın adsorpsiyon kinetiği üzerine etkisi incelenmiştir. Adsorpsiyon kinetik çalışmaları, belirlenen koşullarda (pH 6, $T=20$ °C, 120 rpm karıştırma hızı, $C_d= 50$ mg/L, % 1 biyokütle derişimi) % 90-96 aralığında boya gidererek çalışılan biyosorbentler arasında en iyi sonucun *Rhizopus nigricans* ile elde edildiği göstermektedir. *S. cerevisiae* ile de 30 °C sıcaklıkta iyi sonuçlar elde edilmiştir. Elde edilen verilerin, Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modelleri ile uyumlu olduğu ve *S. cerevisiae* ve *R. nigricans* ile maksimum boya tutunumu 112-204 mg/g olduğu belirlenmiştir [62].

Farah ve arkadaşları, *S. cerevisiae* ile Astrazone Blue bazik boyasının uzaklaştırılmasını incelemişlerdir. Adsorpsiyon prosesi üzerine etkili faktörler; boya derişimi, temas süresi, sıcaklık ve pH' ır. Üç sorpsiyon izoterm modeli (Langmuir, Freundlich ve Temkin) kullanılarak denge derişimleri ve denge anındaki adsorpsiyon

kapasiteleri belirlenmiştir. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar Langmuir izoterm modeliyle diğer modellere göre daha iyi uyum göstermiştir. Hesaplanan adsorpsiyon ısı, biyosorpsiyon prosesinin kimyasal adsorpsiyon ve endotermik olduğunu göstermektedir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 30 °C sıcaklıkta ve pH 7’de 70 mg/g olarak hesaplanmıştır. Aynı koşullarda ticari granül aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi 18,5 mg/g’dır. Sonuçlar, *S. cerevisiae*’nın Astrazone Blue’nun uzaklaştırılması için iyi bir sorbent malzemesi olduğunu göstermektedir [63].

Aksu ve Çağatay, kesikli ve sürekli dolgulu yatak adsorpsiyon tekniği kullanarak Gemazol Turquoise Blue-G azo tipi reaktif boya iyonlarının *Rhizopus arrhizus* üzerine biyosorpsiyonunu incelemişlerdir. Karıştırmalı kesikli sistemde sıcaklığın, pH’ın, başlangıç boya ve biyosorbent derişiminin; sürekli dolgulu yatakta akış hızı ve başlangıç boya derişiminin etkisi incelenmiştir. Kesikli sistemde en yüksek boya tutunumu 0,5 g/L biyosorbent derişiminde, 45 °C sıcaklıkta, pH 2’de ve 812,6 mg/L başlangıç boya derişiminde 773,0 mg/g olarak bulunmuştur. Çalışılan sıcaklık aralığında (25-45 °C) ve boya derişiminde (100-800 mg/L) elde edilen denge verileri Langmuir adsorpsiyon modeli ile uyumludur. Boya tutunum prosesi ikinci derecemsi kinetik modeli ile uyumludur. Hesaplanan termodinamik parametreler adsorpsiyon prosesinin uygulanabilir ve endotermik karakterde olduğunu göstermiştir [64].

Vijayaraghavan ve Yun, Reactive Black 5 boya iyonlarının bir fermentasyon atığı olan *Corynebacterium glutamicum* ile giderimini incelemişlerdir. Yaptıkları çalışmada HCl, H₂SO₄, HNO₃, NaOH, Na₂CO₃, CaCl₂ ve NaCl ile yapılan ön işlemlerin biyosorpsiyon kapasitesine etkisini incelemişlerdir. En yüksek boya tutunumu (195 mg/g), denenen ön işlemlerden 0,1 M’lık NaOH çözeltisi ile sağlanmıştır (pH 1, C_d=500 mg/L). Düşük pH’larda ve yüksek sıcaklıklarda biyosorpsiyon veriminin arttığı gözlenmiştir. Maksimum Reactive Black 5 giderimi, 35 °C sıcaklıkta, pH 1’de Langmuir izotermine uygun olarak 419 mg/g bulunmuştur. Farklı başlangıç derişimleri (500-2000 mg/L) için kinetik parametreler pseudo birinci ve ikinci derece modellere uygulanmış ve ikinci derece modele iyi uyum sağlamıştır. ΔG , ΔH , ΔS gibi çeşitli termodinamik parametreler hesaplanmış, bu değerler

sistemin endotermik ve kendiliğinden gerçekleşen bir proses olduğunu göstermiştir. Asidik ön işlemlerin biyosorpsiyon kapasitesini arttırdığı gözlenmiştir. 0,1 M'lık NaOH çözeltisi ile boya moleküllerinin desorpsiyonu başarıyla sağlanmıştır. Sonuç olarak, yapılan çalışmalar *Corynebacterium glutamicum*'un Reactive Black 5'in biyosorpsiyonu için düşük maliyetli ve yüksek verimli bir biyosorbent olduğunu göstermektedir [65].

Patel ve Suresh yaptıkları çalışmada izole edilmiş mantar olan *Aspergillus foetidus* ile Reactive Black 5 giderimini incelemişlerdir. *Aspergillus foetidus* ile 100 mg/L boya derişiminde, asidik pH'larda (pH 2-3) %99 verimle giderim sağlanmıştır. Isı veya 0,1 M NaOH ile ön işlem görmüş mantarın ön işlem görmemiş biyokütleden daha fazla boya giderim kapasitesine sahip olduğu görülmüştür. Reactive Black 5'in denge öncesi biyosorpsiyonu farklı sıcaklıklarda yüksek korelasyon sabitleriyle ($R^2 > 0,99$) pseudo ikinci derece kinetik modele uymaktadır. Biyosorpsiyon izoterm verileri düşük boya derişimlerinde Freundlich modeline uyumludur. 0,1 M NaOH ile ön işlem görmüş biyokütlenin maksimum biyosorpsiyon kapasitesi 50 °C sıcaklıkta 106 mg/g olarak hesaplanmıştır. Termodinamik çalışmalar biyosorpsiyon prosesinin elverişli, endotermik ve kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. Boyayı, adsorbenti de sodyum hidroksit kullanarak geri kazanmak mümkündür. Geri kazanılan biyokütle, 0,1 M NaOH kullanılarak desorplanan boyayı defalarca adsorplayabilmektedir. NaOH ile ön işlem görmüş biyokütlenin boya karışımı halinde bulunan çözeltilerde boya giderimi etkindir [66].

Dutta ve arkadaşları, atık sulardaki Reactive Red 198 boyasını adsorbe etmek için TiO_2 adsorbentini kullanmaktadır. Adsorpsiyon sırasındaki karıştırma hızı 150 rpm seçilmiştir. Adsorbent miktarı olarak 1-5 g/L arası 6 farklı TiO_2 miktarı denenmiştir. pH olarak 3, 5,5 ve 7 olmak üzere üç farklı değerde çalışılmıştır. Başlangıç boya konsantrasyonu 350 mg/L olarak seçilmiştir. Ortam pH'ı 10 M HCl ve 10 M NaOH ile ayarlanmıştır. İşlem sonucunda ölçümler bir spektrofotometre yardımıyla 516 nm dalgaboyunda yapılmıştır. Sonuçlar Reactive Red 198'in TiO_2 ile adsorpsiyonunun yüksek asidik ortamda en iyi sonucu verdiğini göstermiştir. En uygun pH 3 olarak

belirlenmiştir. Dengeye gelme süresi yaklaşık 20 dakika olarak gözlenmiştir. Bu adsorpsiyonun kinetiğini, Langmuir izoterminin en iyi gösterdiği bulunmuştur. TiO_2 aktivitesi (a) ilk denemede 1 iken, 5. yenilenme sonrasında 0,594'e düşmüştür [67].

Ju ve arkadaşları, düşük maliyetli ve bölgede kolayca bulunabilen kuru aktif çamur ile Rhodamine-B biyosorpsiyonunu incelemişlerdir. Yaptıkları çalışmada boya derişimi, çamur derişimi ve ön işlem gibi çeşitli deneysel parametrelerin etkisini incelemiş ve optimum koşulları belirlemişlerdir. Sistem yaklaşık 15 dakikada dengeye gelmektedir ve Rhodamine-B çözeltiden verimli olarak uzaklaştırılabilmiştir. Aktif çamur ve boya derişimi arttıkça boya giderim performansının da arttığı görülmüştür. Asitle ön işlem görmüş biyokütle, ön işlem görmemiş veya alkali ile ön işlem görmüş biyokütleyle oranla biraz daha iyi sonuçlar sergilemiştir. Elde edilen denge verileri Langmuir adsorpsiyon modeli ile kinetik veriler de ikinci derece modele uyumludur [68].

Won ve arkadaşları, Reactive Orange 16'nın protonlanmış *Corynebacterium glutamicum* biyokütlesi ile bağlanma mekanizmalarını incelemişlerdir. Çözelti pH'nın Reactive Orange 16 gideriminde çok etkili olduğu görülmüştür. Maksimum boya giderimi pH 2' de $156,6 \pm 6,2$ mg/g; pH 4' de $64,0 \pm 2,4$ mg/g olarak bulunmuştur. Reactive Orange 16'nın çeşitli formları sıvı kromatografisi / kütle spektrometresi ile analiz edilmiştir. Sonuç olarak, *C. glutamicum*, Reactive Orange 16'nın gideriminde pH değişimine bağlı olarak potansiyel bir biyosorbenttir. Boya giderimi asidik koşullarda maksimum, nötral pH değerlerinde ihmal edilebilir seviyedeysen, bazik pH koşullarında yeniden artış göstermektedir [69].

Kyzas ve Lazaridis, karboksil ve amid grupları ile aşılınmış çapraz bağlı kitosan türevleri kullanarak sulu çözeltilerden reaktif (Remazol Yellow Gelb 3RS) ve bazik boya (Basic Yellow 37) giderimini incelemişlerdir. Adsorbentin yeniden kullanımı ardışık sorpsiyon ve desorpsiyon çevrimleri ile doğrulanmıştır. Denge verileri Langmuir, Freundlich ve Langmuir–Freundlich izotermine, kinetik veriler ise pseudo-ikinci derece denklemlere uygulanmıştır. Pudra haline getirilmiş kitosanın

boncuk yapısındaki kitosana oranla daha yüksek sorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görülmüştür. Amid grupları ile aşılınmış kitosanın pH 2’de ($q=1211$ mg/g) reaktif boyaların biyosorpsiyonunda; karboksil grupları ile aşılınmış kitosanın pH 10’da ($q=595$ mg/g) bazik boyaların biyosorpsiyonunda üstün bir sorbent olduğu görülmüştür. Her iki durum için de sistemin 1 g/L biyosorbent derişiminde 4 saatte dengeye geldiği görülmüştür. Biyosorbentlerin karakterizasyonu taramalı elektron mikroskopu, partikül boyutu analizleri ve FTIR spektroskopisiyle yapılmıştır [70].

İp ve arkadaşları, fosforik asitle aktive edilmiş iki bambu esaslı aktif karbon ve geleneksel adsorbentler karbon F400, kemik kömürü ve turba kömürü olmak üzere beş adsorbent ile Reactive Black 5 biyosorpsiyonunu ve desorpsiyonunu incelemiştir. Tek tabakalı doygunluk adsorpsiyon kapasiteleri Langmuir izoterm analizleri ile belirlenmiştir. Biyosorpsiyon kapasitesi aktif karbon F400 için 176 mg/g, kemik kömürü için 157 mg/g, turba için 7 mg/g, yüzey alanı 2123 m²/g olan bambu karbon türü için 447 mg/g ve yüzey alanı 1400 m²/g olan bambu karbon türü için 545 mg/g olarak hesaplanmıştır. Deneysel veriler Langmuir, Freundlich ve Redlich-Peterson izotermine uygulanmış, en iyi uyumu Redlich-Peterson izotermine göstermiştir. Sodyum fosfat formunda tuz ilavesinin biyosorpsiyon kapasitesini her iki bambu karbonu içinde 900 mg/g’lara kadar yükselttiği görülmüştür [71].

Kodal, tekstil endüstrisinde oldukça yaygın olarak kullanılan ve atık sularında sıkça karşılaşılan reaktif boyar maddelerden anyonik yapıdaki Remazol Black B’nin ve yüzey aktif maddelerden katyonik karakterdeki Cetyl Trimethylammonium Bromide’in şeker fabrikası atığı kuru şeker pancarı küspesine ve kurutulmuş *Rhizopus arrhizus* küf mantarına tekli ve ikili karışımlarının biyosorpsiyonunu 25 °C sabit sıcaklık ve karıştırma hızında kesikli sistemde incelemiştir. Remazol Black B’nin ve Cetyl Trimethylammonium Bromide’in tekli olarak kuru şeker pancarı küspesine ve kurutulmuş *R. arrhizus*’a adsorpsiyonlarında optimum pH değerleri her iki adsorbent için de sırasıyla 2 ve 8 olarak saptanmıştır. Optimum olarak saptanan pH değerlerinde küspeye Remazol Black B’nin adsorpsiyonunda başlangıç

derişiminin 500 mg/l'ye, Cetyl Trimethylammonium Bromide adsorpsiyonunda ise 200 mg/l'ye kadar artmasıyla her bir bileşen için adsorpsiyon hız ve kapasitesinin arttığı; adsorpsiyon veriminin ise azaldığı gözlenmiştir. *R. arrhizus* için ise 1250 mg/l başlangıç Remazol Black B derişiminde ve 200 mg/l başlangıç Cetyl Trimethylammonium Bromide derişiminde en yüksek kapasite ve verim değerleri elde edilmiştir. Her bir kirletici-sorbent sistemi için adsorpsiyon dengesinin matematiksel tanımlanmasında Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson ve Koble-Corrigan adsorpsiyon modelleri kullanılmış; model sabitleri saptanmış ve adsorpsiyon dengesinin hangi modele en iyi uyduğu belirlenmiştir. Remazol Black B - Cetyl Trimethylammonium Bromide ikili karışımlarının her iki biyosorbente adsorpsiyonunda da optimum pH değeri RBB için 8'e kaymıştır. Bu durumda ikili karışım deneyleri pH 8'de gerçekleştirilmiştir. Remazol Black B – Cetyl Trimethylammonium Bromide ikili karışımlarının kuru şeker pancarı küspesine adsorpsiyonunda, kirleticilerden birinin derişimi sabit tutulurken diğer kirleticinin derişimi değiştirilerek, birinci bileşenin ikinci bileşenin adsorpsiyon kapasitesini nasıl etkilediği araştırılmıştır [4].

Marques ve arkadaşları (2000), bir bira endüstrisi atığından alınan *S. cerevisiae*'nin endüstriyel bir türünü, sulu çözeltilerdeki kurşun, kadmiyum ve bakırın uzaklaştırılmasında kullanmışlardır. Elde edilen biyokütlenin, metal çözeltilerinin biyosorpsiyonunda doğrudan kullanımı ile inkübe edilip destile su ile yıkandıktan sonra biyosorpsiyonda kullanımı sonunda elde edilen metal giderim etkinlikleri karşılaştırılmıştır. Yıkanmadan kullanılan biyokütle ile yapılan tüm deneylerde ortam pH'ı 4,5'tan 7 – 8 arasına kaymıştır. Bu pH artması, metal çökelme etkisini gerçekleştirmiştir. Biyosorpsiyonda yıkanmış biyokütle kullanıldığında, Cu(II) için benzer bir giderim profili elde edilirken, Pb(II) ve Cd(II) için farklı giderim profilleri oluşmuştur. Biyosorpsiyon prosesi esnasında ortam pH'ının sürekli veya aralıklı olarak ayarlanması, metal giderimini olumsuz yönde etkilemiştir. Bu durumda, Cd(II) biyosorplanamamış ve Cu(II) giderimi %76'dan %33'e düşmüştür. Ancak Pb(II) giderimi her zaman çok fazladır (%89) ve pH kontrolünden çok az etkilenmiştir. Elde edilen sonuçlar, her bir katyon için farklı bir giderim mekanizması

önermektedir. Cu(II), proses esnasında oluşan pH artmasına bağlı olarak çökelme ve metal sorpsiyonu ile giderilirken, Cd(II) giderimi tamamen pH'taki artmaya bağlıdır. Pb(II) ise, pH 4,5'te ve biyokütle varlığında, çok hızlı bir şekilde ve tamamen giderilmiştir [72].

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

Kertmen, *Aspergillus flavus*'u; Night Blue, Kristal Viyole ve Metilen Mavisi'nin sulu çözeltiden adsorpsiyon tekniği ile uzaklaştırılması için biyosorbent olarak kullanmıştır. Biyosorpsiyon üzerine, temas süresi, çözelti derişimi, pH ve sıcaklığın etkisi araştırılmıştır. Adsorplanan maksimum boyar madde miktarının 90. dakikada meydana geldiği görülmüştür. Ve bu nedenle 90. dakika biyosorpsiyon dengesi olarak kabul edilmiştir. Her üç boyar madde için artan derişimle adsorplanan boyar madde miktarı artarken, artan sıcaklıkla azalma gözlenmiştir. Ayrıca Kristal Viyole ve Metilen Mavisi için artan pH ile biyosorplanan madde miktarı artarken, Night Blue için ise artan pH ile azalma gözlenmiştir. İzoterm incelemelerinin bir sonucu olarak ise Freundlich izoterm modeline en iyi uyum gözlenmiştir [74].

Akın, Türk tekstil endüstrisi atık sularında sıkça karşılaşılan reaktif boyar maddelerden Remazol Black-B ve Gemazol Turkuaz Blue-G ile Remazol Black-B Gemazol Turkuaz Blue-G ikili karışımlarının farklı yöntemlerle hazırlanmış (ön işlemsiz, kurutulmuş, otoklavlanmış, asit ile ön işlenmiş, baz ile ön işlenmiş) aktif çamur biyosorbentlerine adsorpsiyonunu kesikli sistemde incelemiştir. Deneysel çalışmalarda her bir sorbent ve her bir boyar madde için başlangıç pH'ının, sıcaklığın ve başlangıç boyar madde derişiminin başlangıç biyosorpsiyon hız ve kapasitesine etkileri incelenmiştir. Remazol Black-B ve Gemazol Turkuaz Blue-G reaktif boyar maddelerinin aktif çamur biyosorbentlerine adsorpsiyonunda optimum pH değeri 2 olarak saptanmıştır. Tüm sorbentler için maksimum adsorpsiyon kapasitesine 25° C'de ulaşılmıştır. Her bir biyosorbent için Remazol Black-B ve Gemazol Turkuaz Blue-G başlangıç derişiminin 500 mg/L'ya kadar artmasıyla, adsorpsiyon hız ve kapasitesinin arttığı, adsorpsiyon veriminin ise azaldığı gözlenmiştir. Her bir kirletici-sorbent sistemi için adsorpsiyon dengesinin matematiksel tanımlanmasında Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson ve Koble-Corrigan adsorpsiyon modelleri kullanılmış, model sabitleri saptanmış ve adsorpsiyon dengesinin hangi modele en iyi uyduğu belirlenmiştir. Adsorpsiyon mekanizmasını araştırmak üzere deneysel verilere çeşitli kinetik modeller uygulanarak kinetik sabitler de bulunmuştur. Remazol Black / B-Gemazol Turkuaz Blue-G ikili karışımlarının kurutulmuş aktif çamur biyosorbentine adsorpsiyonu 25 °C'de incelenmiş, boyar maddelerden birinin derişimi sabit tutulurken diğer boyar maddenin derişimi değiştirilerek, birinci bileşenin ikinci bileşenin adsorpsiyon hızını ve dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan miktarını nasıl etkilediği araştırılmıştır. Ortamdaki Remazol Black-B boyar madde iyonlarının varlığının, Gemazol Turkuaz Blue-G adsorpsiyonunu, Gemazol Turkuaz Blue-G boyar madde iyonlarının varlığının ise Remazol Black-B adsorpsiyonunu azalttığı gözlenmiştir [32].

4. DENEYSEL ÇALIŞMA

Yapılan deneysel çalışmalar Reactive Everzol (Reactive Red 239) boyasının sulu çözeltilerden biyosorpsiyonu için kullanılacak *S. cerevisiae* mayasının laboratuvar koşullarında üretimini; biyosorpsiyon için optimum koşulların belirlenmesinde, temas süresi, pH, sıcaklık, başlangıç boya konsantrasyonu derişimi, biyokütle miktarı, maya yaşı, ön işlemden geçirme, tuz etkisi parametrelerinin incelenmesini; UV cihazı kullanılarak boya analizi yapılmasını; elde edilen veriler kullanılarak bu sistemin kinetik ve termodinamik açıdan incelenmesini kapsamaktadır.

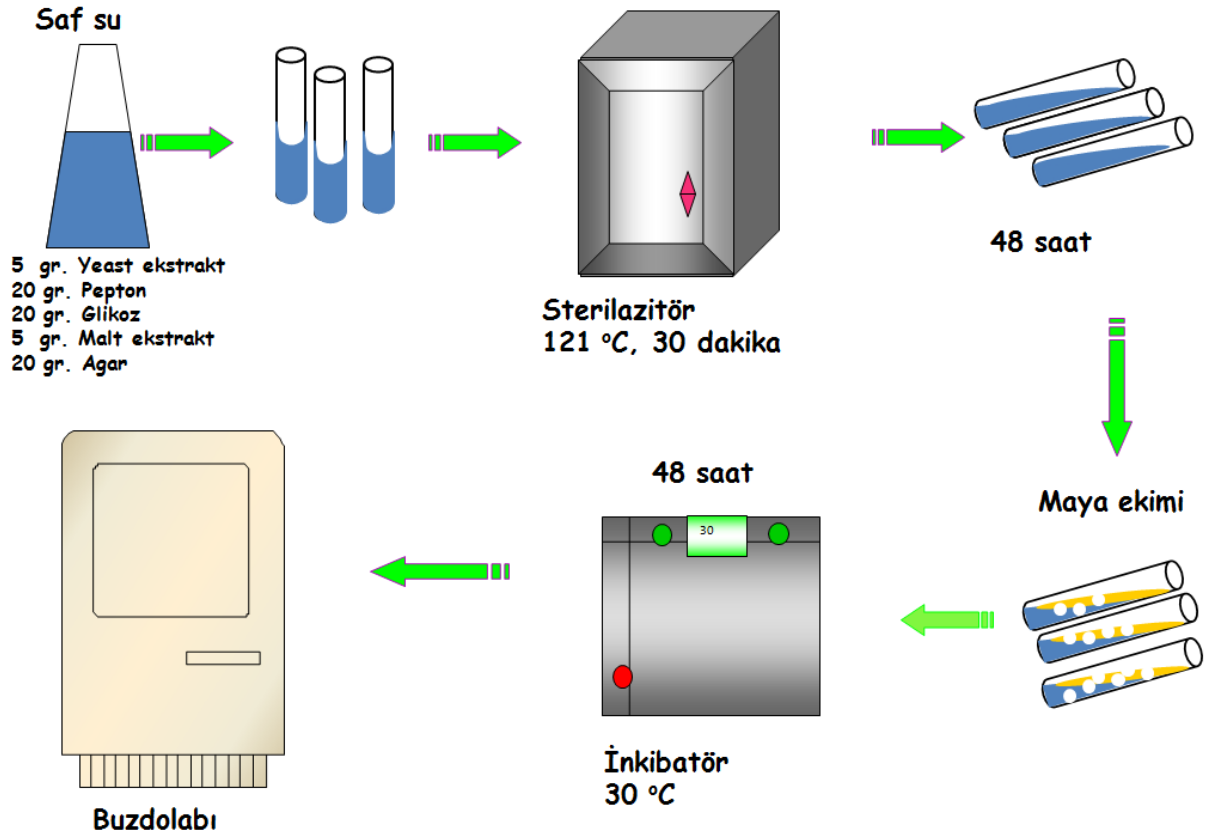
4.1. Mikroorganizma Üretimi

Yapılan biyosorpsiyon deneylerinde, Refik Saydam Hıfzıssıhha Merkezi'nden liyofiliz stok kültürü halinde alınan 251 TP (3-2) kodlu *S. cerevisiae* mayası kullanılmıştır.

4.1.1. Eğik agar ortamının hazırlanması

Eğik agar ortamı, canlı mikroorganizmaların üzerine aşılandığı kültür ortamıdır. 1 litre eğik agar ortamı içinde bulunan maddeler 20 g glikoz, 20 g pepton, 5 g malt ekstrakt, 5 g yeast ekstrakt, 20 g agar ve saf sudur.

Besi ortamı hazırlandıktan sonra tüplere aktarılarak, bu tüplerin ağızları kapatılır. Sterilizatöre konulan tüpler, burada 121°C'de 30 dakika boyunca steril edilir. Sterilizasyon işleminden sonra tüpler yüzeye eğik duracak şekilde yerleştirildikten sonra katılaşması için 48 saat beklenir. Buzdolabında 2-6°C'de muhafaza edilen mikroorganizmalar, 48 saat sonunda yeterli katılığa gelen besi ortamına sterile edilmiş öze yardımıyla aşılanır. Besi ortamına aşılamaadan sonra, mikroorganizmalar 30°C'de 48 saat boyunca inkübatörde bekletilerek gelişmeleri sağlanır. Bu süre sonunda daha sonra kullanılmak üzere saklama şartlarına uygun olarak buzdolabına kaldırılır. Eğik ortamın hazırlanması ve maya ekimi işlem basamakları ve deney düzeneği Şekil 4.1.'de gösterilmiştir [75].



Şekil 4.1. Eğik agar ortamının hazırlanması ve hazırlanan ortama mikroorganizmaların aşılınması

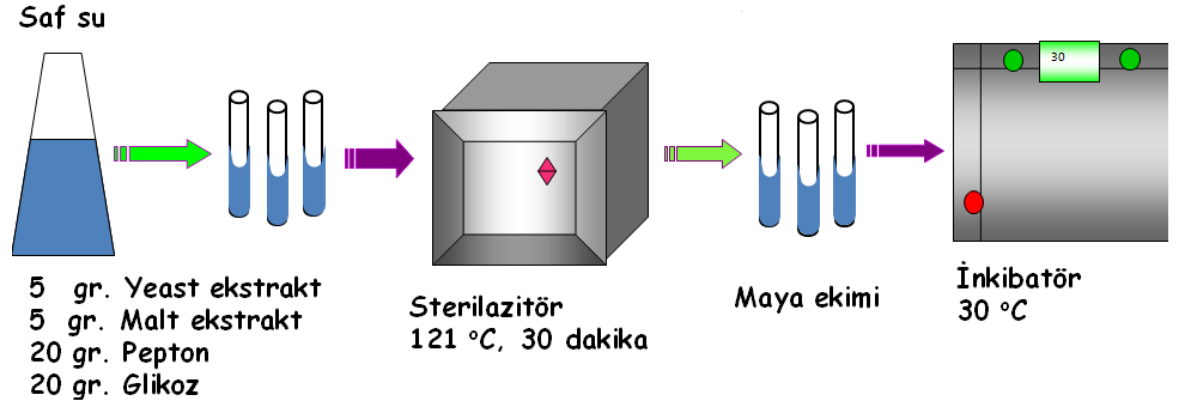
4.1.2. Ön aktifleştirme ortamının hazırlanması

Yapılan literatür araştırmalarında *S. cerevisiae* mayasına üreme ortamı öncesi uygulanan ön aktifleştirme işleminin, mikroorganizmanın üreme ortamında daha aktif olmasını sağladığı görülmüştür.

1 litre ön aktifleştirme ortamı içinde bulunan maddeler 20 g glikoz, 20 g pepton, 5 g malt ekstrakt, 5 g yeast ekstrakt ve saf sudur.

Ön aktifleştirme ortamı hazırlandıktan sonra tüplere aktararak, bu tüplerin ağızları kapatılır. Sterilizatöre konulan tüpler, burada 121°C’de 30 dakika boyunca steril edilir. Buzdolabında 2-6°C’de muhafaza edilen mikroorganizmalar, sterilize edilmiş

ön aktifleşme ortamına sterile edilmiş öze yardımıyla aşılır. Ön aktifleşirme ortamına aktarımdan sonra, mikroorganizmalar 30°C’de 24 saat boyunca inkübatörde bekletilerek ön aktifleşirme işlemi gerçekleştirilmiş olur [76]. Ön aktifleşirme işlem basamakları ve deney düzeneği Şekil 4.2.’de gösterilmiştir [75].



Şekil 4.2. Ön aktifleşirme işlem basamakları ve deney düzeneği

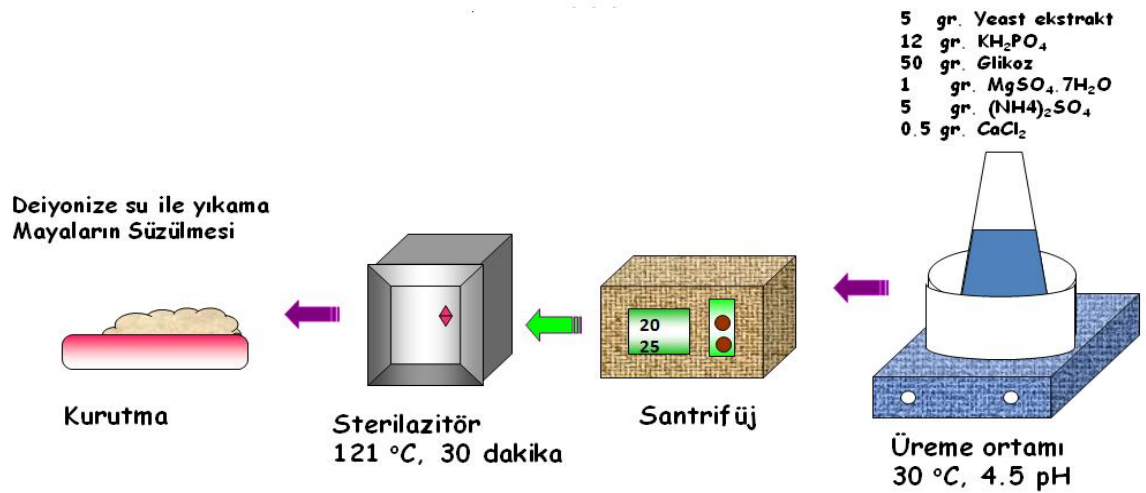
4.1.3. Üreme ortamının hazırlanması

Bu aşamada, biyosorpsiyon deneylerinde biyosorbent olarak kullanılacak mikroorganizmaların üreme ortamı hazırlanır.

1 litre üreme ortamı içinde bulunan maddeler 50 g glikoz, 5 g Yeast Ekstrakt, 12 g KH_2PO_4 , 5 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 1 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,5 g CaCl_2 ’dir.

Çizelge 4.3.’te verilen maddelerle hazırlanan çözeltinin pH’ı 1M H_2SO_4 kullanılarak 4,5’e ayarlandıktan sonra sterilizatörde 121°C’de 30 dakika boyunca steril edilir. Daha sonra ön aktifleşirme ortamında 24 saat bekletilmiş olan mikroorganizmaların üreme ortamına aktararak 30°C’de manyetik karıştırıcı yardımıyla 440 rpm karıştırma hızıyla üremeleri sağlanır [76].

S. cerevisiae mayası ile daha önce yapılan çalışmalarda bu maya için üreme eğrisinin 13. ve 25. saatler arasında logaritmik evrede olduğu gözlemlenmiştir. Literatürdeki çalışmalardan yararlanılarak deneysel çalışmalarda kullanılan *S. cerevisiae* organizmaları için üreme süresi 21 saat olarak belirlenmiştir. En yüksek aktifliğe sahip mikroorganizmadan yararlanmak adına; üreme evresinin 21. saatinden alınan mikroorganizmalar, biyosorpsiyon deneylerinde kullanılmıştır. 21. saat sonunda üreme ortamı, 2000 rpm’de 20 dakika boyunca santrifüj edilerek mikroorganizmanın sıvı fazdan ayrılması sağlanmıştır. Deionize su ile yıkanarak santrifüj tüplerinden alınan mikroorganizmalar, sterilizatörde 121°C’de 30 dakika boyunca steril edilir. Daha sonra filtre kağıdı sayesinde süzülen bu çözeltiden alınan mikroorganizmalar oda sıcaklığında kurutulur ve öğütücüden geçirilerek yüzey alanları artırılır. Yüzey alanı artırılmış mikroorganizmalar, biyosorpsiyon deneylerinde kullanılmak üzere desikatörde saklanır. Üreme süresinin belirlenmesinde yararlanılan *S. cerevisiae* mikroorganizması üreme eğrisi Ek-1’de verilmiştir. Mikroorganizma üretimi işlem basamakları ve deney düzeneği Şekil 4.3.’te gösterilmiştir [70,75].



Şekil 4.3. Mikroorganizma üretimi işlem basamakları ve deney düzeneği

4.2. Biyosorpsiyon Deneyleri

4.2.1. Boyanın analizi

Dalga Boyu Taraması

Reactive Red 239 için maksimum dalga boyu PG Instruments LTD. +80 UV/VIS Spektrometresi ile belirlenmiştir. UV cihazında spektrum taraması yapılarak, farklı dalga boylarında okunan absorbans değerleri kaydedilmiştir. UV cihazındaki tüm analizler maksimum absorbans değerinin görüldüğü dalga boyunda yapılmıştır.

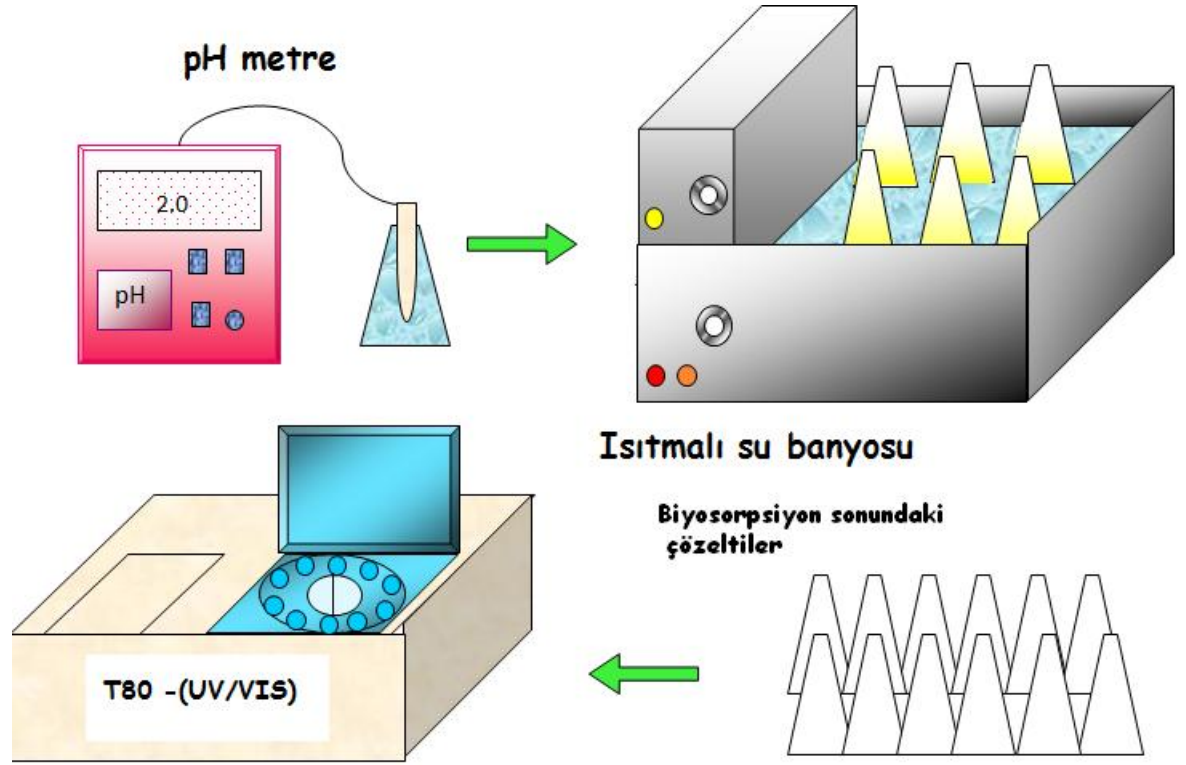
Kalibrasyon Eğrisinin Çizilmesi

Farklı derişimlerde (0-50 ppm) belirli aralıklarda çözeltiler hazırlanarak, UV cihazında daha önceden belirlenmiş dalga boyunda absorbans değerleri okunmuştur. Bu değerler kullanılarak kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur. Daha sonra yapılan analizlerde kaydedilen absorbans değerleri ve bu kalibrasyon eğrisi yardımıyla derişim değerleri hesaplanmıştır.

4.2.2. *S. cerevisiae* ile Reactive Red 239'un biyosorpsiyonu

Bu çalışmada Reactive Red 239 boyasının *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyonuna etki eden parametreler incelenerek en uygun koşullar belirlenmiştir. Biyosorpsiyon deneylerinde kullanılan çözeltiler; Reactive Red 239 boyası ve saf su ile hazırlanmıştır. Çözeltilerin pH ayarlamaları 0,1 M H₂SO₄ ve 0,1 M NaOH ile yapılmıştır. pH ayarlaması sırasında eklenen H₂SO₄ ve NaOH maddelerinin hacmi ihmal edilmiştir. Bütün biyosorpsiyon deneyleri sallamalı su banyosunda 140 rpm hızında gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneylerde ppm birimi, mg/L birimine eşit olarak düşünülmüştür. Biyosorpsiyon deneyleri sırasında, çözeltilerden farklı

zamanlarda örnekler alınarak analiz edilmiştir. Biyosorpsiyon deney basamakları genel olarak şekil 4.4 ile ifade edilmiştir [75].



Şekil 4.4. Biyosorpsiyon deney düzeneği

Denge Zamanının Belirlenmesi

S. cerevisiae mikroorganizması ile çözeltideki Reactive Red 239 konsantrasyonunun temas süresi ile değişimi incelenmiştir. Reactive Red 239 konsantrasyonunun sabit kaldığı süre, dengeye gelme süresi olarak belirlenmiştir. Bu amaçla literatürdeki çalışmalardan yararlanılarak pH 2, başlangıç boya konsantrasyonu 200 ppm, sıcaklık 25°C, biyokütle miktarı 2 g/L, karıştırma hızı 140 rpm olarak belirlenip, deney sallamalı su banyosunda gerçekleştirilmiştir. Çeşitli zaman aralıklarında alınan numuneler analiz edilerek Reactive Red 239 konsantrasyonunun zamana karşı değişimi incelenmiştir.

pH'in Reactive Red 239 Biyosorpsiyonuna Etkisi

pH'in, Reactive Red 239 boyasının *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyonuna etkisini incelemek için pH 2; 3; 4; 5 ve 6 değerleri denenmiştir. Çözeltilerin pH ayarlamaları 0,1 M H₂SO₄ ve 0,1 M NaOH ile yapılmıştır. pH ayarlaması sırasında eklenen H₂SO₄ ve NaOH maddelerinin hacmi ihmal edilmiştir. Yapılan literatür araştırmaları sırasında düşük pH'larda adsorpsiyon kapasitesinin daha yüksek olduğu belirlendiğinden asidik ortamda çalışılmıştır. Bu deneylerde biyokütle derişim 2 g/L, başlangıç boya çözeltisi derişimi 200 ppm ve sıcaklık 25⁰C olarak seçilmiştir.

Sıcaklığın Reactive Red 239 Biyosorpsiyonuna Etkisi

Sıcaklığın, Reactive Red 239 boyasının *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyonuna etkisini incelemek için 20⁰C, 25⁰C, 30⁰C, 40⁰C, 50⁰C sıcaklıkları denenmiştir. Sıcaklıkların ayarlanması için su banyosu kullanılmıştır. Bu deneylerde biyokütle derişim 2 g/L, başlangıç boya çözeltisi derişimi 200 ppm ve pH 2 olarak seçilmiştir.

Başlangıç Reactive Red 239 Derişiminin Biyosorpsiyona Etkisi

Başlangıç Reactive Red 239 derişiminin, *S. cerevisiae* biyosorpsiyonuna etkisini incelemek için başlangıç boya derişimi olarak 50, 100, 200, 300 ve 400 ppm değerleri denenmiştir. Bu deneylerde biyokütle derişimi 2 g/L, sıcaklık 25⁰C ve pH 2 olarak seçilmiştir.

Biyokütle Derişiminin Reactive Red 239 Biyosorpsiyonuna Etkisi

Biyokütle derişiminin, Reactive Red 239 boyasının *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyonuna etkisini incelemek için 0,5; 1; 2; 3 g/L değerleri denenmiştir. Bu deneylerde sıcaklık 25⁰C, başlangıç boya çözeltisi derişimi 200 ppm ve pH 2 olarak seçilmiştir.

Ön İşlem Uygulanmış Mayaların Reactive Red 239 Biyosorpsiyonunda Kullanımı

Biyosorpsiyonda kullanılan mayanın giderim etkinliğini arttırmak için mayaya bir takım ön işlemler uygulanmıştır. Bu amaçla maya; etanol, ısı, NaOH ve metanol ile muamele edilerek biyosorpsiyonda kullanılmıştır. Ön işlem uygulanan mayalar, en uygun koşullar olan pH 2, 20⁰C sıcaklık, 200 ppm başlangıç boya çözeltisi derişimi, 2 g/L biyokütle derişimi değerleriyle biyosorpsiyonda kullanılmıştır.

Metanol ile İşlem

1 g biyokütle, 60 mL metanol ile karıştırılır ve sonra bu karışıma 0,6 mL derişik HCl eklenir. Reaksiyon karışımı, sallamalı su banyosunda 125 rpm'de 6 saat karıştırılır ve sonra karışım filtre kağıdından süzülür. Elde edilen biyokütle sırasıyla deiyonize su, 0,2 M sodyum karbonat ve tekrar deiyonize su ile yıkanır. Biyokütle 70⁰C'de 10 saat boyunca kurutulur [77].

Isı ile İşlem

1 g biyokütle 20 mL deiyonize su ile karıştırılır ve bu karışım 121⁰C'de 30 dakika sterilize edilir. Isı işleminden sonra, biyokütle 2500 rpm'de 20 dakika santrifüj edilerek ayrılır. Son olarak, biyokütle 70⁰C'de 12 saat boyunca kurutulur [78].

Etanol ile İşlem

1 g biyokütle 20 mL 700 g/L etanol çözeltisinde 20 dakika bekletilir. Etanol işleminden sonra, biyokütle 2500 rpm'de 20 dakika santrifüj edilerek ayrılır. Son olarak, biyokütle 70⁰C'de 12 saat boyunca kurutulur [78].

NaOH ile İşlem

1 g biyokütle 20 mL 1 M NaOH ile karıştırılır ve bu karışım 121⁰C’de 30 dakika sterilize edilir. NaOH işleminden sonra, biyokütle 2500 rpm’de 20 dakika santrifüj edilerek ayrılır ve fazla NaOH’ı gidermek için birkaç kez deiyonize su ile yıkanır, 70⁰C’de 12 saat boyunca kurutulur [78].

Üreme Eğrisinin Farklı Fazlarından Alınan Mayaların Reactive Red 239 Biyosorpsiyonuna Etkisi

Saccharomyces cerevisiae’nın üreme eğrisinin farklı fazlarından alınan mayalar biyosorpsiyonda kullanılarak giderim etkinlikleri karşılaştırılmıştır. Bu amaçla üreme eğrisinin logaritmik ve durağan fazlarından maya alınmıştır. *Saccharomyces cerevisiae*’nın üreme eğrisinde logaritmik faz 13 ile 25. saatler arasında değişmektedir [76]. *S. cerevisiae* mayası için üreme eğrisi Ek-1’de verilmiştir. Bu yüzden logaritmik fazdan alınan mayalar 13. ve 21. saatlerde, durağan fazdan alınan mayalar ise 35. saatte alınmıştır. Farklı yaşlardaki bu mayalar, en uygun koşullar olan pH 2, 25⁰C sıcaklık, 200 ppm başlangıç boya çözeltisi derişimi, 2 g/L biyokütle derişimi değerleriyle biyosorpsiyonda kullanılmıştır.

Tuzun Reactive Red 239 Biyosorpsiyonuna Etkisi

Tuzun, Reactive Red 239 boyasının *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyonuna etkisini incelemek için farklı başlangıç boya derişimlerindeki çözeltilere 10; 20; 50 g/L derişimlerde NaCl eklenmiştir. Bu deneylerde sıcaklık 25⁰C, başlangıç boya çözeltisi derişimi 50-100-200 ppm ve pH 2 olarak seçilmiştir.

Biyosorpsiyonda kullanılan mayanın desorpsiyonu ve yeniden kullanımı

Biyosorpsiyonda kullanılan maya 0.1 M'lık NaOH çözeltisi ve 0.1 M'lık HCl çözeltisi ile muamele edilerek desorpsiyon gerçekleştirilmiştir. İşlem süresi dengeye gelme süresine eşit olarak alınmıştır.

Toplam desorpsiyon verimi aşağıdaki denklige göre hesaplanabilir [79];

$$Toplam\ desorpsiyon\ verimi\ (\%) = \frac{C_{des} + C_{dsu}}{C_{ad}} \quad (4.1)$$

Burada;

C_{des} ; Ortamdaki boyar madde konsantrasyonu

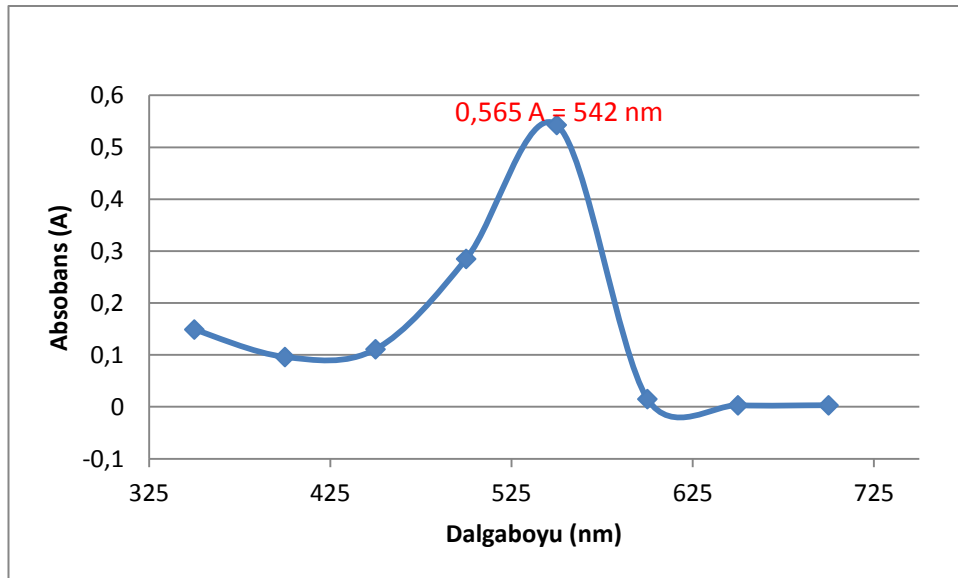
C_{dsu} ;Suya geçen boyar madde konsantrasyonu

C_{ad} ; Adsorplanan boyar madde konsantrasyonu

5. DENEYSEL BULGULAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ

5.1. Reactive Red 239 Boyasının Dalga Boyunun Belirlenmesi

Reactive Red 239 için maksimum dalga boyu PG Instruments LTD. +80 UV/VIS Spektrometresi ile belirlenmiştir. UV cihazında spektrum taraması yapılarak, farklı dalga boylarında okunan absorbans değerleri kaydedilmiştir (Ek-2). Elde edilen bu veriler şekil 5.1. ile grafiğe dökülmüştür. Maksimum absorbans değeri 542 nm dalga boyunda elde edilmiştir. UV spektrofotometresinde yapılan tüm analizler maksimum 542 nm dalga boyunda yapılmıştır.

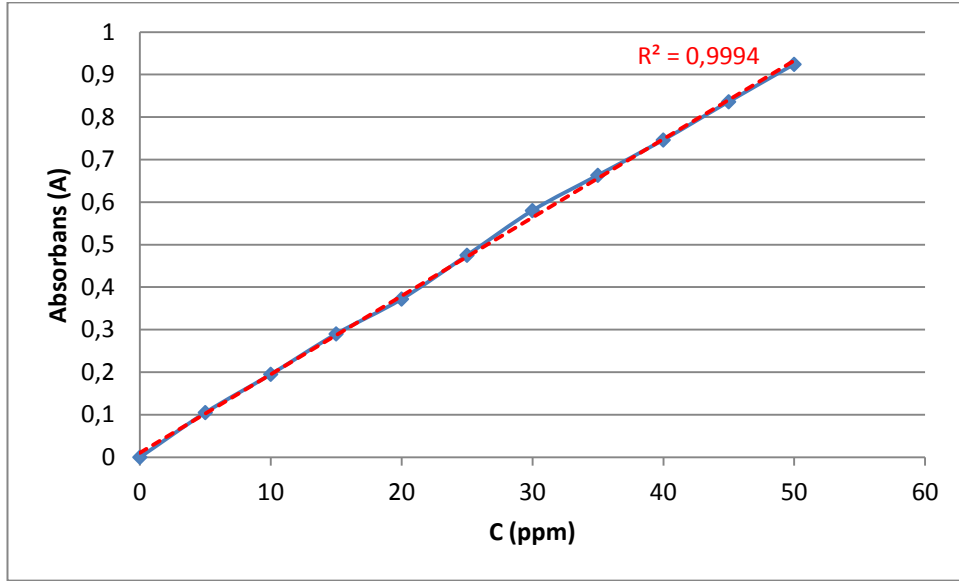


Şekil 5.1. Reactive Red 239 spektrum taraması

5.2. Reactive Red 239 Boyasının Kalibrasyon Eğrisinin Çizilmesi

Biyosorpsiyon deneylerinde Reactive Red 239 konsantrasyonları UV spektrofotometresinde absorbans ölçümüyle belirlenmiştir. Deney süresince elde edilen verilerden derişim değerine ulaşabilmek için kalibrasyon grafiğı oluşturulmuştur. Bu amaçla 200 ppm'lik boyar madde çözeltisinden sırası ile 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50 ppm'lik çözeltiler hazırlamak için sırasıyla 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 ml çözeltiler alınarak 100 mL'ye seyreltilmiştir. UV

spektrofotometresinde farklı derişimlerdeki çözeltilere karşı okunan absorbans değeri elde edilmiş (Ek-3) ve okunan absorbans değerlerine karşılık boyar madde derişimleri Şekil 5.2.'deki gibi grafiğe geçirilerek kalibrasyon grafiği elde edilmiştir. R^2 değeri 0,9994 olarak bulunmuştur.



Şekil 5.2. Reactive Red 239 kalibrasyon grafiği

5.3. Reactive Red 239'un *S. cerevisiae* ile Biyosorpsiyonunda Denge Süresinin Belirlenmesi

Yapılan bu çalışmada *S. cerevisiae* mikroorganizması ile çözeltideki Reactive Red 239 konsantrasyonunun temas süresi ile değişimi incelenmiştir.

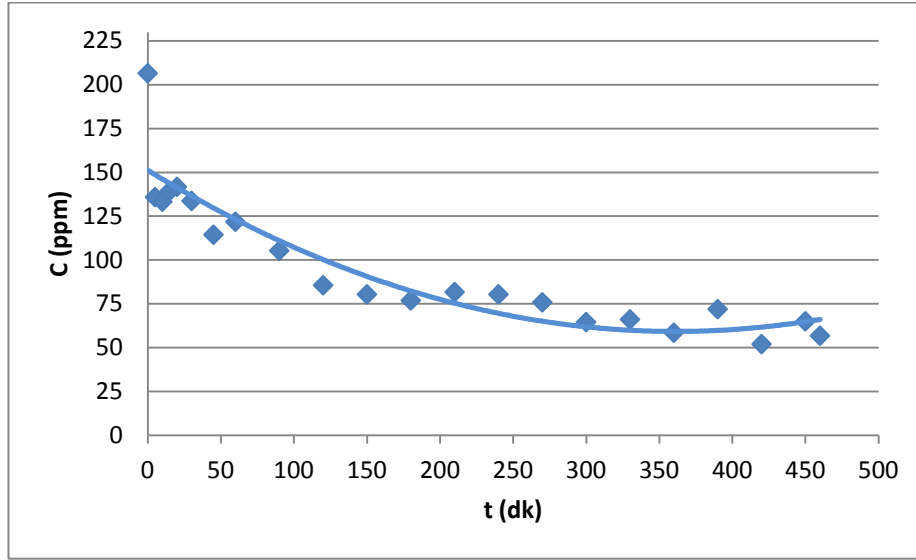
İlk olarak oluşabilecek hataları önlemek için, deney sırasında cam erlen kullanıldığında Reactive Red 239 derişimde azalma olup olmadığı, yani boyar maddenin cam tarafından absorbe edilip edilmediği kontrol edilmiştir. Bu deney sonunda, cam erlende hazırlanan 200 ppm reaktif boya çözeltisinin derişiminin değişmediği görülmüştür. Ölçülen deneysel değerler Çizelge 5.1.'de verilmiştir.

Çizelge 5.1. *S. cerevisiae* eklenmemiş Reactive Red 239 kontrol çözeltilerinin başlangıç ve 180 dk sonundaki derişimleri

	C_{t=0} (ppm)	C_{t=180} (ppm)
Kontrol Çözeltisi I	197,43	192,23
Kontrol Çözeltisi II	190,71	187,03
Kontrol Çözeltisi III	196,56	193,31

Literatürden reaktif boyaların biyosorpsiyonu için uygun ortam koşulları araştırılmış ve ortalama olarak belirlenen koşullarda bir deney yapılarak biyosorpsiyonun dengeye gelme süresi belirlenmiştir. Literatürdeki çalışmalardan yararlanılarak pH 2, başlangıç boya konsantrasyonu 200 ppm, sıcaklık 25⁰C, biyokütle miktarı 2 g/L, karıştırma hızı 140 rpm olarak belirlenip, deney sallamalı su banyosunda gerçekleştirilmiştir. Literatür araştırmasına göre, sallama hızı 0 ile 200 rpm arasında arttırıldığında biyosorpsiyon kapasitesi de artmaktadır [80]. Bu sebeple, yapılan deneylerde sallama hızı bir parametre olarak alınmamış, ortalama bir değer olan 140 rpm alınmıştır.

Biyosorpsiyon deneyi için maya eklenmeden önce başlangıç boya derişimini belirlemek amacıyla numune alınmadan, erlen sallamalı su banyosunda 10 dakika bekletilerek sıcaklığın çalışma sıcaklığına gelmesi sağlanmıştır. Ortama maya eklendikten sonra çeşitli zaman aralıklarında alınan numuneler analiz edilerek elde edilen sonuçlar Ek-4'te verilmiştir. Elde edilen veriler ile Reactive Red 239 biyosorpsiyonu için % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi değerleri hesaplanmıştır. Reactive Red 239 konsantrasyonunun zamana karşı değişimi Şekil 5.3.'te verilmiştir.



Şekil 5.3. Reactive Red 239 çözeltisi biyosorpsiyonu için zamana bağlı olarak derişim değışimi (pH=2; T=25°C; C₀=200 ppm; C_b=2 g/L; Karıştırma hızı=140 rpm)

Şekil 5.3.'e göre Reactive Red 239 konsantrasyonu ilk 120 dk içinde hızlı bir şekilde azalmış, bu aşamadan sonraki süreçte ise biyosorpsiyon, yavaşlayan hızla devam etmiştir. Reactive Red 239 biyosorpsiyonunda 180. dakikadan sonra değışimin çok az olduğu gözlenmiştir.

Biyosorpsiyon deneyleri 100 mL'lik çözeltiler ile yapılmıştır. Biyosorpsiyon sonrası % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi değeri aşağıdaki eşitliklerden yararlanılarak hesaplanmıştır.

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

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

Burada;

C_0 ; başlangıç metal iyonu konsantrasyonu (mg/L),

C_e ; dengedeki boya konsantrasyonu (mg/L),

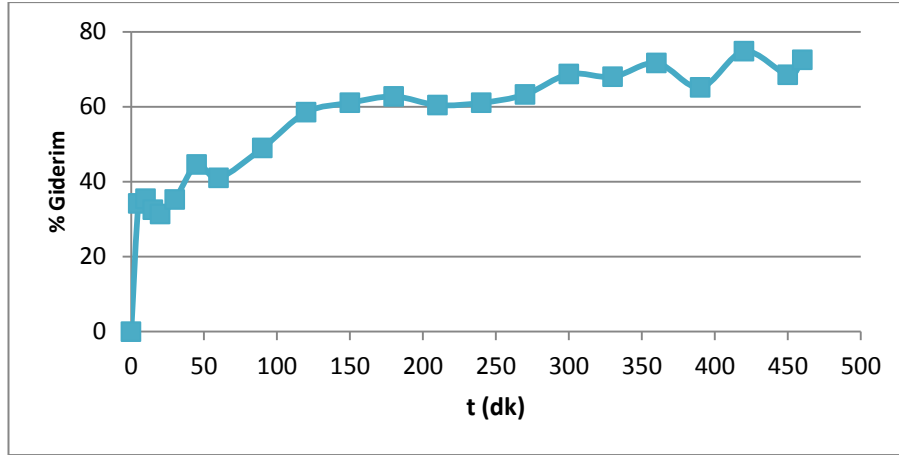
q_0 ; biyosorpsiyon öncesi gram biyokütle başına biyosorplanmış adsorbant miktarı,

V ; çözelti hacmi (L)

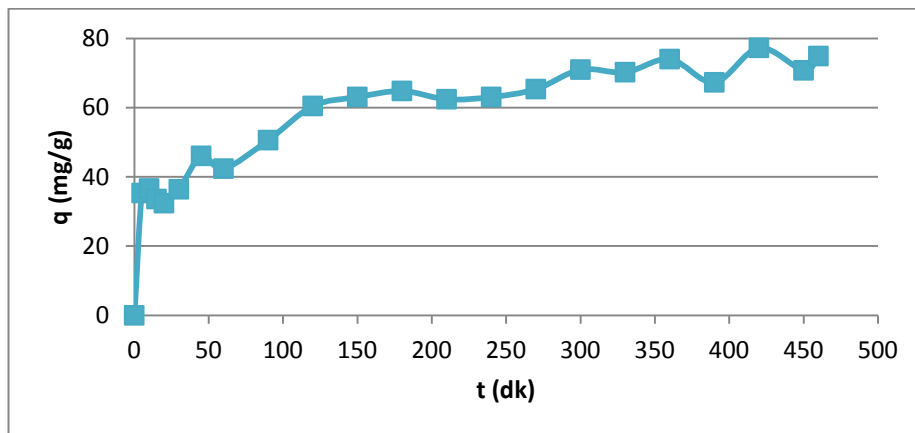
m ; biyokütle miktarı (g)

% giderim ve biyosorpsiyon kapasitesinin zamana karşı değişimi Şekil 5.4.'te ve hesaplanan % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi verileri Ek-4'de verilmiştir.

a)



b)



Şekil 5.4. Reactive Red 239 çözeltisi biyosorpsiyonu için (a) % giderim ve (b) biyosorpsiyon kapasitesi değerleri

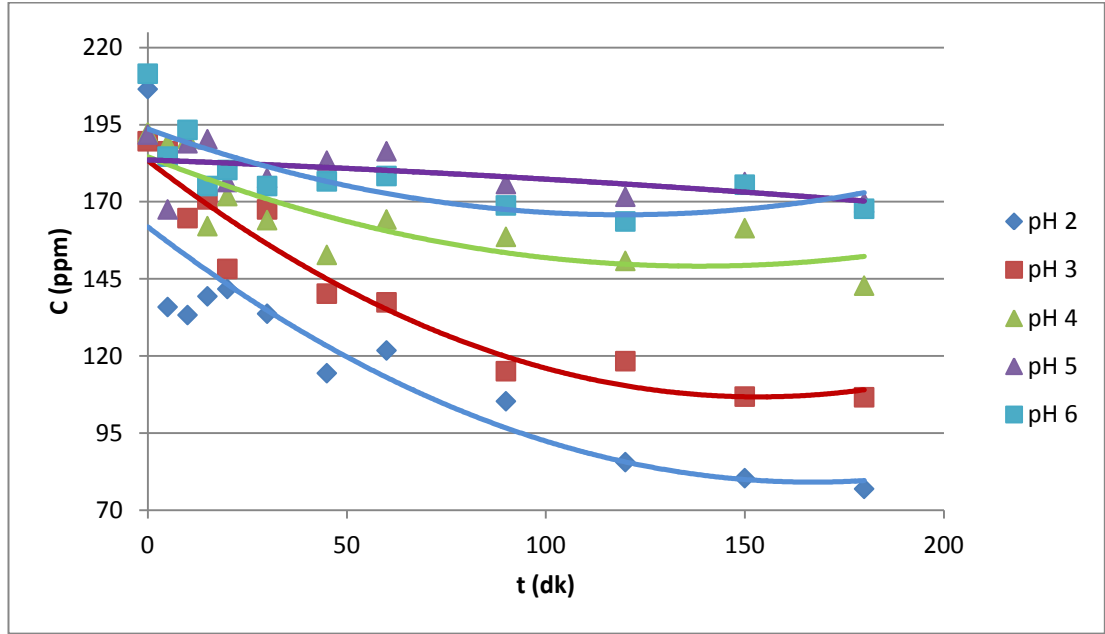
S. cerevisiae ile Reactive Red 239 boyası gideriminde dengeye gelme süresi 3 saat (180 dk) olarak belirlenmiştir.

5.4. Reactive Red 239'un *S. cerevisiae* ile Biyosorpsiyonunda En Uygun Ortam pH'ının Belirlenmesi

pH, biyosorpsiyon kapasitesini etkileyen en önemli parametrelerden biri olmasının yanında boyanın çözünürlüğünü ve renk vermesini etkilediğinden literatürde pH'ın etkisi üzerine çeşitli araştırmalar mevcuttur. *S. cerevisiae* ile Reactive Red 239 biyosorpsiyonu için en uygun ortam pH'sını belirlemeden önce, yapılan literatür taraması sonucu, reaktif boyaların biyosorpsiyonunda daha düşük pH'larda yüksek tutunumlar olduğu görülmüştür. Bu nedenle asidik bölgede (pH 2 – 6) çalışılmıştır.

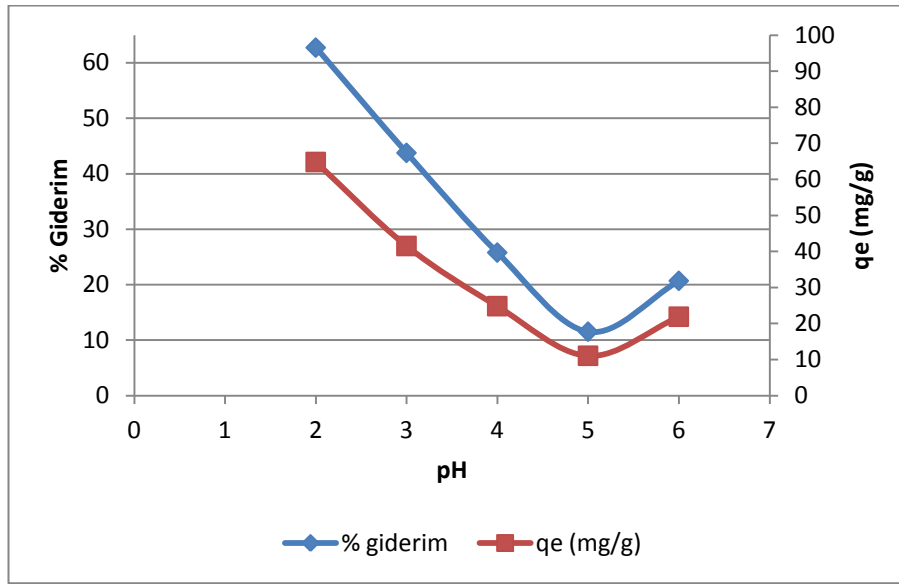
pH'ın, Reactive Red 239 boyasının *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyonuna etkisini incelemek için pH 2; 3; 4; 5 ve 6 değerleri denenmiştir. Çözeltilerin pH ayarlamaları 0,1 M H₂SO₄ ve 0,1 M NaOH ile yapılmıştır. pH ayarlaması sırasında eklenen H₂SO₄ ve NaOH maddelerinin hacmi ihmal edilmiştir. Bu deneylerde biyokütle derişim 2 g/L, başlangıç boya çözeltisi derişimi 200 ppm ve sıcaklık 25⁰C olarak seçilmiştir.

Ek-5'teki Çizelge 5.1.'de farklı pH değerlerinde biyosorpsiyon sonrası elde edilen Reactive Red 239 konsantrasyonları gösterilmiştir. Bu veriler yardımıyla çizilen farklı pH değerlerinde Reactive Red 239 biyosorpsiyonu için zamana bağlı olarak derişim değışimleri Şekil 5.5.'te verilmiştir.



Şekil 5.5. Farklı pH değerlerinde Reactive Red 239 biyosorpsiyonu için zamana bağlı olarak derişim değışimleri ($T=25^{\circ}\text{C}$; $C_0=200$ ppm; $C_b=2$ g/L; Karıştırma hızı=140 rpm)

Farklı pH değerleri için elde edilen zamana karşı derişim verileri kullanılarak her pH değeri için % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi değeri hesaplanmıştır (Ek-5). Bu veriler yardımıyla çizilen farklı pH değerlerinde boya çözeltisi biyosorpsiyonu için % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi grafiğı Şekil 5.6.'da verilmiştir.



Şekil 5.6. Farklı pH değerlerinde Reactive Red 239 çözeltisi biyosorpsiyonu için % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi değerleri

Deneyler sonunda, % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi değerleri incelendiğinde, en yüksek değerlerin pH 2’de elde edildiği görülmüştür. Bu nedenle Reactive Red 239 boyasının *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyonu için en uygun pH değeri 2 olarak belirlenmiştir. pH’ın biyosorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisi, hidronyum iyonları ile boyar madde iyonlarının bağlayıcı siteler için rekabetiyle açıklanabilir.

180 dakikalık süre sonunda pH 2’de Reactive Red 239 derişimi 76,93 mg/L iken, pH 6’da 167,74 mg/L olduğu tespit edilmiştir. En yüksek giderimin (% 62,8) gerçekleştiği ve biyosorpsiyon kapasitesinin en yüksek (64,80 mg/g) olduğu değer pH 2’dir. Her ne kadar katyonik boya biyosorpsiyonu 3’ten büyük pH değerlerinde başarılı olsa da, anyonik (reaktif ve asidik) boyaların biyokütle ile biyosorpsiyonu asidik koşullarda dikkate değer seviyelerdedir [81]. Bu çalışmada pH’ın 2 olarak belirlenmesi; sonucun, literatürle uyumlu olduğunu göstermektedir.

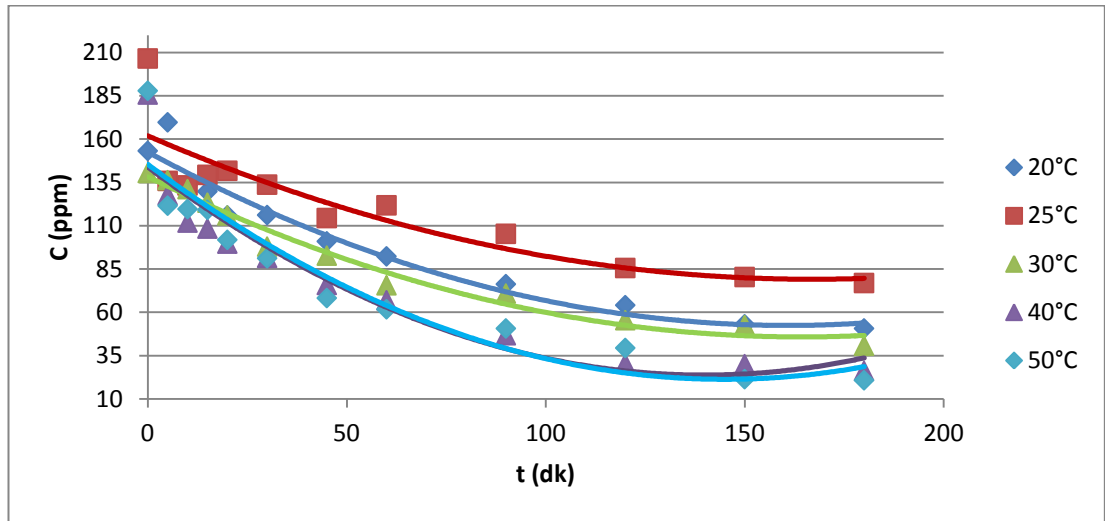
5.5. Reactive Red 239'un *S. cerevisiae* ile Biyosorpsiyonunda En Uygun

Sıcaklığın Belirlenmesi

Biyosorpsiyonun gerçekleşmesi için ısıya ihtiyaç olup olmadığını belirlemek üzere biyosorpsiyonun sıcaklıkla değişimi incelenmiştir. Biyosorpsiyon, artan sıcaklık ile artan endotermik ya da artan sıcaklık ile azalan ekzotermik bir prosestir. Literatürde pek çok farklı boya ve mikroorganizma ile yapılan çalışmalar mevcuttur. Bunların bir kısmında sıcaklık artışıyla birlikte adsorpsiyon kapasitesi artarken, bir kısmında sıcaklığın boya biyosorpsiyonu üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı görülmüştür [65, 66, 67].

Sıcaklığın, Reactive Red 239 boyasının *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyonuna etkisini incelemek için yapılan çalışmada adsorpsiyon izotermlerinin oluşturulması ve biyosorpsiyon ısısının hesaplanabilmesi için 20⁰C, 25⁰C, 30⁰C, 40⁰C, 50⁰C sıcaklıkları denenmiştir. Diğer parametreler literatürden bakılarak ortalama değerler alınmıştır. Bu değerler; biyokütle derişim 2 g/L, başlangıç boya çözeltisi derişimi 200 ppm, pH 2 ve karıştırma hızı 140 rpm olarak seçilmiştir.

Ek-6'da verilen değerler yardımıyla çizilen farklı sıcaklık değerlerinde Reactive Red 239 biyosorpsiyonu için zamana bağlı olarak derişim grafikleri Şekil 5.7.'de verilmiştir.



Şekil 5.7. Farklı sıcaklık değerlerinde Reactive Red 239 biyosorpsiyonu için zamana bağlı olarak derişim değışimleri (pH=2; $C_0=200$ ppm; $C_b=2$ g/L; Karıştırma hızı=140 rpm)

Farklı sıcaklık değeri için elde edilen zamana karşı derişim verileri kullanılarak her sıcaklık değeri için % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi değeri hesaplanmıştır. Hesaplanan bu değeri Ek-6'da verilmiştir. Denge anındaki % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi değeri Çizelge 5.2.'de verilmiştir.

Çizelge 5.2. Reactive Red 239 çözeltisinin sıcaklığa bağlı olarak % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi değeri

Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	% Giderim	q_e (mg/g)
20	66,9	51,3
25	62,8	64,8
30	71,0	49,9
40	85,9	79,8
50	88,9	83,6

Deneyler sonunda mayalar üzerinde % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi değeri incelendiğinde, ortam sıcaklığının artmasıyla birlikte, biyokütle tarafından

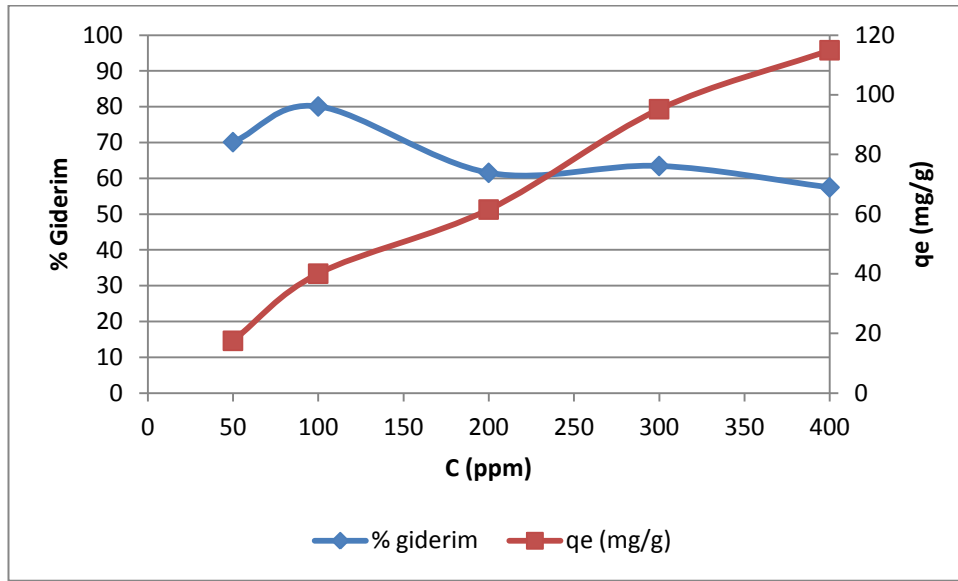
adsorplanan boya miktarının da arttığı ve en yüksek değerlerin 50⁰C’de elde edildiği görülmüştür. Yani bu proses endotermiktir. Sıcaklıktaki artışın, adsorplanan moleküllerin difüzyon hızını arttırdığı ve çözeltinin viskozitesini düşürdüğü bilinmektedir.

Reactive Red 239 boyasının *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyonunda 200 ppm’lik boya çözeltisindeki boyanın 40 ve 50⁰ C sıcaklıklarda 2 g/L biyokütle kullanılarak tamamına yakınının (%85,89 ve %88,93) uzaklaştırılabildiği görülmüştür. Bu çerçevede bakılacak olursa; sıcaklık 50 °C’den sonra arttırılmaya devam edildiğinde, biyokütlenin boya adsorplama kapasitesinin artacağı düşünülmektedir. Endüstriyel açıdan düşünüldüğünde, işletme giderlerinin artmasını önlemek amacıyla, sıcaklık 25 °C olarak belirlenmiştir.

5.6. Reactive Red 239’un *S. cerevisiae* ile Biyosorpsiyonunda Başlangıç Boya Derişiminin Etkisi

Başlangıç Reactive Red 239 derişiminin, *S. cerevisiae* biyosorpsiyonuna etkisini incelemek için başlangıç boya derişimi olarak 50, 100, 200, 300 ve 400 ppm değerleri denenmiştir. Bu deneylerde biyokütle derişim 2 g/L, sıcaklık 25⁰C ve pH 2 olarak seçilmiştir.

Ek-7’de verilen 25⁰C’de farklı başlangıç boya iyonu derişimi değerleri için elde edilen denge verileri kullanılarak her başlangıç Reactive Red 239 derişimi değeri için % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi değerleri hesaplanmıştır. 25⁰C’de farklı başlangıç boya iyonu derişimi değerleri için % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi grafikleri Şekil 5.8.’de verilmiştir.

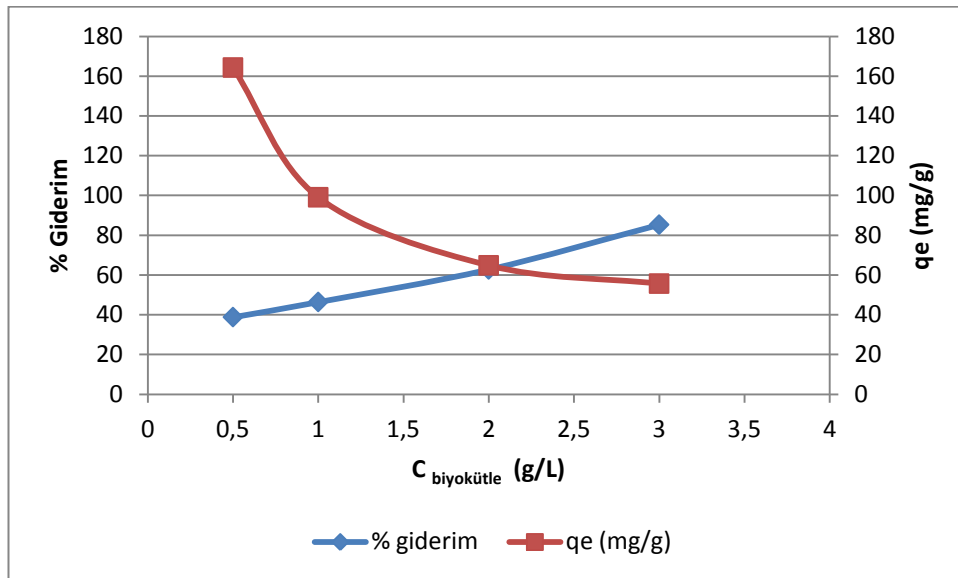


Şekil 5.8. Farklı başlangıç boya derişimi değerlerinde Reactive Red 239 çözeltisi biyosorpsiyonu için % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi değerleri

Şekil 5.8.'de görüldüğü gibi başlangıç derişimi 50'den 400 ppm'e arttıkça Reactive Red 239 iyonu için % giderim 70,11'den 57,47'ye azalırken; birim biyokütle başına düşen boya iyonu derişiminin 17,53 mg/g'dan 114,94 mg/g'a arttığı gözlenmiştir. Artan derişimlerde Reactive Red 239 iyonunun % gideriminin azalmasında, biyokütlenin sınırlı sayıda fonksiyonel gruba sahip olmasının ve bu fonksiyonel grupların boya iyonu derişimi ile doygun hale gelmiş olmasının etkisi gözlenmektedir. Biyosorpsiyon kapasitesinin artan derişim ile artışı ise yüksek derişimlerde biyokütlenin mevcut tüm fonksiyonel grupların kullanılmaya uygun olabileceği ile açıklanmıştır [82]. Elde edilen sonuçlara göre 100 ppm'den yüksek derişimlerde % giderim kapasitesinin azalmaya başladığı görülmüştür. Yani biyokütle üzerinde adsorpsiyon, doygunluğa ulaşmaktadır. Fakat endüstriyel açıdan düşünüldüğünde, Reactive Red 239 boyasının *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyonunda işletme giderlerinin artmasını önlemek amacıyla, Reactive Red 239 boya çözeltisi derişimi 200 ppm olarak belirlenmiştir.

5.7. Reactive Red 239'un *S. cerevisiae* ile Biyosorpsiyonunda Biyokütle Derişiminin Etkisi

Biyokütle derişiminin, Reactive Red 239 boyasının *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyonuna etkisini incelemek için 0,5; 1; 2; 3 g/L değerleri denenmiştir. Bu deneylerde sıcaklık 25⁰C, başlangıç boya çözeltisi derişimi 200 ppm ve pH 2 olarak seçilmiştir. Ek-8'de verilen veriler yardımı ile çizilen Şekil 5.9.'da farklı biyokütle miktarlarına karşı boya iyonunun % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi değişimleri verilmiştir.



Şekil 5.9. Farklı başlangıç biyokütle derişimi değerlerinde Reactive Red 239 çözeltisi biyosorpsiyonu için % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi değerleri

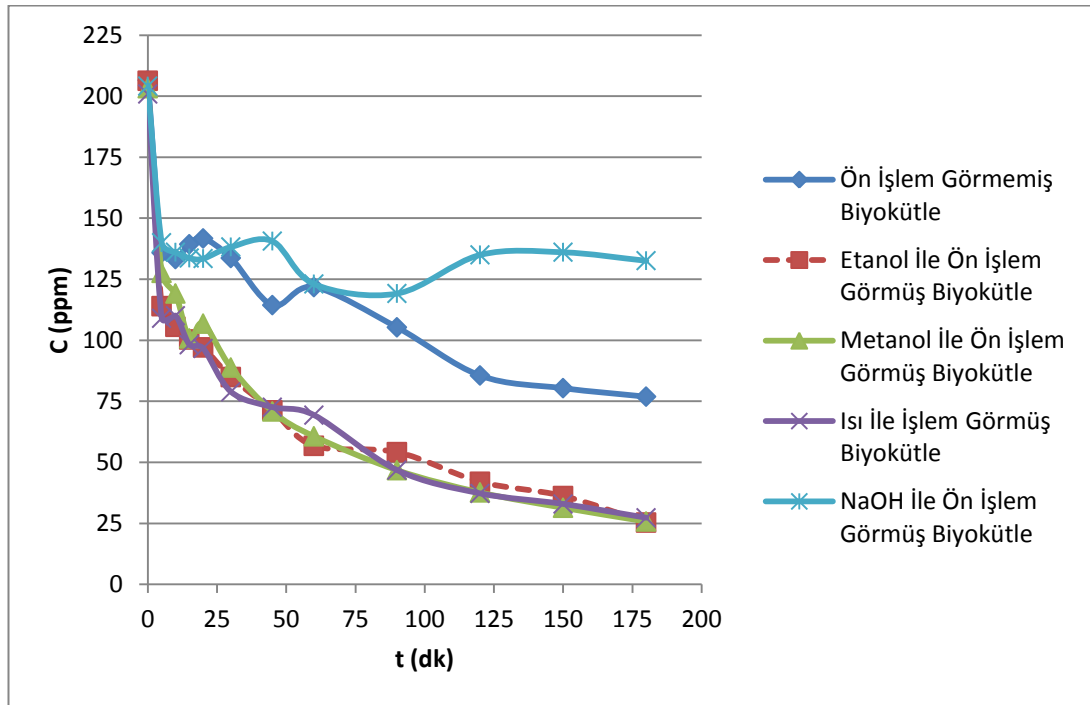
Şekil 5.9.'a göre biyokütle miktarları 0,5 g/L'den 3,0 g/L'ye arttıkça % giderim artmıştır. Ayrıca biyokütle derişimi 0,5 g/L'den 3,0 g/L'ye arttırıldığında, biyosorpsiyon kapasitesi azalmıştır. Adsorbent miktarı arttıkça; adsorbent yüzey alanı ve kullanılabilir adsorpsiyon siteleri artmıştır. Ancak, biyosorpsiyon kapasitesi değerleri, artan adsorbent miktarıyla azalmıştır. Bu karakteristiği açıklayan birincil neden, artan adsorbent miktarıyla beraber adsorpsiyon için kullanılabilen adsorpsiyon sitelerinin sayısının artmasıyla, bu sitelerin adsorpsiyon sırasında

doymamış kalmasıdır. Ayrıca, yüksek biyokütle derişimlerinde, etkin yüzey alanını azaltan biyosorbent agregatlarının oluşumu da bu sonuca etki etmiş olabilir [83]. Çalışma sonuçlarına göre uygun biyokütle derişimi 2,0 g/L olarak belirlenmiştir.

Sonuçta, Reactive Red 239 boyasının *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyonuna etki eden 4 parametre (pH, sıcaklık, başlangıç boya çözeltisi derişimi ve biyokütle derişimi) incelenerek en uygun ortam koşulları; pH 2,0, sıcaklık 25⁰C, başlangıç Reactive Red 239 çözeltisi derişimi 200 ppm ve biyokütle derişimi 2,0 g/L olarak belirlenmiştir. Bu koşullarda, biyokütlenin giderim etkinliği % 62,8 olarak bulunmuştur.

5.8. Ön İşlem Uygulanmış Mayaların Reactive Red 239 Biyosorpsiyonunda Kullanımı

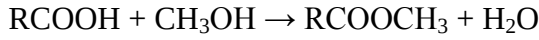
Biyosorpsiyonda kullanılan mayanın giderim etkinliğini arttırmak için mayaya bir takım ön işlemler uygulanmıştır. Bu amaçla maya; etanol, ısı, NaOH ve metanol ile ayrı ayrı muamele edilerek belirlenen en uygun ortam koşullarında biyosorpsiyonda kullanılmıştır. Ön işlem uygulanan mayalar, en uygun koşullar olan pH 2, 25⁰C sıcaklık, 200 ppm başlangıç boya çözeltisi derişimi, 2 g/L biyokütle derişimi değerleriyle biyosorpsiyonda kullanılmıştır. Bu biyokütlelerin biyosorpsiyonda kullanımından elde edilen sonuçlar, ön işlem uygulanmamış biyokütlenin kullanımından elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Bu biyokütlelerin biyosorpsiyonda kullanımları sonucu, derişimin zamana bağlı olarak değişimini gösteren grafik Şekil 5.10.'da gösterilmiştir.



Şekil 5.10. Ön işlem uygulanmış biyokütlelerin belirlenen en uygun ortam koşullarında Reactive Red 239 biyosorpsiyonunda kullanım sonuçları (pH=2,0; T=25 °C; C_0 =200 ppm; C_b = 2 g/L; Karıştırma hızı = 140 rpm)

Ön işlem uygulanmış biyokütlelerin belirlenen en uygun ortam koşullarında biyosorpsiyonda kullanımı sonucu elde edilen zamana karşı derişim verileri kullanılarak, biyokütlelerin % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi değerleri hesaplanmıştır (Ek-9).

Elde edilen sonuçlara göre, metanol ile muamele edilen biyokütlenin giderim etkinliği % 64,80'den % 88,8'e artmıştır. Biyokütlenin metanol ile modifiye edilmesiyle hücrede bulunan karboksilik grupları asidin esterleşmesine sebep olmuş ve bunun bir sonucu olarak karboksilik gruplarının boya tutma kapasitesi artmıştır [77].



Ön işlemlerin arasında en iyi sonuç etanol ile yapılan ön işlem ile elde edilmiştir. Etanol ile muamele edilen biyokütle giderim etkinliği %64,8'den % 90,5'e artmıştır. Bunun nedeni, etanolün biyokütle yüzeyini temizleyerek boya bağlayıcı sitelerin etkinliğini arttırması olarak düşünülmektedir. Bu yüzden, fermantasyon endüstrisinin bir yan ürünü olarak elde edilen mayanın doğrudan biyosorpsiyonda kullanımı da araştırılmaktadır [78,84].

NaOH ile muamele edilen biyokütlenin giderim etkinliği ise %64,8'den % 35,76'ya düşmüştür. Alkali uygulaması ile yüzeydeki negatif yükün arttırılması, biyokütlenin giderim etkinliğini olumsuz etkilemiştir.

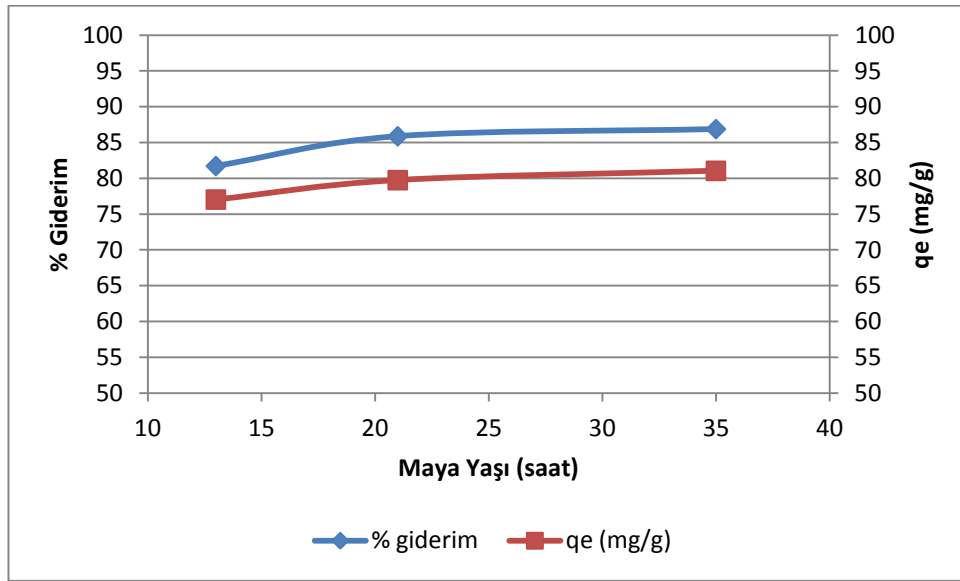
Isı ile muamele edilen biyokütlenin giderim etkinliği %64,8'den % 86,80'e artmıştır.

Metanol, etanol ve ısı ile yapılan ön işlemlerin yaklaşık olarak aynı derecede etkilediği söylenebilir.

5.9. Üreme Eğrisinin Farklı Fazlarından Alınan Mayaların Reactive Red 239 Biyosorpsiyonunda Kullanımı

Saccharomyces cerevisiae'nin üreme eğrisinin farklı fazlarından alınan mayalar biyosorpsiyonda kullanılarak giderim etkinlikleri karşılaştırılmıştır. Bu amaçla üreme eğrisinin logaritmik ve durağan fazlarından maya alınmıştır. *Saccharomyces cerevisiae*'nin üreme eğrisinde logaritmik faz 13. ile 25. saatler arasında değişmektedir [76]. *S. cerevisiae* mayası için üreme eğrisi Ek-10'da verilmiştir. Bu nedenle logaritmik fazdan alınan mayalar 13. ve 21. saatlerde, durağan fazdan alınan mayalar ise 35. saatte alınmıştır. Farklı yaşlardaki bu mayalar; pH 2, 40°C sıcaklık, 200 ppm başlangıç boya çözeltisi derişimi, 2 g/L biyokütle derişimi değerleriyle biyosorpsiyonda kullanılmıştır.

Üreme eğrisinin logaritmik ve durağan fazlarından alınan biyokütlelerin biyosorpsiyonda kullanımı sonucu elde edilen zamana karşı derişim verileri kullanılarak, biyokütlelerin % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi değerleri hesaplanmıştır (Ek-10) ve bu değerlerden elde edilen grafik, şekil 5.11.'de gösterilmiştir.



Şekil 5.11. 40⁰C'de farklı maya yaşı değerlerinde Reactive Red 239 çözeltisi biyosorpsiyonu için % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesideğerleri

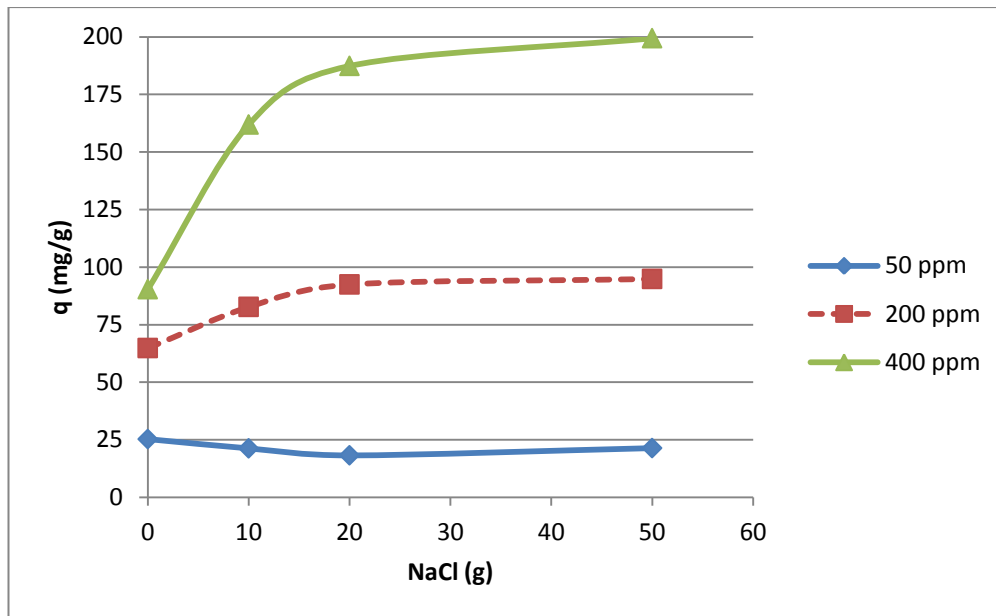
Elde edilen sonuçlara göre, üreme eğrisinin 13. saatinden alınan mayanın boya giderim etkinliği % 84,06 iken, 21. saatinden alınan mayanın boya giderim etkinliği % 85,89 ve 35. saatinden alınan mayanın boya giderim etkinliği ise yaklaşık % 86,88' dir. Verilen deney sonuçlarından üreme eğrisinin farklı zamanlarından alınan (13. saat, 21. saat, 35. saat) her üç mikroorganizmanın da % boya giderimlerinin birbirine çok yakın olduğu ve maya yaşının boya giderimi üzerine önemli bir etkisi olmadığı gözlenmiştir.

5.10. Reactive Red 239'un *S. cerevisiae* ile Biyosorpsiyonuna Tuz Etkisi

Boyar maddelerin kumaşa iyi tutunmasını sağlamak amacıyla boyama banyosuna yüksek miktarda eklenen tuz eklenmektedir [12, 13].

Bu çalışmada atık su içerisinde bulunması muhtemel olan tuzun, Reactive Red 239 boyasının *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyonuna etkisini incelemek için farklı başlangıç boya derişimlerdeki çözeltilere 10; 20; 50 g/L derişimlerde NaCl eklenmiştir. Bu deneylerde sıcaklık 20⁰C, başlangıç boya çözeltisi derişimi 50-100-200 ppm ve pH 2 olarak seçilmiştir.

Reactive Red 239 gideriminin çözeltideki tuz derişimine bağılı olarak değışimi grafikleri, Ek-11'de verilen veriler yardımıyla çizilmiştir (Şekil 5.12).



Şekil 5.12. 20⁰C'de farklı boya derişimlerinde, tuz derişiminin Reactive Red 239 çözeltisi biyosorpsiyonu için biyosorpsiyon kapasitesi değıerleri

Elde edilen sonuçlara göre, 50 ppm boya derişimindeki çözeltide tuz bulunmadığında % 77,17 giderim sağlanıyorken, aynı koşullarda 50 g/L derişimindeki tuz ilavesi ile

% 78,81 giderim sağlanabilmektedir. Ayrıca tuzun bulunmadığı durumda biyosorpsiyon kapasitesi 22,25 mg/g iken, 50 g/L tuz ilavesinde 21,35 mg/g'a düşmektedir. Benzer durumlar 200 ppm ve 400 ppm boya derişimlerinde de geçerlidir. Boya derişimi arttıkça tuzun % boya giderimi üzerindeki etkisi artmaktadır.

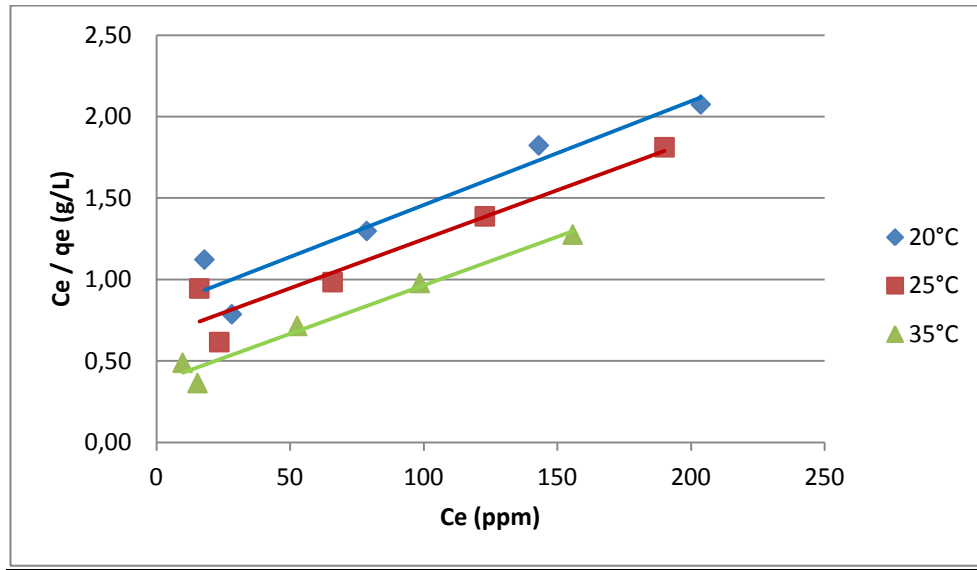
Deneyler sonunda, maya üzerine % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi değerleri (Ek-11) incelendiğinde, çözeltide tuzun varlığının adsorpsiyon kapasitesini olumlu etkilediği görülmüştür. Ek olarak, tuz derişiminin sabit olduğu durumlarda boya derişimi arttırıldığında, % giderimin arttığı, biyosorpsiyon kapasitesinin arttığı görülmektedir.

5.11. Elde Edilen Verilerin Denge İzotermlerine Uygulanması

20, 25 ve 35°C'de farklı başlangıç Reactive Red 239 boyası derişimlerinde gerçekleştirilen biyosorpsiyon deneyleri sonuçları (Ek 12) Langmuir, Freundlich ve Temkin denge izoterm modellerine uygulanmış, denge modellerinden hangisine en iyi uyduğu araştırılmış ve model sabitleri hesaplanmıştır.

Langmuir izotermi

Şekil 5.13'te Langmuir izotermi için elde edilen verilerle çözelti denge derişimine karşı C_e/q_e değerleri grafiğe geçirilmiştir.



Şekil 5.13. Reactive Red 239 boyası için farklı sıcaklıklardaki (20, 25 ve 35 °C) Langmuir izotermi

Ek 13'te verilen veriler yardımıyla, Langmuir izotermi için çizilen bu denge eğrilerinden elde edilen Langmuir model parametreleri Çizelge 5.3'de, Langmuir modeli ile hesaplanan $q_{e,calc}$ değerleri Çizelge 5.4'te verilmiştir.

Çizelge 5.3. Reactive Red 239 boyası için farklı sıcaklıklarda hesaplanan Langmuir model parametreleri

T (°C)	a	b	q_s (mg/g)	R^2
20	1,22	0,008	157,01	0,92
25	1,55	0,009	166,02	0,91
35	2,71	0,016	168,16	0,97

Tüm sıcaklıklarda elde edilen deneysel sonuçlar Langmuir modeli ile çok iyi uyum sağlamıştır ($R^2 > 0,91$). Buna göre; adsorplayıcı üzerinde aynı enerjiye sahip, sabit sayıda aktif bölge olduğu, adsorpsiyon enerjisinin sabit olduğu, her bir aktif merkezin yalnız bir molekül adsorpladığı, adsorpsiyonun tek tabakalı olarak oluştuğu ve adsorbe edilen moleküller arasında hiçbir etkileşimin olmadığı söylenebilir [83].

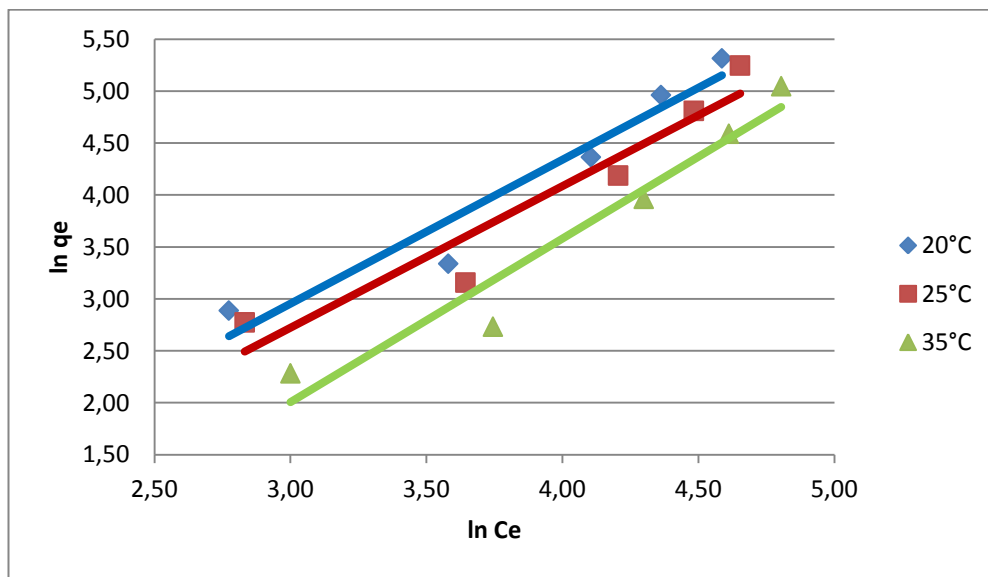
Çizelge 5.4. Reactive Red 239 boyası için farklı sıcaklıklarda Langmuir modeli ile hesaplanan $q_{e,calc}$ değerleri

C_0 (ppm)	C_e (ppm)	q_e (mg/g)	$q_{e,calc}$ (mg/g)
20 °C			
400	203,67	98,165	96,20
300	143,06	78,47	82,64
200	78,7	60,65	59,57
100	28,22	35,89	28,23
50	17,97	16,02	19,23
25 °C			
400	190,12	104,94	106,24
300	122,88	88,56	88,75
200	65,93	67,04	63,30
100	23,53	38,24	29,93
50	16,04	16,98	21,65
35 °C			
400	155,77	122,12	120,23
300	98,56	100,72	103,16
200	52,68	73,66	77,18
100	15,39	42,31	33,40
50	9,82	20,09	22,96

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

Freundlich İzotermi

20, 25 ve 35 °C’de Freundlich izotermelerini çizebilmek için, Ek-14’te verilen veriler yardımıyla, $\ln C_e$ ’ye karşı $\ln q_e$ değerleri grafiğe geçirilmiştir (Şekil 5.14.). Çizilen bu denge eğrilerinden elde edilen Freundlich model parametreleri Çizelge 5.5.’te, Freundlich modeli ile hesaplanan $q_{e,calc}$ değerleri Çizelge 5.6.’da verilmiştir.



Şekil 5.14. Reactive Red 239 boyası için farklı sıcaklıklardaki (20, 25 ve 35 °C) Freundlich izotermi

Çizelge 5.5. Reactive Red 239 boyası için farklı sıcaklıklarda hesaplanan Freundlich model parametreleri

T (°C)	R^2	K_f	n
20	0,93	0,30	1,49
25	0,91	0,25	1,49
35	0,94	0,07	1,67

Elde edilen veriler Freundlich modeli ile uyum sağlamaktadır. K_f değerinin yüksek olması ve $n > 1$ olması, istenen düzeyde adsorpsiyon olduğuna işaret eder [54,83].

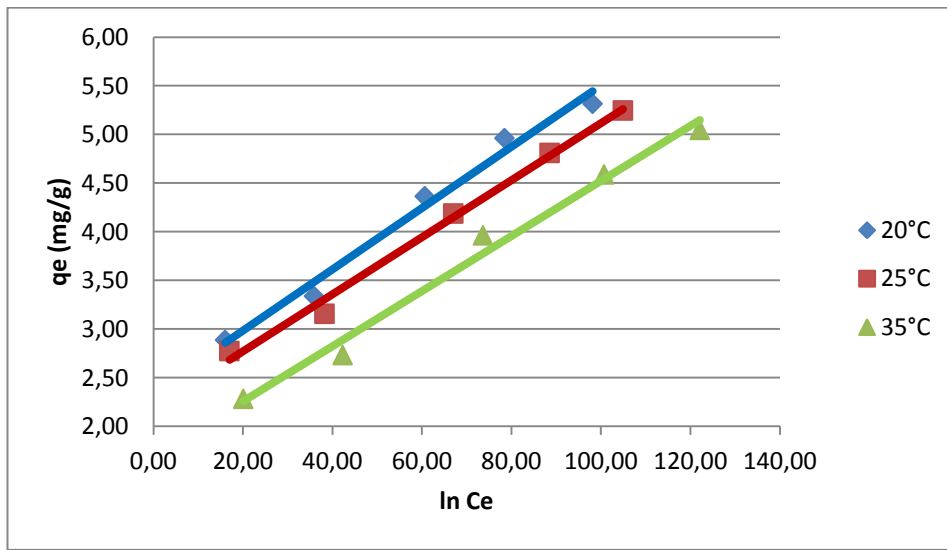
Çizelge 5.6. Reactive Red 239 boyası için farklı sıcaklıklarda Freundlich modeli ile hesaplanan $q_{e,calc}$ değerleri

C_0 (ppm)	C_e (ppm)	q_e (mg/g)	$q_{e,calc}$ (mg/g)
20 °C			
400	203,67	98,17	10,80
300	143,06	78,47	8,52
200	78,7	60,65	5,70
100	28,22	35,89	2,86
50	17,97	16,02	2,11
25 °C			
400	190,12	104,94	8,55
300	122,88	88,56	6,38
200	65,93	67,04	4,21
100	23,53	38,24	2,11
50	16,04	16,98	1,63
35 °C			
400	155,77	122,12	1,35
300	98,56	100,72	1,03
200	52,68	73,66	0,71
100	15,39	42,31	0,34
50	9,82	20,09	0,26

Freundlich izoterm eşitliklerinden elde edilen q_e değerleri deneysel veriler ile örtüşmemektedir. Reactive Red 239 biyosorpsiyonunun Freundlich izotermi ile açıklanması zordur.

Temkin izotermi

20, 25 ve 35 °C’de Temkin izotermelerini çizebilmek için, Ek-15’te verilen veriler yardımıyla, $\ln C_e$ ’ye karşı q_e değerleri grafiğe geçirilmiştir (Şekil 5.15.). Çizilen bu denge eğrilerinden elde edilen Temkin model parametreleri Çizelge 5.7’de, Temkin modeli ile hesaplanan $q_{e,calc}$ değerleri Çizelge 5.8’de verilmiştir.



Şekil 5.15. Reactive Red 239 boyası için farklı sıcaklıklardaki (20, 25 ve 35 °C) Temkin izotermi

Çizelge 5.7. Reactive Red 239 boyası için farklı sıcaklıklarda hesaplanan Temkin model parametreleri

T (°C)	R ²	A _T	b _T
20	0,98	1,08	77,89
25	0,99	1,07	73,10
35	0,99	1,05	73,49

Çizelge 5.8. Reactive Red 239 boyası için farklı sıcaklıklarda Temkin modeli ile hesaplanan $q_{e,calc}$ değerleri

C_0 (ppm)	C_e (ppm)	q_e (mg/g)	$q_{e,calc}$ (mg/g)
20 °C			
400	203,67	98,17	168,73
300	143,06	78,47	157,68
200	78,7	60,65	138,98
100	28,22	35,89	106,88
50	17,97	16,02	92,76
25 °C			
400	190,12	104,94	180,16
300	122,88	88,56	165,36
200	65,93	67,04	144,24
100	23,53	38,24	109,30
50	16,04	16,98	96,30
35 °C			
400	155,77	122,12	177,70
300	98,56	100,72	161,75
200	52,68	73,66	139,90
100	15,39	42,31	97,00
50	9,82	20,09	81,34

Hesaplanan korelasyon katsayısının yüksek olduğu ($R^2 > 0,91$) fakat tüm sıcaklıklarında, Temkin izoterm eşitliklerinden elde edilen q_e değerlerinin, deneysel verilerden uzak olması nedeniyle; Reactive Red 239 biyosorpsiyonunun Temkin modeli ile açıklanması zordur.

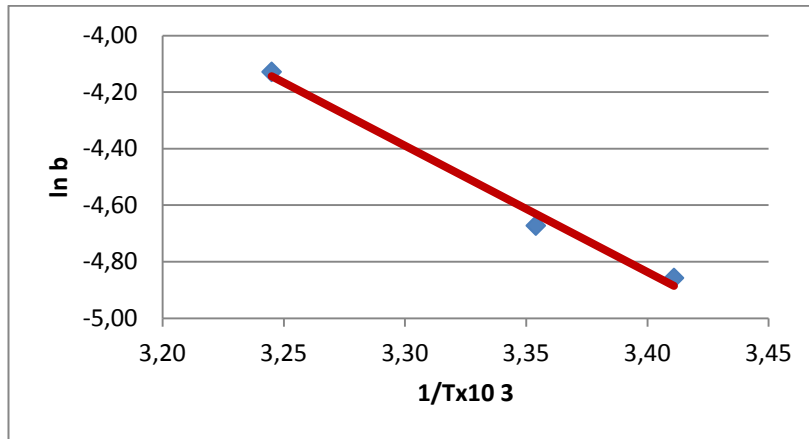
5.12. Reactive Red 239 Boyasının *S. cerevisiae* ile Biyosorpsiyon Isısının Belirlenmesi

Reactive Red 239'un *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyon ısısı Langmuir b sabitleri kullanılarak hesaplanmıştır. Langmuir izoterm sabiti b, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak Arrhenius tipi bir eşitlikle ifade edilip doğrusallaştırılırsa Eş. 5.3 elde edilir. Bu eşitlikten ΔH biyosorpsiyon ısısı hesaplanır.

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

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

Burada; b_0 sabit, ΔH biyosorpsiyon ısısı (kcal.mol^{-1}), R gaz sabiti ($1,987 \text{ kcal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) ve T sıcaklık (K) tır. Ek-16'da verilen veriler yardımıyla, $1/T \times 10^3$ 'e karşı $\ln b$ değerleri grafiğe geçirildiğinde, eğim ($-\Delta H/R$)'yi, kayma ise $\ln b_0$ 'ı verir (Şekil 5.16).



Şekil 5.16. Reactive Red 239 boyası için Langmuir modelinden elde edilen b sabitleri kullanılarak çizilen biyosorpsiyon ısısı grafiği

Bu grafik kullanılarak, biyosorpsiyon ısısı 8,89 kcal/mol, b_0 sabiti ise $3,1 \times 10^4$ olarak belirlenmiştir.

Bu çalışmada *S. cerevisiae* mikroorganizması ile Reactive Red 239 boyası biyosorpsiyonunda bulunan ΔH değerinin pozitif olması biyosorpsiyon prosesinin endotermik olduğunu; artan sıcaklık ile biyosorpsiyonun arttığını göstermektedir. Bu sonuç, daha önce yapılan sıcaklığın biyosorpsiyona etkisi deneyinden elde edilen sonuç ile uyum sağlamaktadır. Genelde, fiziksel adsorpsiyon ısısı 1 kcal/mol'den büyük değildir. Kimyasal adsorpsiyon ısısı 20 – 50 kcal/mol arasındadır [84]. Bu çalışmada, biyosorpsiyon ısısı yaklaşık 8,89 kcal/mol olarak belirlendiği için biyosorpsiyonun, kısmen fiziksel adsorpsiyonu, kısmen de kimyasal adsorpsiyonu içerdiği düşünülmektedir.

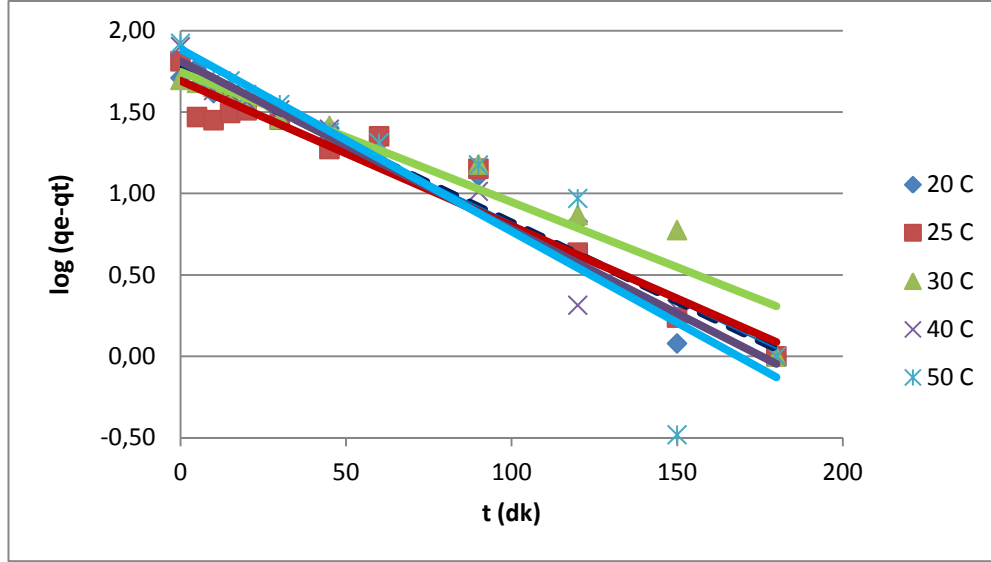
5.13. Elde Edilen Verilerin Kinetik Modellere Uygulanması

S. cerevisiae ile Reactive Red 239 boyası biyosorpsiyonu için en uygun ortam koşullarının belirlenmesi amacıyla yapılan deneylerden elde edilen veriler, birinci derecemsi kinetik model, ikinci derecemsi kinetik model ve partikül içi difüzyon modeline uygulanmıştır.

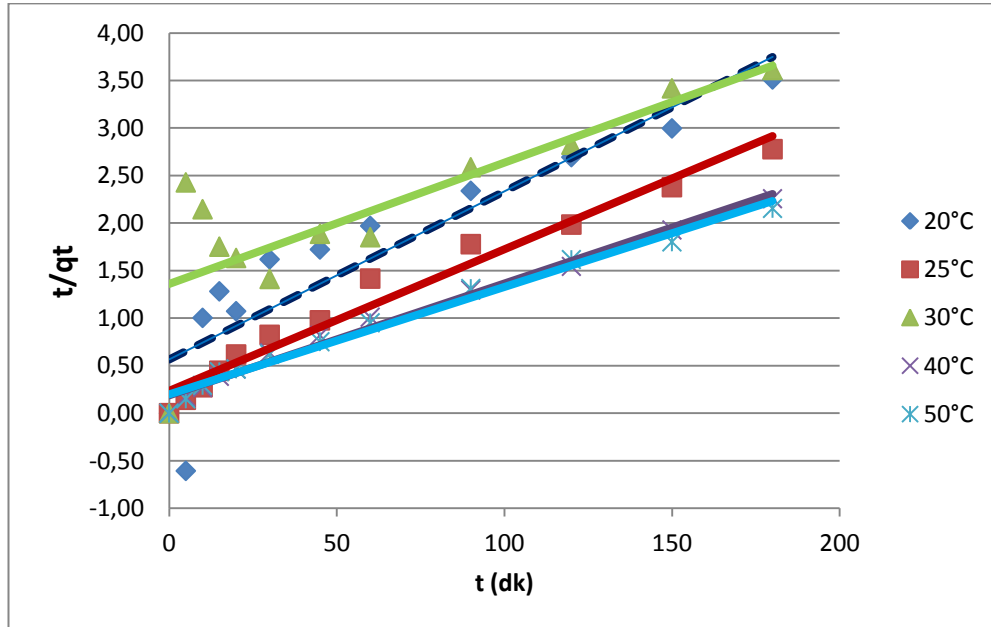
S. cerevisiae ile Reactive Red 239 boyası biyosorpsiyonunda sıcaklığın biyosorpsiyon kinetiğine etkisini incelemek için farklı sıcaklıklarda (20°C, 25°C, 30°C, 40°C ve 50°C), başlangıç boya derişimi 200 mg/L'lik boya çözeltileri kullanarak pH 2'de, 2,0 g/L biyokütle kullanılarak deney gerçekleştirilmiş, zamana karşı Reactive Red 239 derişim değışimi elde edilmiştir. Elde edilen veriler Ek-17'de verilmiştir.

Birinci derecemsi modelde $\log(q_e - q_t)$ 'ye karşı t değerleri, ikinci derecemsi modelde t/q_t 'ye karşı t değerleri ve partikül içi difüzyon modelinde q_t 'ye karşı $t^{0,5}$ değerleri grafiğe geçirilerek sırasıyla şekil 5.17., şekil 5.18. ve şekil 5.19.'da verilmiştir. Bu

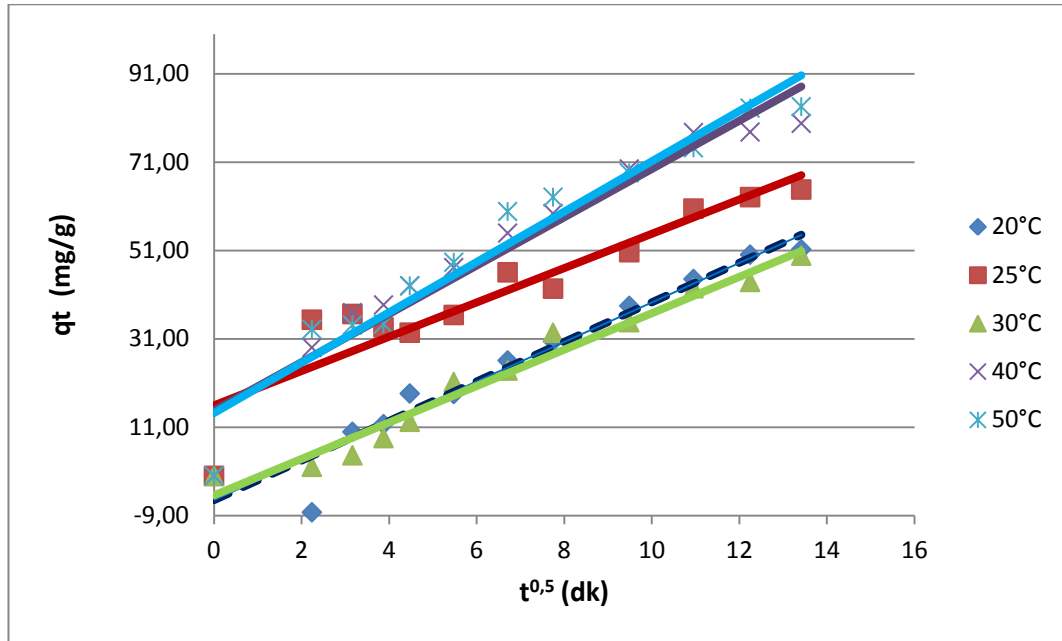
modellerden elde edilen hız sabitleri ve hesaplanan q_e değerleri ise Çizelge 5.9'da verilmiştir.



Şekil 5.17. Reactive Red 239 boyası için farklı sıcaklık değerlerinde birinci derecemsi kinetik modeli



Şekil 5.18. Reactive Red 239 boyası için farklı sıcaklık değerlerinde ikinci derecemsi kinetik modeli



Şekil 5.19. Reactive Red 239 boyası için farklı sıcaklık değerlerinde partikül içi difüzyon modeli

Çizelge 5.9. Reactive Red 239 boyası için farklı sıcaklık değerlerinde kinetik model hız sabitlerinin karşılaştırılması

T (°C)	$q_{e,exp}$	Birinci Derecemsi Kinetik Modeli			İkinci Derecemsi Kinetik Modeli			Partikül İçi Difüzyon	
		R^2	$q_{1,e}$	$k_1 \cdot 10^{-3}$	R_2^2	$q_{2,e}$	$k_2 \cdot 10^{-5}$	R_i^2	k_i
20	51,26	0,95	56,66	22,31	0,82	56,54	55,35	0,94	3,82
25	64,80	0,94	59,11	20,51	0,97	67,17	94,33	0,86	4,83
30	49,85	0,93	50,73	18,41	0,65	78,35	11,99	0,97	3,72
40	79,76	0,97	74,68	23,76	0,99	84,99	73,68	0,94	5,94
50	83,55	0,87	81,77	25,76	0,98	88,54	64,65	0,94	6,23

Çizelge 5.9’da görüldüğü gibi, birinci derecemsi ve partikül içi kinetik modeller için oldukça yüksek R^2 değerleri elde edilmiştir fakat ikinci derecemsi kinetik model için olan R^2 değerleri düşüktür. Elde edilen verilerin hangi kinetik model ile daha uyumlu olduğunu görmek amacıyla, deneysel q_e verileri kinetik modellerden hesaplanan q_e değerleri ile kıyaslanmıştır.

Çizelge 5.10.Reactive Red 239 boyası için deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması

$q_{e,exp}$	$q_{1,e}$	% hata	$q_{2,e}$	% hata
51,26	56,66	10,53	56,54	10,3
64,80	59,11	8,78	67,17	3,65
49,85	50,73	1,77	78,35	57,18
79,76	74,68	6,36	84,99	6,55
83,55	81,77	2,13	88,54	5,98

Çizelge 5.10’a bakıldığında, birinci derecemsi kinetik modelinden hesaplanan $q_{1,e}$ değerleri deneysel q_e değerleriyle yakın bulunmuştur. Bu da, Reactive Red 239’un *S. cerevisiae* yüzeyine adsorpsiyon işleminin birinci mertebeden olduğunu ve bu kinetik eşitliğin uygulanabilirliğini göstermektedir. Ayrıca dengeye gelme anına kadar partikül içi difüzyonun da biyosorpsiyon üzerinde etkisi vardır ($R^2 > 0.86$). Ortam sıcaklığının boya biyosorpsiyonu üzerine etkisi deneyinden elde edilen sonuçlar incelendiğinde, partikül içi difüzyon eğrilerinin eğimlerinden elde edilen k_i değerleri 3,72 ile 6,23 $mg.g^{-1}.dk^{-1/2}$ arasında değişmektedir. Buradan da görüldüğü gibi difüzyon hızı yüksektir ve böylelikle partikül içi difüzyon mekanizmasının katkısı sınırlıdır. Yine aynı deneyden elde edilen sonuçlar incelendiğinde; sıcaklık 20°C’den 50°C’ye arttırıldığında, ikinci derecemsi kinetik model sabiti (k_2 değeri) 0,00011’den 0,00094 $g/mg.dk$ ’ ya artmıştır.

5.14. Reactive Red 239 Boyasının *S. cerevisiae* ile Biyosorpsiyonunda Aktivasyon Enerjisinin Belirlenmesi

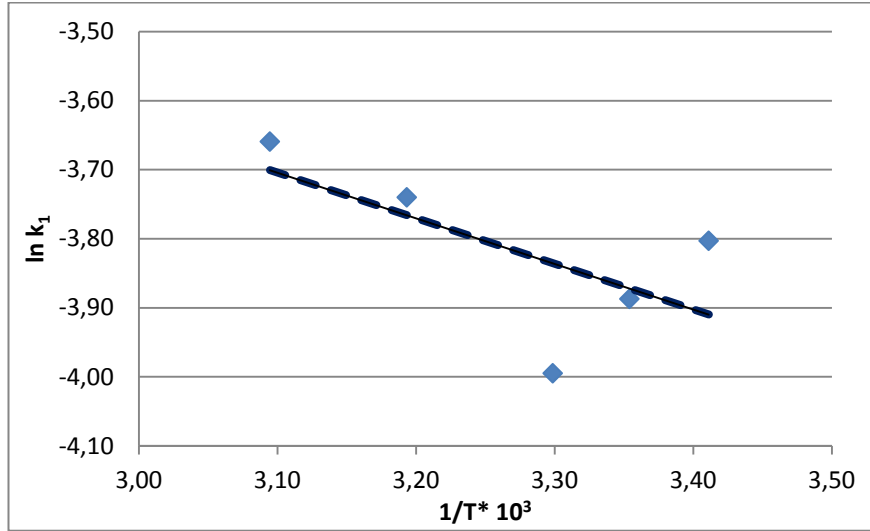
Aktivasyon enerjisinin büyüklüğü biyosorpsiyon sisteminin türü hakkında bilgi verir. Fiziksel ve kimyasal olmak üzere başlıca iki tür adsorpsiyon vardır. Fiziksel adsorpsiyonda enerji ihtiyacı az olduğundan denge genellikle hızla ve kolayca geri dönüşümlü olarak elde edilebilir. Fiziksel adsorpsiyon için aktivasyon enerjisi 4,2 kJ/mol'den fazla değilken; kimyasal adsorpsiyon için 8,4 ile 83,7 kJ/mol arasındadır [2].

Birinci derecemi kinetik modelinden elde edilen k_1 sabiti, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ifade edilebilir. Elde edilen bu hız sabitleri kullanılarak Arrhenius tipi bir eşitlikle aktivasyon enerjisi hesaplanabilir.

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

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

Burada; k_0 sabit ($\text{g.mg}^{-1}.\text{dk}^{-1}$), E_a aktivasyon enerjisi (kcal.mol^{-1}), R gaz sabiti ($1,987 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) ve T sıcaklık (K) tır. Ek-18'de verilen veriler yardımıyla, $1/T \times 10^3$ 'e karşı $\ln k_1$ değerleri grafiğe geçirildiğinde, eğim ($-E_a / R$)'yi, kayma ise $\ln k_0$ 'ı verir (Şekil 5.20.).



Şekil 5.20. Reactive Red 239 boyası için ikinci derecemsi kinetik modelinden elde edilen k_1 sabitleri kullanılarak çizilen aktivasyon enerjisi grafiği

Bu grafik kullanılarak, aktivasyon enerjisi $1,31 \text{ kcal.mol}^{-1}$, k_0 sabiti ise $0,19 \text{ g.mg}^{-1}.\text{dk}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Aktivasyon enerjisinin pozitif olması Reactive Red 239'un *S. cerevisiae* tarafından biyosorplanmasının endotermik olduğunu göstermektedir.

5.15. Reactive Red 239 Boyasının *S. cerevisiae* ile Biyosorpsiyonunda Kullanılan Biyokütlenin Desorpsiyonu

Optimum koşullarda yapılan adsorpsiyon sonrası elde edilen biyokütlenin konsantrasyonu ölçülür (C_{ad}). Boya adsorplanmış bu biyokütle, saf su ile yıkanır ve ardından santrifüj ile çözelti ortamından ayrılır. 65°C 'de 3 saat kurutulan boya adsorplanmış biyokütleden alınan 1 g, 100 ml'ye saf su ile tamamlanarak stok mikroorganizma çözeltisi hazırlanır. Boyar madde adsorplanmış stok mikroorganizma çözeltisi hazırlanırken suya geçen boyar madde derişimini hesaplamak amacı ile stok çözeltiden 5 mL alınıp üzerine 45 mL saf su ilave edilip boyar madde derişimi saptanmıştır (C_{dsu}). 45 ml desorpsiyon için kullanılan madde (0.1 M NaOH, 0.1 M HCl) içeren erlenlere 5 ml boya adsorplanmış stok mikroorganizma çözeltisinden ilave edilerek desorpsiyon işlemi başlatılır. Desorpsiyon, çalkalamalı banyoda 140

rpm hızda 25⁰C’de 3 saat boyunca devam etmiştir. Ortamdaki boyar madde konsantrasyonu (C_{des}) ölçülmüştür. Bu işlem desorpsiyon verimi çok düşük çıkana kadar tekrarlanmıştır. Desorpsiyon uygulamasından sonra elde edilen veriler kullanılarak toplam desorpsiyon verimi eşitlik 4.1.’e göre hesaplanmıştır. % 61,5 adsorpsiyon verimi 0,1M NaOH ile ilk desorpsiyon sonucunda % 32,7; ikinci desorpsiyon sonucunda ise % 17,3 değerlerine düşmüştür. 0,1M HCl ile ilk desorpsiyon sonucunda % 46,2; ikinci desorpsiyon sonucunda ise % 28,6 değerlerine düşmüştür.

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yapılan tez çalışmasında atık sularda özellikle boyama prosesi sonucu çıkan sularda rastlanan reaktif boyalardan Reactive Red 239'un *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyonu incelenmiştir. Deneysel çalışmalar sonucunda bulunan sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

S. cerevisiae ile ReactiveRed 239 iyonunun biyosorpsiyonunun dengeye gelme süresi 25 °C sıcaklıkta yaklaşık 180 dakika olarak belirlenmiştir.

Parametrik inceleme sonucu, ReactiveRed 239 biyosorpsiyonu için en uygun ortam koşulları; pH 2,0, sıcaklık 25°C, başlangıç boya çözeltisi derişimi 200 ppm ve biyokütle derişimi 2,0 g/L olarak belirlenmiştir. Bu koşullarda, biyokütlenin giderim etkinliği % 62,8 ve biyokütle üzerine boya kazanım değeri 64,8 mg/g olarak bulunmuştur.

S. cerevisiae mikroorganizması üzerine Reactive Red 239 biyosorpsiyonunun giderim etkinliğini arttırmak amacıyla biyokütleye birtakım ön işlemler uygulanmıştır. Etanol, metanol ve ısı ile muamele edilen biyokütlelerin boya tutma kapasitesinde artış gözlenirken, NaOH ile muamele edilen biyokütlenin boya giderim kapasitesinde yarı yarıya azalma gözlenmiştir.

S. cerevisiae mayasının üreme eğrisinin logaritmik ve durağan fazlarından alınan biyokütleler Reactive Red 239 biyosorpsiyonunda kullanılmışlardır. Buna göre, maya yaşının boya giderim etkinliği üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı gözlenmiştir.

Reactive Red 239'un biyosorbent üzerine biyosorpsiyon dengesinin tanımlanmasında Langmuir modelinin uygun olduğu belirlenmiştir ve boya giderimi, birinci derece kinetik model ile açıklanmaktadır.

S. cerevisiae biyokütlesi ile Reactive Red 239 iyonları için biyosorpsiyon ısısı 8,89 kcal/mol olarak belirlenmiştir. Yani, Reactive Red 239 biyosorpsiyon prosesi endotermiktir.

S. cerevisiae biyokütlesi ile Reactive Red 239 iyonu için aktivasyon enerjisi, 1,3 kcal/mol olarak belirlenmiştir.

Reactive Red 239 yüklenmiş biyokütleden boya iyonlarının desorpsiyonu için yapılan çalışmalarda boyanın biyokütleden uzaklaştırılmasının güç olduğu görülmüş, desorpsiyon verimi düşük bulunmuştur. Denenen kimyasallar içerisinde en iyi sonuç 0,1 M'lık HCl çözeltisi ile elde edilmiştir (%46,2).

Tekstil endüstrisi atık suları içerisinde bulunması muhtemel olan tuzun Reactive Red 239'ün biyosorpsiyonunu olumlu etkilediği görülmüştür. Çözelti içerisindeki tuz derişimi arttıkça, boya giderim kapasitesinin ve % giderimin arttığı görülmüştür.

Yapılan çalışmada laboratuvar koşullarında üretilen mikroorganizmalar biyosorbent olarak kullanılmıştır. Bundan sonraki çalışmalarda maliyeti düşürmek için fermantasyon endüstrisinin bir yan ürünü olarak elde edilen mayanın doğrudan biyosorpsiyonda kullanımı araştırılabilir.

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

Sonuç olarak, yapılan çalışmalar *Saccharomyces cerevisiae*'nin özellikle yüksek sıcaklık ve düşük pH koşullarında Reactive Red 239'un biyosorpsiyonu için çevre dostu, düşük maliyetli ve yüksek verimli bir biyosorbent olduğunu göstermektedir.

KAYNAKLAR

1. Sağlam, N., Cihangir, N., “Ağır Metallerin Biyolojik Süreçlerle Biyosorbsiyonu Çalışmaları”, *Hacettepe Üniversitesi Eğitim Fakültesi Dergisi*, 11, 157-161, (1995).
2. Çoban, Ç., “S. cerevisiae Mayasıyla Reactive Blue 222 Biyosorpsiyonunun Kinetik ve Termodinamiği”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi*, Ankara, (2011).
3. Akçelik, Ö., “Ağır Metallerin S. cerevisiae Mikroorganizmasıyla Biyosorpsiyonunun Ortam Koşullarına Bağlı Olarak İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi*, Ankara , (2008).
4. Kodal, P. S., “Değişik biyosorbentlerle tekli ve ikili yüzey aktif madde ve boyar madde biyosorpsiyonunun incelenmesi ve yüzey aktif maddenin boyar madde biyosorpsiyonu üzerine etkilerinin araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, *Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 2, 3, 10, 18 (2010).
5. Karaca, A., “Su Kirliliği”, Çevre Sorunları Ders Notları, *Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi*, (2010).
6. Beyatlı, Y., “Çevre Biyoteknolojisi (Ders Notları)”, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, (2008).
7. Palabıyıkoglu, M.R., “Arıtım Tesisleri Tasarımında Pratik Bilgiler Biyolojik Arıtma Yöntemleri”, TMMOB Makine Mühendisleri Odası, *PAL-SU Arıtma Tesisleri Sanayi ve Ticaret LTD, ŞTİ*.
8. Sağ, Y., Aktay, Y., “Ağır Metal İyonlarının Kitin Ve Kitosan Üzerine Biyosorpsiyonunun İncelenmesi”, *TÜBİTAK*, Ankara, (2001).
9. İnternet: Çevre Ve Orman Bakanlığı “Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği”, <http://www.cevreorman.gov.tr>, (2008).
10. Gönen, F., “Atık sulardaki tekstil boyar maddeleri ve metal iyonlarının tekli ve ikili karışımlarının serbest ve tutuklanmış mikroorganizma sistemleri ile biyogideriminin kesikli ve sürekli sistemlerde incelenmesi”, Doktora Tezi, *Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 189 (2006).
11. Vandevivere, P.C., Bianchi, R., Vertraete, W., “Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: Review of emerging Technologies”, *Jour. Of Chemical Technology and Biotechnology*, 72: 3-4, 289-302 (1998).
12. Lee, T.L., “Removal of reactive dyes from aqueous solution different bacterial genera”, *Water Science and Technology*, 10: 89- 95 (1996).

13. Aksu, Z., "Application of biosorbption for the removal of organic pollutants", **Process Biochemistry**, 40: 997-1026 (2004).
14. Kirk-Othmer ,” Encyclopedia of Chemical Technology”, **John Wiley&Sons Inc.**, 22, 180, (1970).
15. Ullmann’s, “Encyclopedia of Chemical Technology”, Fifth Edition, **VHC Verlagsgesellschaft**, Weinheim, Federal Republic of Germany, A7, 11 (1987).
16. Metcalf, L., Eddy, H. P., “Wastewater Engineering”, 3 rd. Ed., **Mc Graw Hill**, N.Y., 48-126 (1991).
17. Morais, L. C., Freitas, O. M., Gonçalves, E. P., Vasconcelos, L. T. And Gonzalez Beça, C. G., “Reactive dyes removal from wastewaters by adsorption on eucalyptus Bark: Variables that define the process”, **Water Res.**, 33, 979-988 (1999).
18. Nigam, O., Armour, G., Banat, I. M., Singh, D. And Marchant, R., “Physical removal of dyes from effluents and solid-state fermentation of dye-adsorbed agricultural residues”, **Bioresource Technol.**, 72, 219-226 (2000).
19. Robinson, T., Chandran, B. And Nigam, P., ” Removal of dyes from a synthetic textile dye effluent by biosorption on apple pomace and wheat straw”, **Water Research**, 36, 2824-2830 (2001).
20. Dönmez, G., “Bioaccumulation of the reactive textile dyes by *Candida tropicalis* growing in molasses medium”, **Enzyme Microb. Technol.**, 30, 363-366 (2002).
21. Aksu, Z., “Reactive dye bioaccumulation by *Saccharomyces cerevisiae*”, **Process Biochem.**, 2003; 38, 1437-1444 (2003).
22. Aksu, Z., Tezer, S., “Biosorption of reactive dyes on the green alga *Chlorella vulgaris*”, **Process Biochemistry**, 40: 1347- 1361 (2005).
23. Fu, L.Y., Wen, X., Xu, L., Qian, Y., “Removal of copper-phthalocyanine dye from wastewater by acclimated sludge under anaerobic or aerobic conditions”, **Process Biochemistry**, 37: 151- 1156 (2001).
24. Eren, Z., “Tekstil boyar maddesi içeren sulu ortamdan renk giderimi”, Yüksek Lisans Tezi, **Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Erzurum, 51 (2002).
25. Öztürk, M., “Pamuklu örme kumaşların reaktif boyalarla boyanması”, Yüksek Lisans Tezi, **İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü**, İstanbul (2004).

26. Eren, H. A., Kurcan, P., Anış, P., “Boyamada kullanılan yardımcı kimyasal maddelerin reaktif boyama atık sularının ozonlanmasına etkileri”, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 12, Sayı 2 (2007).
27. Hu, Y. S., Wase, D. A. J. And Forster, C. F., “Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by sphagnum moss peat”, *Environmental Technology*, 17: 71-77 (1996).
28. Juang, R. S., Tseng, R. L., Wu, F. C., Lee, S. H., “Adsorption behavior of reactive dyes from aqueous solutions on chitosan”, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 70: 391-399 (1997).
29. Lambert, S.D., Graham, N. J. D., Sollars, C. J. and Fowler, G. D., “Evaluation of Inorganic Adsorbents for the Removal of Problematic Textile Dyes and Pesticides”. *Wat. Sci. Technol.*, 36: 173-180 (1997).
30. Lee, C. K., Low, K. S., And Gan, P. Y., “Removal of some organic dyes by acid-treated spent bleaching earth”, *Process. Biochem.*, 34: 451-465(1999).
31. Koca, M., “Mavi reaktif boyanın (Reaktif Mavi 221) örülmüş pamuklu kumaşa uygulanmasında değişik parametrelerin renk verimine etkilerinin incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 9 (2006).
32. Akın, A. B., “Farklı yöntemlerle hazırlanmış aktif çamur biyosorbentleriyle reaktif boyar maddelerin gideriminde adsorpsiyon hız ve verimliliklerinin karşılaştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, *Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 10, 29 (2006).
33. Liu, H-L, Chiou, Y-R, “Optimal decolorization efficiency of Reactive Red 239 by UV/TiO₂ photocatalytic process coupled with response surface methodology”, *Chemical Engineering Journal*, 112, 173-179, (2005).
34. Nakiboğlu, T., “Deri Endüstrisi Atık sularından Kromun Çeşitli Alglerle Biyosorpsiyonu”, Yüksek Lisans Tezi, *Süleyman Demirel Üniversitesi*, Isparta, (2005).
35. Sağ, Y., Kaya, A., “Ağır Metal İyonlarının R. Arrhizus'a Çok Bileşenli Biyosorpsiyonunun İncelenmesi”, *TÜBİTAK*, Ankara, (1999).
36. Crini, G., “Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review”, *Biores. Technol.*, 97, 1061-1085 (2006).
37. Weber, J. R., “Physicochemical Processes for Water Quality Control”, *Wiley Interscience*, USA (1972).

38. Treybal, R.E., “Mass Transfer Operation”, **McGraw Hill**, Kogakusha Ltd., Tokyo (1980).
39. Özvardarlı, A. “Sulu Ortamlardan Metal İyonları Gideriminde Kullanılan Biyosorpsiyon Metodu”, Yüksek Lisans Tezi, **Trakya Üniversitesi**, Tekirdağ, (2006).
40. Vergili, İ., “Sulardan adsorpsiyonla organik madde gideriminin spektral absorpsiyon katsayısı (SAK254) parametresiyle izlenmesi”, Doktora Tezi, **İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, İstanbul, 55 (2006).
41. Pollard, S. T. J., Fowler, G. D., Sollars, C. J., Perry, R., “Low-cost adsorbents for waste and wastewater treatment a review”, **The Science of Total Environment**, 116, 31-52 (1992).
42. Aksu, Z., Ertuğrul, S., Dönmez, G., “Methylene Blue biosorption by *Rhizopus arrhizus*: Effect of SDS (sodium dodecylsulfate) surfactant on biosorption properties”, **Chemical Engineering Journal**, 158, 474-481 (2010).
43. Günhan, G., “Bazı boyarmaddelerin sepiyolit üzerindeki adsorpsiyonunun incelenmesi”, **Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, İzmir, 7 (2006).
44. Aslan, S., Bozkurt, Z., Tekeli, A. N., “Cu (II), Ni (II), Cd (II) Ve Cr (VI) İyonlarının Sulu Çözeltilerden Biyosorpsiyon Yöntemi İle Giderilmesi”, **Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi**, Cilt 25, Sayı 2, (2007).
45. Maurya, N. S., Mittal, A. K., Cornel, P., Rother, E., “Biosorption of dyes using dead macro fungi: effect of dye structure, ionic strength an pH”, **Bioresource Technology**, 97, 512-521 (2006).
46. Vilar, V. J. P., Botelho, C. M. S., Boaventura, R. A. R., “Methylene Blue adsorption by algal biomass based materials: Biosorbents characterization and process behaviour”, **Journal of Hazardous Materials**, 147, 120-132 (2007).
47. Türker, M., “Biyoreaksiyon mühendisliği biyolojik proseslerin kinetiği ve modellenmesi”, **Su Vakfı Yayınları**, İstanbul, 32-37 (2005).
48. Yel, M., Bahçeci, Z., Yılmaz, M., “Canlılar bilimi”, **Gündüz Eğitim ve Yayıncılık**, Ankara, 20-33 (2004).
49. Campbell, N. A., Reece, J. B., “Biyoloji 6. Baskı”, Gündüz, E., Demirsoy, A., Türkan, G., **Palme yayıncılık**, Ankara, 626 – 627 (2006).
50. Yılmaz, P., “Sulu ortamlardan ağır metallerin mikroorganizmalar yoluyla giderimi”, Yüksek Lisans Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 1-17 (2006).

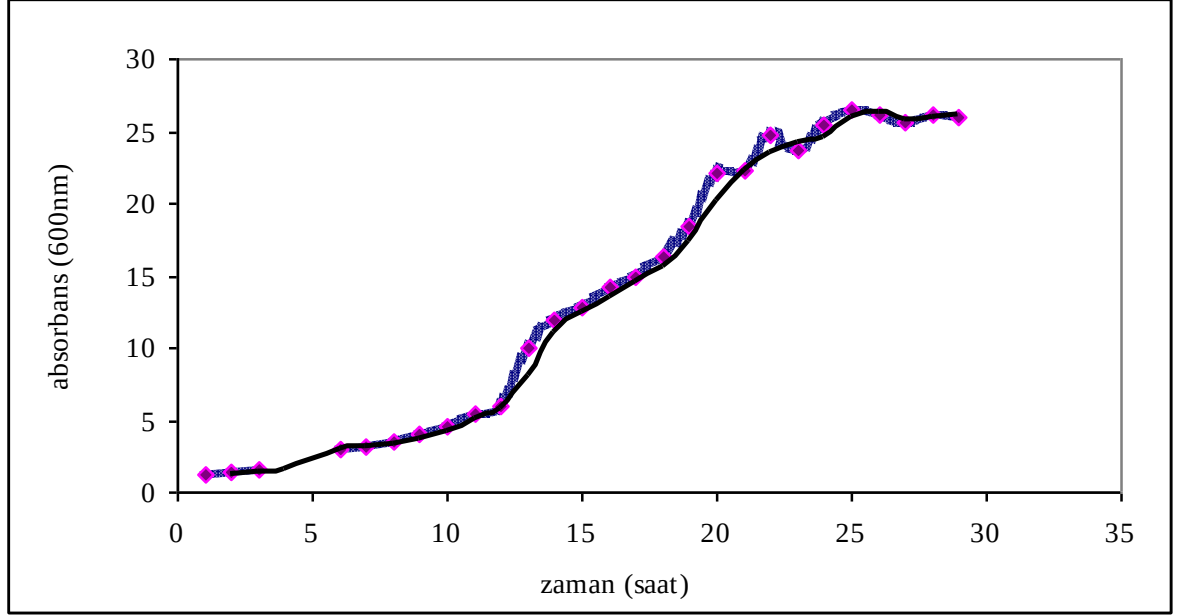
51. Benefield, L. D., Judkins, J. F., Weand B. L.,” Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment”, **Prentice-Hall, Inc.**, Englewood Cliffs, New Jersey, (1982).
52. Sağ, Y., Açikel, Ü., Aksu, Z., Kutsal, T., “İkili metal karışımlarından krom(VI), demir(III) ve bakır(II) iyonlarının *R. arrhizus* ve *C. vulgaris*’ e yarışmalı biyosorpsiyonu”, **Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü**, 23, Ankara, (1993).
53. Chen, Z., Ma, W., Han, M., “Biosorption of nickel and copper onto treated alga (*Undaria pinnatifida*): Application of isotherm and kinetic models”, **Journal of Hazardous Materials**, 155: 327–333 (2008).
54. Nadir Dizge, N., Keskinler, B., Barlas, H., “Sorption of Ni(II) ions from aqueous solution by Lewatit cation-exchange resin”, **Journal of Hazardous Materials** 167: 915-926 (2009).
55. Aksu, Z., “Atıksulardaki ağır metal iyonlarının yeşil alglerden *Chlorella vulgaris*’e adsorpsiyonunun kesikli düzende karıştırılmalı ve akışkan yatak tepkime kaplarında incelenmesi”, Doktora Tezi, **Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara (1988).
56. Arıca, Y., M., Bayramoğlu, G., “Biosorption of Reactive Red-120 dye from aqueous solution by native and modified fungus biomass preparations of *Lentinus sajor-caju*”, **Journal of Hazardous Materials** 149: 499–507(2007).
57. Aksakal, Ö., Uçun, H., “Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of the biosorption of textile dye (Reactive Red 195) onto *Pinus sylvestris* L.” , **Journal of Hazardous Materials**, 181: 666–672 (2010). Günhan, G., “Bazı boyar maddelerin sepiyolit üzerindeki adsorpsiyonunun incelenmesi”, **Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, İzmir, 7 (2006).
58. Junxiong, C., Longzhe, C., Yanxin, W., Chengfu, L., “Effect of functional groups on sludge for biosorption of reactive dyes”, **Journal of Environmental Sciences**, 21: 534–538 (2009).
59. Akar, T., Tunalı, S. , Çabuk, A. , “Decolorization of a textile dye, Reactive Red 198 (RR198), by *Aspergillus parasiticus* fungal biosorbent”, **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, 26, 2: 399-405 (2009).
60. Akar, T., Divriklioğlu, M., “Biosorption applications of modified fungal biomass for decolorization of Reactive Red 2 contaminated solutions: Batch and dynamic flow mode studies”, **Bioresource Technology**, 101: 7271–7277 (2010).

61. Aksu, Z., Dönmez, G., "A comparative study on the biosorption characteristics of some yeasts for Remazol Blue reactive dye", **Chemosphere**, 50: 1075–1083 (2003).
62. Kumari, K., Abraham, E., T., "Biosorption of anionic textile dyes by nonviable biomass of fungi and yeast", **Bioresource Technology**, 98: 1704–1710 (2007).
63. Farah, Y., J., El-Gendy, N., S., Farahat, L., A., "Biosorption of Astrazone Blue basic dye from an aqueous solution using dried biomass of Baker's yeast", **Journal of Hazardous Materials**, 148: 402–408 (2007).
64. Aksu, Z., Çağatay, Ş., Ş., "Investigation of biosorption of Gemazol Turquoise Blue-G reactive dye by dried *Rhizopus arrhizus* in batch and continuous systems", **Separation and Purification Technology**, 48:24-35 (2006).
65. Vijayaraghavan, K., Yeoung-Sang, Y., "Utilization of fermentation waste (*Corynebacterium glutamicum*) for biosorption of Reactive Black 5 from aqueous solution", **Journal of Hazardous Materials**, 141: 45-52 (2007).
66. Patel, R., Suresh, S., "Kinetic and equilibrium studies on the biosorption of reactive black 5 dye by *Aspergillus foetidus*", **Bioresource Technology**, 99: 51-28 (2008).
67. Dutta, S., Parsons, S., A., Bhattacharjee, C., Jarvis, P., Datta, S., Bandyopadhyay, S., "Kinetic study of adsorption and photo-decolorization of Reactive Red 198 on TiO₂ surface", **Chemical Engineering Journal**, 155: 674-679 (2009).
68. D.J. Ju, D., J., Byun, I., G., Park, J., J., Lee, C., H., Ahn, G., H., , Park, T., J., "Biosorption of a reactive dye (Rhodamine-B) from an aqueous solution using dried biomass of activated sludge", **Bioresource Technology**, 99: 7971–7975 (2008).
69. Won, S., W., Yun, H., J., Y., Yeoung-San, Y., "Effect of pH on the binding mechanisms in biosorption of Reactive Orange 16 by *Corynebacterium glutamicum*", **Journal of Colloid and Interface Science**, 331: 83–89 (2009).
70. Kyzas, G., Z., Lazaridis, N., K., "Reactive and basic dyes removal by sorption onto chitosan derivatives", **Journal of Colloid and Interface Science**, 331(1): 32-9 (2008).
71. Ip, A., W., M., Barford, J., P., McKay, G., "Biodegradation of Reactive Black 5 and bioregeneration in upflow fixed bed bioreactors packed with different adsorbents", **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, 85(5): 658–667 (2010).

72. Marques, P. A. S. S., Rosa, M. F., Pinheiro, H. M., “pH effects on the removal of Cu²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺ from aqueous solution by waste brewery biomass”, **Bioprocess Engineering**, 23: 135-141 (2000).
73. Nas, Z.,M., “Tekstil boyalarının sulu çözeltilerden adsorpsiyon yöntemiyle giderimi”, **Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü**,Kocaeli,44,(2006).
74. Kertmen, M., “Fabrika atıklarının neden olduğu boyar madde kirliliklerinin biyolojik adsorbent kullanılarak sulu ortamdan adsorpsiyon tekniği ile uzaklaştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, **Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Kahramanmaraş (2006).
75. Özercan, S., ”*Saccharomyces cerevisiae* mikroorganizması ile ağır metal biyosorpsiyonu”, Yüksek Lisans Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 34 (2010).
76. Tosun, A., “Yapay melestan fermentasyon yoluyla etanol üretimine fermentasyon ortamına eklenen maddelerin etkisi”, Doktora Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 68 (2005).
77. Wang, J., “Biosorption of copper (II) by chemically modified biomass of *Saccharomyces cerevisiae*”, **Process Biochemistry**, 37:847-850 (2002).
78. Göksungur, Y., Üren, S., Güvenç, U., “Biosorption of copper ions by caustic treated waste baker’s yeast biomass”, **Turkish Journal of Biology**, 27:23-29 (2003).
79. Erkurt, H.A., “Tekstil Endüstrisi Boyar Maddelerinden Levafix Brilliant Blue EB ve Cibacron Blue CR’nin Aktif ve İnaktif *Aspergillus oryzae*’ye Adsorpsiyonunun Araştırılması”, Doktora Tezi, **Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Mersin, (2006).
80. Aksu, Z., “Application of biosorption for removal of organic pollutants: a review”, **Process Biochemistry**, 40: 1023 (2005).
81. Gupta, V., K., Rastogi, A., “Biosorption of hexavalent chromium by raw and acid-treated green alga *Oedogonium hatei* from aqueous solutions”, **Journal of Hazardous Materials**, 163: 396-402 (2009).
82. Akçelik, Ö., “Ağır metallerin *S. cerevisiae* mikroorganizmasıyla biyosorpsiyonunun ortam koşullarına bağlı olarak incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 94, 101, 113, 115, 139 (2008).
83. Özdemir, P., “Biosorpsiyon of Ni (II) by using waste baker’ s yeast”, Yüksek Lisans Tezi , **İzmir Institute of Technology**, İzmir, 18-20 (2001).

84. Yetiş, Ü., Dilek, F., B., Özcengiz, G., Dölek, A., Ergen, N., Erbay, A., “Ağır metallerin *P. chrysosporium* ve *C. versicolor* ile biyosorpsiyonu – Atık çamurun biyosorbent olarak kullanılması”, **TÜBİTAK YDABÇAG-203**, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Ankara, 1.1-1.3, 4.26, 4.48-4.57 (1998).

EKLER

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

Şekil 1.1. *S. cerevisiae* mikroorganizması için üreme eğrisi [78]

EK-2 Farklı dalga boylarında okunan absorbands değerleri

Çizelge 2.1. Reactive Red 239 çözeltisinin farklı dalga boylarında spektrum taramasında okunan absorbands değerleri

Dalga Boyu (nm)	Absorbans (A)
350	0,149
400	0,096
450	0,111
500	0,285
550	0,543
600	0,015
650	0,003
700	0,003

EK-3 Reactive Red 239 biyosorpsiyonu deneylerinde kullanılan kalibrasyon grafiği verileri

Çizelge 3.1. Reactive Red 239 biyosorpsiyonu için kalibrasyon grafiği verileri

C (ppm)	Absorbans (A)
0	0
5	0,105
10	0,195
15	0,29
20	0,372
25	0,475
30	0,58
35	0,663
40	0,746
45	0,836
50	0,924

EK-4 *S. cerevisiae* ile Reactive Red 239 biyosorpsiyonunda dengeye gelme süresi
deney verileri

Çizelge 4.1. Reactive Red 239 çözeltisinin zamana bağlı olarak derişim, % giderim
ve biyosorpsiyon kapasitesi değerleri

t (dk)	C (mg/L)	% Giderim	q (mg/g)
0	206,53	0	0
5	135,85	34,21	35,33
10	133,25	35,47	36,63
15	139,32	32,53	33,59
20	141,70	31,38	32,40
30	133,68	35,26	36,41
45	114,40	44,60	46,06
60	121,77	41,03	42,37
90	105,30	49,01	50,61
120	85,58	58,56	60,47
150	80,38	61,07	63,07
180	76,91	62,8	64,80
210	81,68	60,44	62,42
240	80,38	61,07	63,07
270	75,83	63,28	65,34
300	64,56	68,73	70,98
330	66,08	68,00	70,22
360	58,50	71,67	74,01
390	71,93	65,17	67,30
420	51,99	74,82	77,26
450	64,99	68,52	70,76
460	56,76	72,51	74,88

EK-5 *S. cerevisiae* ile Reactive Red 239 biyosorpsiyonunda ortam pH'sının belirlenmesi

Çizelge 5.1. Farklı pH değerlerinde Reactive Red 239 çözeltisi biyosorpsiyonu için zamana bağlı olarak derişim değışimleri

t (dk)	C (pH=2)	C (pH=3)	C (pH=4)	C (pH=5)	C (pH=6)
0	206,53	189,63	192,44	191,79	211,52
5	135,89	186,38	188,76	167,52	184,64
10	133,28	164,70	190,49	188,98	193,31
15	139,35	170,77	162,10	190,28	175,11
20	141,73	148,23	171,86	176,41	180,31
30	133,71	167,52	164,05	177,71	175,11
45	114,42	140,21	152,78	183,34	176,62
60	121,79	137,40	164,27	186,38	178,36
90	105,32	115,07	158,64	175,76	168,82
120	85,59	118,32	150,83	171,64	163,62
150	80,40	106,84	161,45	176,41	175,54
180	76,93	106,62	142,81	169,69	167,74

Çizelge 5.2. Reactive Red 239 çözeltisinin pH'a bağılı olarak % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi değeri

pH	% Giderim	q _e (mg/g)
2	62,8	64,8
3	43,77	41,5
4	25,79	24,81
5	11,52	11,05
6	20,7	21,89

EK-6 *S. cerevisiae* ile Reactive Red 239 biyosorpsiyonunda ortam sıcaklığının belirlenmesi

Çizelge 6.1. Farklı sıcaklık değerlerinde biyosorpsiyon sonrası elde edilen Reactive Red 239 konsantrasyonları, % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi değerleri

t(dk)	20°C			25°C			30°C		
	C (ppm)	% giderim	q (mg/g)	C (ppm)	% giderim	q (mg/g)	C (ppm)	% giderim	q (mg/g)
0	153,22	0	0	206,53	0	0	140,43	0	0
5	169,69	-10,75	-8,24	135,85	34,21	35,33	136,31	2,93	2,06
10	133,28	13,01	9,97	133,88	35,47	36,63	131,11	6,64	4,66
15	129,81	15,28	11,7	139,35	32,53	33,59	123,31	12,19	8,56
20	115,94	24,33	18,64	141,73	31,38	32,40	115,94	17,44	12,25
30	116,16	24,19	18,53	133,71	35,26	36,41	97,95	30,25	21,24
45	100,99	34,09	26,12	114,42	44,60	46,06	92,75	33,95	23,84
60	92,32	39,75	30,45	121,79	41,03	42,37	75,63	46,15	32,40
90	76,28	50,22	38,47	105,32	49,01	50,61	70,86	49,54	34,79
120	64,14	58,14	44,54	85,60	58,56	60,47	55,47	60,5	42,48
150	53,09	65,35	50,06	80,40	61,07	63,07	52,66	62,50	43,89
180	50,71	66,91	51,26	76,93	62,8	64,80	40,74	70,99	49,85

t(dk)	40°C			50°C		
	C (ppm)	% giderim	q (mg/g)	C (ppm)	% giderim	q (mg/g)
0	185,73	0	0	187,89	0	0
5	127,64	31,27	29,04	121,57	35,30	33,16
10	111,82	39,79	36,95	119,62	36,33	34,13
15	108,35	41,66	38,69	119,19	36,57	34,35
20	99,69	46,33	43,02	101,85	45,79	43,02
30	91,45	50,76	47,14	91,23	51,44	48,33
45	75,85	59,16	54,94	68,26	63,67	59,82
60	66,96	63,95	59,38	61,75	67,13	63,07

Çizelge 6.1. (Devam) Farklı sıcaklık değerlerinde biyosorpsiyon sonrası elde edilen Reactive Red 239 konsantrasyonları, % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi değerleri

90	46,80	74,80	69,46	50,70	73,01	68,59
120	30,33	83,67	77,70	39,43	79,01	74,23
150	30,12	83,79	77,81	21,45	88,59	83,22
180	26,21	85,89	79,76	20,80	88,93	83,55

EK-7 *S. cerevisiae* ile Reactive Red 239 biyosorpsiyonunda başlangıç boya derişiminin belirlenmesi

Çizelge 7.1. Farklı başlangıç boya konsantrasyonu değerlerinde biyosorpsiyon sonrası elde edilen Reactive Red 239 konsantrasyonları

t (dk)	C_(50 ppm)	C_(100 ppm)	C_(200 ppm)	C_(300 ppm)	C_(400 ppm)
0	50	100	200	300	400
180	14,94	19,93	76,93	109,65	170,12

Çizelge 7.2. Farklı başlangıç boya konsantrasyonu değerlerinde biyosorpsiyon sonrası elde edilen % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi değerleri

	C_(50 ppm)	C_(100 ppm)	C_(200 ppm)	C_(300 ppm)	C_(400 ppm)
Yüzde Giderim (%)	70,11	80,07	61,55	63,45	57,47
q_e(mg/g)	17,52	40,04	61,54	95,17	114,94

EK-8 *S. cerevisiae* ile Reactive Red 239 biyosorpsiyonunda başlangıç biyokütle derişiminin belirlenmesi

Çizelge 8.1. Farklı biyokütle derişimlerinde biyosorpsiyon sonrası elde edilen Reactive Red 239 konsantrasyonları

t (dk)	C (0,5 g/L)	C (1 g/L)	C (2 g/L)	C (3 g/L)
0	211,73	213,47	206,53	195,70
180	129,59	114,42	76,93	28,81

Çizelge 8.2. Farklı biyokütle derişimlerinde biyosorpsiyon sonrası elde edilen % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi değerleri

	C (0,5 g/L)	C (1 g/L)	C (2 g/L)	C (3 g/L)
Yüzde Giderim (%)	38,79	46,40	62,8	82,28
q_e(mg/g)	164,28	99,04	64,80	55,63

EK-9 Çeşitli ön işlemler uygulanmış biyokütlenin Reactive Red 239
biyosorpsiyonunda kullanımı

Çizelge 9.1. Ön işlem uygulanmış biyokütlelerin belirlenen en uygun ortam koşullarında Reactive Red 239 biyosorpsiyonunda kullanım sonuçları

t (dk)	C (ÖN İŞLEM GÖRMEMİŞ)	C (ETANOL)	C (METANOL)	C (ISI)	C (NaOH)
0	206,53	206,32	203,28	200,90	204,15
5	135,89	113,99	127,64	109,00	140,00
10	133,28	105,54	119,19	110,09	136,10
15	139,35	100,34	100,77	98,17	133,71
20	141,73	97,08	106,84	96,65	133,49
30	133,71	84,95	88,85	78,88	138,26
45	114,42	71,29	70,86	72,59	140,65
60	121,79	56,77	60,68	69,34	123,09
90	105,32	54,17	46,80	46,80	119,19
120	85,59	42,03	37,70	37,27	135,01
150	80,40	36,18	31,42	32,93	136,10
180	76,93	25,34	25,78	27,30	132,63

Çizelge 9.2. Ön işlem uygulanmış biyokütlelerin belirlenen en uygun ortam koşullarında Reactive Red 239 biyosorpsiyonu sonucu elde edilen % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi değerleri

	C (ÖN İŞLEM GÖRMEMİŞ)	C (ETANOL)	C (METANOL)	C (ISI)	C (NaOH)
q_e (mg/g)	62,8	87,71	87,32	86,41	35,03
Yüzde Giderim (%)	64,80	90,5	88,8	86,80	35,76

EK-10 *S. cerevisiae* ile Reactive Red 239 biyosorpsiyonunda *S. cerevisiae* mikroorganizmasının üreme eğrisinin farklı noktalarından alınan biyokütleler ile Reactive Red 239 biyosorpsiyonu

Çizelge 10.1. Farklı yaşlarda biyokütlelerin en uygun ortam koşullarında *S. cerevisiae* ile Reactive Red 239 biyosorpsiyonunda kullanımı sonrası boya konsantrasyonu değerleri

t (dk)	C_(13. Saat)	C_(21.saat)	C_(35. Saat)
0	188,54	185,73	186,59
180	34,45	26,21	24,48

Çizelge 10.2. Farklı yaşlarda biyokütlelerin en uygun ortam koşullarında *S. cerevisiae* ile Reactive Red 239 biyosorpsiyonunda kullanımı sonrası % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi değerleri

	13. saat	21.saat	35. saat
Yüzde Giderim (%)	84,06	85,89	86,88
q_e(mg/g)	90,81	79,76	81,06

EK-11 Çözeltideki tuz Derişiminin Reactive Red 239 giderimine etkisinin belirlenmesi

Çizelge 11.1. Farklı derişiminde tuz ilave edilmiş 50 ppm derişiminde Reactive Red 239 için derişim değışimi, % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi değeri

t (dk)	C (ppm)	C (NaCl) ppm	q (mg/g)	Yüzde Giderim (%)
0	65,44	0 g/L	25,25	77,17
180	14,94			
0	52,00	10 g/L	21,24	81,68
180	9,53			
0	50,49	20 g/L	18,21	72,12
180	14,08			
0	54,17	50 g/L	21,35	78,81
180	11,48			

Çizelge 11.2. Farklı derişimlerde tuz ilave edilmiş 200 ppm derişiminde Reactive Red 239 için derişim değışimi, % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi değeri

t (dk)	C (ppm)	C (NaCl) ppm	q (mg/g)	Yüzde Giderim (%)
0	206,53	0 g/L	64,80	62,8
180	76,93			
0	196,78	10 g/L	82,68	84,04
180	31,42			
0	202,63	20 g/L	92,43	91,23
180	17,76			
0	197,65	50 g/L	94,82	95,95
180	8,01			

EK-11 (Devam) Çözeltideki tuz derişiminin Reactive Red 239 giderimine etkisinin belirlenmesi

Çizelge 11.3. Farklı derişiminde tuz ilave edilmiş 400 ppm derişiminde Reactive Red 239 için derişim değışimi, % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi değeri

t (dk)	C (ppm)	C (NaCl) ppm	q _e (mg/g)	Yüzde Giderim (%)
0	350,87	0 g/L	90,38	51,52
180	170,12			
0	414,81	10 g/L	161,90	78,06
180	91,02			
0	409,82	20 g/L	187,36	91,44
180	35,10			
0	415,24	50 g/L	199,39	96,04
180	16,46			

EK-12 Reactive Red 239 boyasının *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyonu için adsorpsiyon izotermi

Çizelge 12.1. Reactive Red 239 boyası için 20, 25 ve 35 °C’ de adsorpsiyon izotermi değerleri

C _o (ppm)	20 °C		25 °C		35 °C	
	C _e (ppm)	q _e (mg/g)	C _e (ppm)	q _e (mg/g)	C _e (ppm)	q _e (mg/g)
400	203,67	98,17	190,12	104,94	155,77	122,12
300	143,06	78,47	122,88	88,56	98,56	100,72
200	78,7	60,65	65,93	67,04	52,68	73,66
100	28,22	35,89	23,53	38,24	15,39	42,31
50	17,97	16,02	16,04	16,98	9,82	20,09

EK-13 Reactive Red 239 boyasının *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyonu için Langmuir izotermi

Çizelge 13.1. Reactive Red 239 boyası için 20, 25 ve 35 °C’ de Langmuir izotermi değerleri

20 °C		25 °C		35 °C	
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)
203,67	2,05	190,12	1,81	155,77	1,8
143,06	1,82	122,88	1,39	98,56	1,62
78,7	1,3	65,93	0,98	52,68	1,49
28,22	0,79	23,53	0,61	15,39	0,49
17,97	1,12	16,04	0,95	9,82	0,28

EK-14 Reactive Red 239 boyasının *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyonu için Freundlich izotermi

Çizelge 14.1. Reactive Red 239 boyası için 20, 25 ve 35 °C’de Freundlich izotermi değerleri

20 °C		25 °C		35 °C	
ln C _e	ln q _e	ln C _e	ln q _e	ln C _e	ln q _e
5,32	4,59	5,25	4,65	5,05	4,80
4,96	4,36	4,81	4,48	4,59	4,61
4,37	4,11	4,19	4,21	3,96	4,30
3,34	3,58	3,16	3,64	2,73	3,74
2,89	2,77	2,78	2,83	2,28	3,00

EK-15 Reactive Red 239 boyasının *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyonu için Temkin izotermi

Çizelge 15.1. Reactive Red 239 boyası için 20, 25 ve 35 °C’ de Temkin izotermi değerleri

20 °C		25 °C		35 °C	
ln C _e	q _e (mg/g)	ln C _e	q _e (mg/g)	ln C _e	q _e (mg/g)
5,32	98,17	5,25	104,94	5,05	122,12
4,96	78,47	4,81	88,56	4,59	100,72
4,37	60,65	4,19	67,04	3,96	73,66
3,34	35,89	3,16	38,24	2,73	42,31
2,89	16,02	2,78	16,98	2,28	20,09

EK-16 Langmuir modelinden elde edilen b sabitleri ile Reactive Red 239 boyası için biyosorpsiyon ısısının hesaplanması

Çizelge 16.1. Langmuir modelinden elde edilen b sabitleri ile Reactive Red 239 boyası için biyosorpsiyon ısısının hesaplanması

T (°C)	T (K)	$1/T \times 10^3$	b	ln b
20	293,15	3,411	0,01	-4,86
25	298,15	3,354	0,01	-4,67
35	308,15	3,245	0,02	-4,13

EK-17 Reactive Red 239 boyasının *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyonunda elde edilen verilerin kinetik modellere uygulanması

Çizelge 17.1. Birinci derecemi kinetik modelde Reactive Red 239 biyosorpsiyonu için kazanım değerinin zamana bağlı olarak değişimi

t(dk)	T = 20 °C			T = 25 °C			T = 30 °C		
	q(mg/g)	q ₁ -q _t	log (q ₁ -q _t)	q(mg/g)	q ₁ -q _t	log (q ₁ -q _t)	q(mg/g)	q ₁ -q _t	log (q ₁ -q _t)
0	0	51,26	1,71	0	64,8	1,81	0,00	49,85	1,70
5	-8,24	59,5	1,78	35,33	29,47	1,47	2,06	47,79	1,68
10	9,97	41,29	1,62	36,63	28,17	1,45	4,66	45,19	1,66
15	11,7	39,56	1,6	33,59	31,21	1,49	8,56	41,29	1,62
20	18,64	32,62	1,51	32,4	32,4	1,51	12,25	37,60	1,58
30	18,53	32,73	1,52	36,41	28,39	1,45	21,24	28,61	1,46
45	26,12	25,14	1,40	46,06	18,74	1,27	23,84	26,01	1,42
60	30,45	20,81	1,32	42,37	22,43	1,35	32,40	17,45	1,24
90	38,47	12,79	1,11	50,61	14,19	1,15	34,78	15,06	1,18
120	44,54	6,72	0,83	60,47	4,33	0,64	42,48	7,37	0,87
150	50,06	1,2	0,08	63,07	1,73	0,24	43,89	5,96	0,78
180	51,26	0	0	64,8	0	0	49,85	0,00	0,00
T = 40 °C			T = 50 °C						
q(mg/g)	q ₁ -q _t	log (q ₁ -q _t)	q(mg/g)	q ₁ -q _t	log (q ₁ -q _t)				
0	79,76	1,90	0	83,55	1,92				
29,04	50,72	1,71	33,16	50,39	1,70				
36,95	42,81	1,63	34,13	49,42	1,7				
38,69	41,07	1,61	34,35	49,2	1,7				
43,02	36,74	1,57	43,02	40,53	1,61				
47,14	32,62	1,51	48,33	35,22	1,55				
54,94	24,82	1,4	59,82	23,73	1,37				
59,38	20,38	1,31	63,07	20,48	1,31				
69,46	10,3	1,01	68,59	14,96	1,18				

Çizelge 17.1. (Devam) Birinci derecemsi kinetik modelde Reactive Red 239 biyosorpsiyonu için kazanım değerinin zamana bağlı olarak değişimi

77,7	2,06	0,31	74,23	9,32	0,97
77,81	1,95	0,29	83,22	0,33	-0,48
79,76	0	0	83,55	0	0

Çizelge 17.2. İkinci derecemsi kinetik modelde Reactive Red 239 biyosorpsiyonu için kazanım değerinin zamana bağlı olarak değişimi

	20 °C		25 °C		30 °C		40 °C		50 °C	
t(dk)	q	t/qt	q	t/qt	q	t/qt	q	t/qt	q	t/qt
0	0	0	0	0	0,00	0,00	0	0	0	0
5	-8,24	-0,61	35,33	0,14	2,06	2,43	29,04	0,17	33,16	0,15
10	9,97	1,00	36,63	0,27	4,66	2,15	36,95	0,27	34,13	0,29
15	11,7	1,28	33,59	0,45	8,56	1,75	38,69	0,39	34,35	0,44
20	18,64	1,07	32,4	0,62	12,25	1,63	43,02	0,47	43,02	0,47
30	18,53	1,62	36,41	0,82	21,24	1,41	47,14	0,63	48,33	0,62
45	26,12	1,73	46,06	0,98	23,84	1,89	54,94	0,82	59,82	0,75
60	30,45	1,97	42,37	1,42	32,40	1,85	59,38	1,01	63,07	0,95
90	38,47	2,34	50,61	1,78	34,78	2,59	69,46	1,3	68,59	1,31
120	44,54	2,69	60,47	1,99	42,48	2,82	77,7	1,54	74,23	1,61
150	50,06	2,996	63,07	2,38	43,89	3,42	77,81	1,93	83,22	1,80
180	51,26	3,51	64,8	2,78	49,85	3,61	79,76	2,26	83,55	2,15

EK-17 (Devam) Reactive Red 239 boyasının *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyonunda elde edilen verilerin kinetik modellere uygulanması

Çizelge 17.3. Partikül içidifüzyon modelinde Reactive Red 239 biyosorpsiyonu için kazanım değerinin zamana bağlı olarak değişimi

	20 °C		25 °C		30 °C		40 °C		50 °C	
t(dk)	$t^{0,5}$	$q_t(\text{mg/g})$	$t^{0,5}$	$q_t(\text{mg/g})$	$t^{0,5}$	$q_t(\text{mg/g})$	$t^{0,5}$	$q_t(\text{mg/g})$	$t^{0,5}$	$q_t(\text{mg/g})$
0	0	0	0	0	0,00	0,00	0	0	0	0
5	2,24	-8,24	2,24	35,33	2,24	2,06	2,24	29,04	2,24	33,16
10	3,16	9,97	3,16	36,63	3,16	4,66	3,16	36,95	3,16	34,13
15	3,87	11,7	3,87	33,59	3,87	8,56	3,87	38,69	3,87	34,35
20	4,47	18,64	4,47	32,4	4,47	12,25	4,47	43,02	4,47	43,02
30	5,48	18,53	5,48	36,41	5,48	21,24	5,48	47,14	5,48	48,33
45	6,71	26,12	6,71	46,06	6,71	23,84	6,71	54,94	6,71	59,82
60	7,75	30,45	7,75	42,37	7,75	32,40	7,75	59,38	7,75	63,07
90	9,49	38,47	9,49	50,61	9,49	34,78	9,49	69,46	9,49	68,59
120	10,95	44,54	10,95	60,47	10,95	42,48	10,95	77,7	10,95	74,23
150	12,25	50,06	12,25	63,07	12,25	43,89	12,25	77,81	12,25	83,22
180	13,42	51,26	13,42	64,8	13,42	49,85	13,41	79,76	13,42	83,55

EK-18 Reactive Red 239 boyasının *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyonunda aktivasyon enerjisinin belirlenmesi

Çizelge 18.1. Reactive Red 239 boyasının *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyonunda aktivasyon enerjisinin belirlenmesi

T (°C)	T (K)	$1/T * 10^3$	$k_1 * 10^{-3}$	$\ln k_1$
20	293,15	3,41	22,31	-3,80
25	298,15	3,35	20,51	-3,89
30	303,15	3,30	18,41	-3,99
40	313,15	3,19	23,76	-3,74
50	323,15	3,09	25,76	-3,66

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : BAĞCI, Gökben
 Uyruğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 30.05.1985 Isparta
 Medeni hali : Bekar
 Telefon : 0 (312) 286 82 41
 e-mail : bagcigokben@gmail.com

Eğitim

Derece

Yüksek lisans

Eğitim Birimi

Gazi Üniversitesi /Kimya

Mühendisliği ABD

Mezuniyet tarihi

2012

Lisans

Gazi Üniversitesi/ Kimya

Mühendisliği Bölümü

2008

Lise

Yıldırım Beyazıt A.L.

2003

İş Deneyimi

Yıl

2008-2009

2011-...

Yer

BES Mühendislik

Oruçoğlu Sistem

Görev

Satış Mühendisi

İş Geliştirme Yöneticisi

Yabancı Dil

İngilizce