



**SERBEST VE İMMOBİLİZE *Saccharomyces cerevisiae* İLE REMAZOL RED RR
TEKSTİL BOYASI BİYOSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ**

Ceren Serap AKIN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

OCAK 2016

Ceren Serap AKIN tarafından hazırlanan “SERBEST VE İMMOBİLİZE *Saccharomyces cerevisiae* İLE REMAZOL RED RR TEKSTİL BOYASI BİYOSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Mübeccel ERGUN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

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

.....

Başkan : Prof. Dr. Ayşenur UĞURLU

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Hacettepe Üniversitesi

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

.....

Üye : Doç. Dr. Ayşe TOSUN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

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

.....

Tez Savunma Tarihi: 28/01/2016

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

.....

Prof. Dr. Metin GÜRÜ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

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

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Ceren Serap AKIN

28/01/2016

SERBEST VE İMMOBİLİZE *Saccharomyces cerevisiae* İLE REMAZOL RED RR
TEKSTİL BOYASI BİYOSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ
(Yüksek Lisans Tezi)

Ceren Serap AKIN

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Ocak 2016

ÖZET

Bu çalışmada, tekstil endüstrisi atıksularında sıkça karşılaşılan reaktif boyarmaddelerden Remazol Red RR'nin ortam koşullarına bağlı olarak ölü *Saccharomyces cerevisiae* mayası ile biyosorpsiyonu incelenmiştir. Çalışmanın birinci kısmında, hazırlanan karışımlarda temas süresinin başlangıç pH'nın, sıcaklığın, başlangıç biyokütle derişiminin ve başlangıç boya derişimlerinin adsorpsiyon hız ve verimine etkileri araştırılmıştır. Remazol Red RR için, belirlenen en uygun ortam koşulları pH 3, 100 ppm başlangıç derişimi ve 1 g/L biyokütle derişimi şeklindedir. En uygun sıcaklık 50 °C bulunmuş fakat işletme giderlerinin artmasını önlemek amacıyla optimum sıcaklık 25 °C olarak seçilmiştir. Bu koşullarda, biyokütlenin giderim etkinliği % 78,72 ve biyosorpsiyon kapasitesi 68,15 mg/g olarak bulunmuştur. Biyokütlenin ısı ile işlem görmesi, Remazol Red RR'nin biyosorpsiyon kapasitesini arttırırken; metanol, etanol ve NaOH ile işlem görmesi biyosorpsiyon kapasitesini azaltmıştır. *S. cerevisiae* mayasının üreme eğrisinin logaritmik fazından alınan biyokütle, durağan fazından alınan biyokütleye göre daha yüksek biyosorpsiyon kapasitesi göstermiştir. Remazol Red RR yüklenmiş biyokütleden boya iyonlarının desorpsiyonu için yapılan çalışmalarda boyanın biyokütleden uzaklaştırılmasının güç olduğu görülmüş, desorpsiyon verimi düşük bulunmuştur. En iyi sonuç NaOH çözeltisi ile yapılan desorpsiyon sonucunda % 51,71 olarak elde edilmiştir. Tekstil endüstrisi atık sularının içerisinde bulunması muhtemel olan tuzun Remazol Red RR'nin biyosorpsiyonunu olumsuz etkilediği görülmüştür. Remazol Red RR'nin *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyonu Langmuir modeli, biyosorpsiyon kinetiği ise ikinci derecemsi hız modeli ile çok iyi açıklanmıştır. Aktivasyon enerjisi ise, 2,29 kcal.mol⁻¹ olarak belirlenmiştir. Remazol Red RR için biyosorpsiyon ısısı 5,889 kcal.mol⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan adsorpsiyon ısısı biyosorpsiyon prosesinin, hem kimyasal hem de fiziksel adsorpsiyon içerdiğini ve endotermik olduğunu göstermektedir. Çalışmanın ikinci kısmında ise, Remazol Red RR'nin biyosorpsiyonu ponza taşına immobilize edilmiş *S. cerevisiae* ve sadece ponza taşı ile en uygun koşullarda gerçekleştirilmiştir. Ponza taşının biyosorpsiyon verimi oldukça düşük bulunmuştur. Immobilize edilmiş *S. cerevisiae*'nin aynı miktar *S. cerevisiae* kullanılarak yürütülen biyosorpsiyon deneylerine göre daha yüksek bir verimle gerçekleştiği görülmüş ve biyokütlenin giderim etkinliği % 78,72'den %81,70'e yükselmiştir. Ponza taşı su, HCl ve NaOH ile ön işleme tabi tutulmuştur. HCl ve NaOH ile muamele edilen ponza taşlarıyla oluşturulan immobilize biyosorbentlerin biyosorpsiyon verimliliğini arttırdığı ve sırasıyla % giderimi %81,70'ten, % 86,30'a ve % 86,43'e yükselttiği sonucu elde edilmiştir.

Bilim Kodu : 912.1.023
Anahtar Kelimeler : Biyosorpsiyon, Biyosorpsiyon Kinetiği, *Saccharomyces cerevisiae*, Remazol Red RR, İmmobilizasyon
Sayfa Adedi : 191
Danışman : Prof. Dr. Mübeccel ERGUN

INVESTIGATION OF REMAZOL RED RR BIOSORPTION TEXTILE DYE WITH
FREE AND IMMOBILISED *Saccharomyces cerevisiae*

(M.Sc. Thesis)

Ceren Serap AKIN

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

January 2016

ABSTRACT

In this study, depending on ambient conditions, biosorption of Remazol Red RR, frequently used reactive dyestuff in wastewater of textile industry, with dead *Saccharomyces cerevisiae* yeast is investigated. In first part of the study, the effects of contact time, initial pH, temperature, concentrations of initial biomass and initial dye to the adsorption rate and efficiency in prepared mixtures are investigated. Following are the optimum determined ambient conditions for Remazol Red RR; pH 3, 100 ppm initial concentration and 1 g/L biomass concentration. Optimum temperature is found as 50 °C, however, in order to avoid high operational expenses, optimum temperature is selected as 25 °C. Under such conditions, efficiency of biomass removal was found as % 78,72 and biosorption capacity was found as 68,15 mg/g. While thermal treatment process of biomass enhanced the biosorption capacity of Remazol Red RR, it reduced the biosorption capacity of methanol, ethanol and NaOH. Biomass taken from logarithmic phase of yeast *S. cerevisiae*'s reproduction curve gave higher biosorption capacity compared to biomass taken from stable phase. In studies done for desorption of dye ions from Remazol Red RR loaded biomass, it was seen that removal of dye from biomass is difficult and desorption yield is low. Best result obtained by desorption with NaOH solution is %51,71. Biosorption of Remazol Red RR is negatively affected by possible salt in wastewater of textile industry. Biosorption of Remazol Red RR by *S. cerevisiae* was clearly explained by Langmuir model. Also, Biosorption kinetic is explained clearly by second-degree rate equation. Activation energy was determined as 2,29 kcal.mol⁻¹. Biosorption heat for Remazol Red RR was calculated as 5,889 kcal.mol⁻¹. Calculated adsorption heat indicates that biosorption process is endothermic and involve both chemical and physical adsorption. In second part of the study, biosorption of Remazol Red RR was carried out with pumice stone alone and *S. cerevisiae* immobilized on pumice stone under optimum conditions. Efficiency of pumice stone biosorption was found to be low. It was observed that biosorption of immobilized *S. cerevisiae* takes place with a higher efficiency compared to biosorption experiments carried out by using same amount of *S. cerevisiae*, and efficiency of biomass removal was raised from %78,72 to %81,70. Pumice stone water was pretreatment with HCl and NaOH. Immobilized biosorbents formed with pumice stones treated with HCl and NaOH enhanced the biosorption efficiency and % removal raised from % 81,70 to %86,3 and %86,43, respectively.

Science Code : 912.1.023

Key Words : Biosorption, Biosorption Kinetics, *Saccharomyces cerevisiae*,
Remazol Red RR, Immobilization

Page Number : 191

Supervisor : Prof. Dr. Mübeccel ERGUN

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans tez çalışmam sürecince sağladığı bilimsel katkıları, titizliği, sabrı, güleryüzü ve anlayışı ile her daim yanımda olan ve bilginin aydınlık ışığında yürümem için desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, bana yol gösteren, öğrencisi olmaktan dolayı kendimi şanslı hissetmiş olduğum çok değerli danışmanım Sayın Prof.Dr. Mübeccel ERGUN’e en içten dileklerimle teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam sürecince büyük desteğini gördüğüm, en ufak bir sorunumda dahi yardımını benden esirgemeyen ve her daim güleryüzü ile hatırlayacağım değerli hocam Sayın Doç.Dr. Ayşe TOSUN’a teşekkür ederim.

Hayatım boyunca, karşılaştığım her sorunda yanımda olan, gerek akademik gerekse manevi açıdan yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen dostum olmasından onur duyduğum Lütfiye HACIOĞLU’na çok teşekkür ederim.

Tez çalışmam sürecince bilgi ve tecrübeleriyle yardımlarını esirgemeyen, çalışmamın tıkanma noktalarında pozitif enerjisi ve sabrı ile her zaman yanımda olan çok değerli dostum Dr. Seydi YAVAŞ’a teşekkür ederim.

Farklı ülkelerde ve şehirlerde yaşasak dahi, maddi ve manevi destekleriyle her an yanımda olduklarını hissettiğim, başta kuzenlerim olmak üzere Esra AKIN’a, Döne AKIN’a, Banu AKIN’a ve çok kıymetli dostlarım Öznur ÖNEN ACAR’a ve Nevin ULU DOĞAN’a teşekkür ederim.

Bu sonsuz olasıklar kümesinde benimle olmalarından ötürü kıvanç duyduğum, yaşadığım her güzelliğin sebebi olan, paylaştığım her iyiliğin yansıması olan, destekleriyle ve sonsuz sabırlarıyla her zaman yanımda olan ve maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen sevgili annem Dudu Aysel AKIN’a, babam Bahtiyar AKIN’a ve kardeşim Abdullah Cem AKIN’a sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xvii
1. GİRİŞ.....	1
2. TEMEL BİLGİLER.....	5
2.1. Su Kirliliği.....	5
2.1.1. Su kirliliği kaynakları ve çeşitleri.....	5
2.2. Atık Sular	8
2.2.1. Atık suların arıtım yöntemleri	10
2.2.2. Tekstil endüstrisi atık suları.....	11
2.3. Boyar Maddeler.....	19
2.3.1. Tekstil boyar maddeleri	20
2.3.2. Boyar maddelerin sınıflandırılması	21
2.3.3. Reaktif boyar maddeler	22
2.4. Adsorpsiyon	26
2.4.1. Adsorpsiyon çeşitleri	28
2.4.2. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler	30
2.4.3. Adsorbentler	32
2.5. Biyosorpsiyon	33
2.5.1. Biyosorpsiyonun avantajları	35
2.5.2. Biyosorpsiyon mekanizmaları	35

Sayfa

2.5.3. Biyosorbentler	38
2.6. Boyar Maddelerin Biyosorpsiyonunda Kullanılan Mikroorganizmalar	40
2.6.1. Mantarlar (Fungus)	42
2.6.2. Mayalar	42
2.6.3. <i>Saccharomyces cerevisiae</i>	45
2.6.4. Mikroorganizmaların yaşam evreleri.....	46
2.7. Deney Sisteminin Matematiksel Tanımlaması.....	50
2.7.1. Langmuir izotermi	51
2.7.2. Freundlich izotermi.....	52
2.7.3. Temkin izotermi	54
2.7.4. Adsorpsiyon kinetiği.....	55
2.8. İmmobilizasyon.....	57
2.8.1. Enzim immobilizasyonu	57
2.8.2. Mikroorganizma immobilizasyonu.....	63
2.8.3. İmmobilizasyonda kullanılan destek katıları	67
2.8.4. Ponza taşı.....	68
3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	69
4. DENEYSEL ÇALIŞMA	81
4.1. Mikroorganizma Üretimi	81
4.1.1. Eğik agar ortamının hazırlanması.....	81
4.1.2. Ön aktifleştirme ortamının hazırlanması	83
4.1.3. Üreme ortamının hazırlanması	83
4.2. İmmobilize Mikroorganizma Hazırlanması	85
4.2.1. Ponza taşının öğütülmesi.....	85
4.2.2. Dehidratasyon ile immobilizasyon	86
4.3. Biyosorpsiyon Deneyleri.....	88

	Sayfa
4.3.1. Boyanın analizi	88
4.3.2. <i>S. cerevisiae</i> ile Remazol Red RR'nin biyosorpsiyonu	89
5. DENEYSEL BULGULAR VE DEĞERLENDİRME.....	95
5.1. Biyosorpsiyon Deneyleri ve Biyosorpsiyon Kinetiği Çalışması	95
5.1.1. Remazol Red RR boyasının dalga boyunun belirlenmesi	95
5.1.2. Remazol Red RR boyasının kalibrasyon grafiği	95
5.1.3. Remazol Red RR'nin <i>S. cerevisiae</i> ile biyosorpsiyonunda denge süresinin belirlenmesi	96
5.1.4. Remazol Red RR'nin <i>S. cerevisiae</i> ile biyosorpsiyonunda başlangıç boya derişiminin etkisi	100
5.1.5. Remazol Red RR'nin <i>S. cerevisiae</i> ile biyosorpsiyonunda en uygun ortam pH'nın belirlenmesi.....	101
5.1.6. Remazol Red RR'nin <i>S. cerevisiae</i> ile biyosorpsiyonunda biyokütle derişiminin etkisi.....	103
5.1.7. Remazol Red RR'nin <i>S. cerevisiae</i> ile biyosorpsiyonunda en uygun sıcaklığın belirlenmesi.....	105
5.1.8. Ön işlem uygulanmış mayaların Remazol Red RR biyosorpsiyonunda kullanımı	107
5.1.9. Üreme eğrisinin farklı fazlarından alınan mayaların Remazol Red RR biyosorpsiyonunda kullanımı	109
5.1.10. Remazol Red RR'nin <i>S. cerevisiae</i> ile biyosorpsiyonuna tuz etkisi	110
5.1.11. Elde edilen verilerin denge izotermlerine uygulanması	112
5.1.12. Remazol Red RR boyasının <i>S. cerevisiae</i> ile biyosorpsiyon ısının belirlenmesi.....	122
5.1.13. Elde edilen verilerin kinetik modellere uygulanması	123
5.1.14. Remazol Red RR boyasının <i>S. cerevisiae</i> ile biyosorpsiyonunda aktivasyon enerjisinin belirlenmesi	130
5.1.15. Remazol Red RR boyasının <i>S. cerevisiae</i> ile biyosorpsiyonunda kullanılan biyokütleden boya desorpsiyonu	132

Sayfa

5.2. İmmobilizasyon Çalışmaları.....	134
5.2.1. Ponza taşı ile biyosorpsiyon.....	134
5.2.2. Dehidratasyon ile immobilizasyon	135
5.2.3. Ön işlem uygulanmış Ponza taşıyla oluşturulan immobilize biyosorbentin Remazol Red RR biyosorpsiyonunda kullanımı	138
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	143
KAYNAKLAR	147
EKLER.....	159
EK-1. Mikroorganizmanın çoğalması amacıyla hazırlanan eğik agar ortamı	160
EK-2. Eğik agar ortamında çoğalan <i>S. cerevisiae</i> mayası	161
EK-3. Ön aktifleştirme ortamına aktarılan <i>S. cerevisiae</i> mayası	162
EK-4. <i>S. cerevisiae</i> mayası için hazırlanan üreme ortamı	163
EK-5. <i>S. cerevisiae</i> mayası için üreme eğrisi	164
EK-6. Üreme ortamında çoğalan mayanın santrifüj işlemi sonrasında ayrılan katı kısmı.....	165
EK-7. <i>S. cerevisiae</i> maya karışımına uygulanan filtrasyon işlemi	166
EK-8. Öğütülmüş ölü formda <i>S. cerevisiae</i> mayası	167
EK-9. İri taneler halindeki ponza taşı	168
EK-10. Öğütülmüş haldeki ponza taşı	169
EK-11. İmmobilize biyosorbent.....	170
EK-12. Farklı dalga boylarında okunan absorbans değerleri.....	171
EK-13. Remazol Red RR boya biyosorpsiyonu deneylerinde kullanılan kalibrasyon grafiği verileri	172
EK-14. <i>S. cerevisiae</i> ile Remazol Red RR boya biyosorpsiyonunda dengeye gelme süresi deney verileri.....	173
EK-15. <i>S. cerevisiae</i> ile Remazol Red RR biyosorpsiyonunda başlangıç boya derişiminin belirlenmesi	174

Sayfa

EK-16. <i>S. cerevisiae</i> ile Remazol Red RR boya biyosorpsiyonunda ortam pH'nın belirlenmesi	175
EK-17. <i>S. cerevisiae</i> ile Remazol Red RR biyosorpsiyonunda başlangıç biyokütle derişiminin belirlenmesi	176
EK-18. <i>S. cerevisiae</i> ile Remazol Red RR biyosorpsiyonunda ortam sıcaklığının belirlenmesi	177
EK-19. Çeşitli ön işlemler uygulanmış biyokütlenin Remazol Red RR biyosorpsiyonunda kullanımı	178
EK-20. <i>S. cerevisiae</i> ile Remazol Red RR biyosorpsiyonunda <i>S. cerevisiae</i> mikroorganizmasının üreme eğrisinin farklı noktalarından alınan biyokütleler ile Remazol Red RR biyosorpsiyonu	179
EK-21. Çözeltideki tuz derişiminin Remazol Red RR giderimine etkisinin belirlenmesi.....	180
EK-22. Remazol Red RR boyasının <i>S. cerevisiae</i> ile biyosorpsiyonu için adsorpsiyon izotermi.....	182
EK-23. Remazol Red RR boyasının <i>S. cerevisiae</i> ile biyosorpsiyonu için Langmuir izotermi	183
EK-24. Remazol Red RR boyasının <i>S. cerevisiae</i> ile biyosorpsiyonu için Freundlich izotermi.....	184
EK-25. Remazol Red RR boyasının <i>S. cerevisiae</i> ile biyosorpsiyonu için Temkin izotermi	185
EK-26. Langmuir modelinden elde edilen b sabitleri ile Remazol Red RR boyası için biyosorpsiyon ısısının hesaplanması	186
EK-27. Remazol Red RR biyosorpsiyonu için birinci derecemi kinetik model verileri	187
EK-28. Remazol Red RR biyosorpsiyonu için ikinci derecemi kinetik model verileri	188
EK-29. Remazol Red RR biyosorpsiyonu için partikül içi difüzyon modeli verileri	189
EK-30. Remazol Red RR boyasının <i>S. cerevisiae</i> ile biyosorpsiyonunda aktivasyon enerjisinin belirlenmesi	190
ÖZGEÇMİŞ	191

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Atıksuların ve atıksu kaynaklarının fiziksel, kimyasal ve biyolojik karakteristikleri	9
Çizelge 2.2. Tekstil atık suyu üretim alanları ve kirletici parametreler	12
Çizelge 2.3. Boyama prosesinde en sık kullanılan yardımcı kimyasallar	13
Çizelge 2.4. Tekstil endüstrisi atık sularının arıtılmasında kullanılan teknolojiler.....	15
Çizelge 2.5. Kimyasal yapılarına göre kromojen gruplar	20
Çizelge 2.6. Remazol Red RR boyasının özellikleri.....	26
Çizelge 2.7. Mayalar ve mayalardan elde edilen ürünler	45
Çizelge 5.1. <i>S. cerevisiae</i> eklenmemiş Remazol Red RR kontrol çözeltilerinin başlangıç ve 210 dk sonundaki derişimleri.....	97
Çizelge 5.2. Remazol Red RR boyası için farklı sıcaklıklarda hesaplanan Langmuir model parametreleri	113
Çizelge 5.3. Remazol Red RR boyası için farklı sıcaklıklarda Langmuir modeli ile hesaplanan $q_{e,calc}$ değerleri	114
Çizelge 5.4. Remazol Red RR boyası için farklı sıcaklıklarda hesaplanan Freundlich model parametreleri	115
Çizelge 5.5. Remazol Red RR boyası için farklı sıcaklıklarda Freundlich modeli ile hesaplanan $q_{e,calc}$ değerleri.....	117
Çizelge 5.6. Remazol Red RR boyası için farklı sıcaklıklarda hesaplanan Temkin model parametreleri	118
Çizelge 5.7. Remazol Red RR boyası için farklı sıcaklıklarda Temkin modeli ile hesaplanan $q_{e,calc}$ değerleri.....	119
Çizelge 5.8. Çeşitli sıcaklıklardaki denge modellerinin korelasyon katsayısı.....	120
Çizelge 5.9. Çeşitli sıcaklıklardaki denge modelleri için ortalama hataların karesi yöntemiyle hata hesabı.....	120
Çizelge 5.10. Remazol Red RR boyası için farklı sıcaklık değerlerinde kinetik model hız sabitlerinin karşılaştırılması	127

Çizelge	Sayfa
Çizelge 5.11. İncelenen kinetik modeller için R^2 ve MSE değerleri	128
Çizelge 5.12. Remazol Red RR boyası için deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması	129
Çizelge 5.13. Farklı ponza çaplarında biyosorpsiyon sonrası elde edilen Remazol Red RR derişimleri	134
Çizelge 5.14. Remazol Red RR boya çözeltisinin farklı ponza çaplarına bağlı olarak % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi değerleri	135
Çizelge 5.15. Farklı çaplarda ponza taşlarına immobilize edilmiş mikroorganizma derişiminin 1 g/L olduğu biyosorpsiyon sonrasında elde edilen Remazol Red RR derişimleri	136
Çizelge 5.16. Farklı çaplarda ponza taşlarına immobilize edilmiş mikroorganizma derişiminin 1 g/L olduğu biyosorpsiyon sonrasında elde edilen % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi değerleri	136
Çizelge 5.17. Farklı çaplarda ponza taşlarına immobilize edilmiş mikroorganizma derişiminin 2 g/L olduğu biyosorpsiyon sonrasında elde edilen Remazol Red RR derişimleri	137
Çizelge 5.18. Farklı çaplarda ponza taşlarına immobilize edilmiş mikroorganizma derişiminin 2 g/L olduğu biyosorpsiyon sonrasında elde edilen % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi değerleri	137
Çizelge 5.19. Ön işlem uygulanmış ponza ile oluşturulan immobilize biyosorbent derişiminin 1 g/L olduğu biyosorpsiyon sonrasında elde edilen Remazol Red RR derişimleri	139
Çizelge 5.20. Ön işlem uygulanmış ponza ile oluşturulan immobilize biyosorbent derişiminin 1 g/L olduğu biyosorpsiyon sonrasında elde edilen % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi değerleri	139
Çizelge 5.21. Ön işlem uygulanmış ponza ile oluşturulan immobilize biyosorbent derişiminin 2 g/L olduğu biyosorpsiyon sonrasında elde edilen Remazol Red RR derişimleri	140
Çizelge 5.22. Ön işlem uygulanmış ponza ile oluşturulan immobilize biyosorbent derişiminin 2 g/L olduğu biyosorpsiyon sonrasında elde edilen % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi değerleri	140

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Reaktif boyarmaddelerin karakteristik yapısı.....	23
Şekil 2.2. Remazol Red RR boyasının molekül yapısı	26
Şekil 2.3. Adsorbent içerisinde ve yüzeyinde, partikül ve film difüzyonu	28
Şekil 2.4. Biyosorpsiyon mekanizmaları (a) Hücre metabolizmasına bağlı olup olmadıklarına göre (b) Boyanın giderileceği yere göre	37
Şekil 2.5. Biyokütlelerin biyosorbentlere dönüştürülmesi işlem basamakları.....	40
Şekil 2.6. Fermantasyon ve atıksuların arıtılmasında kullanılan mikroorganizmaların sınıflandırılması	41
Şekil 2.7. Mayaların biyoteknolojik uygulamaları	44
Şekil 2.8. <i>S. cerevisiae</i> mayası Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüsü	46
Şekil 2.9. Mikroorganizmaların yaşam evreleri.....	47
Şekil 2.10. Freundlich izoterminin grafiksel görünümü	54
Şekil 2.11. Enzim immobilizasyon yöntemleri.....	58
Şekil 2.12. Adsorpsiyon yöntemi ile enzim immobilizasyonu	59
Şekil 2.13. Mikrokapsül içerisinde hapsetme ile enzim immobilizasyonu.....	60
Şekil 2.14. Kafes tipi hapsetme ile enzim immobilizasyonu	61
Şekil 2.15. Kovalent bağlanma ile enzim immobilizasyonu.....	62
Şekil 2.16. Çapraz bağlanma ile enzim immobilizasyonu	63
Şekil 2.17. Mikroorganizmanın yüzeye immobilizasyonu	65
Şekil 2.18. Gözenekli matriks içinde mikroorganizma hapsedilmesi.....	66
Şekil 2.19. Engel arkasında mikroorganizma tutuklanması.....	66
Şekil 4.1. Eğik agar ortamının hazırlanması ve hazırlanan eğik agar ortamına mikroorganizmaların ekilmesi	82
Şekil 4.2. Ön aktifleştirme proses basamakları ve deney düzeneği	83

Şekil	Sayfa
Şekil 4.3. Mikroorganizma üretimi proses basamakları ve deney düzeneği	85
Şekil 4.4. Dehidratasyon ile immobilizasyon yönteminin proses basamakları ve deney düzeneği.....	87
Şekil 4.5. Biyosorpsiyon deneyi proses basamakları ve deney düzeneği	90
Şekil 5.1. Remazol Red RR için spektrum taraması	95
Şekil 5.2. Remazol Red RR için kalibrasyon grafiği	96
Şekil 5.3. Remazol Red RR çözeltisi biyosorpsiyonu için zamana bağlı olarak derişim değışimi (pH=2; T=25 ⁰ C; C ₀ =100 ppm; C _b =2 g/L; Karıştırma hızı=130 rpm)	98
Şekil 5.4. Remazol Red RR çözeltisi biyosorpsiyonu için (a) % giderim ve (b) değışimi biyosorpsiyon kapasitesi değeri	99
Şekil 5.5. Farklı başlangıç boya derişimi değeri içinde Remazol Red RR çözeltisi biyosorpsiyonu için % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi değeri (pH=2; C _b =2 g/L; T=25 °C; Karıştırma hızı=130 rpm).....	100
Şekil 5.6. Farklı pH değeri içinde Remazol Red RR çözeltisi biyosorpsiyonu için % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi değeri (C ₀ =100 ppm; C _b =2 g/L; T=25 °C; Karıştırma hızı=130 rpm).....	102
Şekil 5.7. Farklı başlangıç biyokütle derişimi değeri içinde Remazol Red RR çözeltisi biyosorpsiyonu için % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi değeri (pH=3; C ₀ =100 ppm; T=25 °C; Karıştırma hızı=130 rpm).....	104
Şekil 5.8. Farklı sıcaklık değeri içinde Remazol Red RR biyosorpsiyonu için zamana bağlı olarak derişim değışimleri (pH=3; C ₀ =100 ppm; C _b =1 g/L; pH=3; Karıştırma hızı=130 rpm)	105
Şekil 5.9. Farklı sıcaklık değeri içinde Remazol Red RR çözeltisi biyosorpsiyonu için % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi değeri (pH=3; C ₀ =100 ppm C _b =1 g/L; Karıştırma hızı=130 rpm).....	106
Şekil 5.10. Ön işlem uygulanmış biyokütlelerin belirlenen en uygun ortam koşullarında Remazol Red RR biyosorpsiyonunda kullanım sonuçları (pH=3; T=25 °C; C ₀ =100 ppm; C _b =1 g/L; Karıştırma hızı=130 rpm).....	108
Şekil 5.11. 25 °C’de farklı maya yaşı değeri içinde Remazol Red RR çözeltisi biyosorpsiyonu için % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi değeri (pH=3; T=25 °C; C ₀ =100 ppm; C _b =1 g/L; Karıştırma hızı=130 rpm)	110

Şekil**Sayfa**

Şekil 5.12. 25 °C’de farklı boya derişimlerinde, tuz derişiminin Remazol Red RR çözeltisi biyosorpsiyonu için Biyosorpsiyon kapasitesi değerleri (pH=3; T=25 °C; C _b =1 g/L; Karıştırma hızı=130 rpm).....	111
Şekil 5.13. Remazol Red RR boyası için farklı sıcaklıklardaki (25, 35, 45 ve 50°C) Langmuir izotermi 113	113
Şekil 5.14. Remazol Red RR boyası için farklı sıcaklıklardaki (25, 35, 45 ve 50°C) Freundlich izotermi 115	115
Şekil 5.15. Remazol Red RR boyası için farklı sıcaklıklardaki (25, 35, 45 ve 50°C) Temkin izotermi 118	118
Şekil 5.16. Remazol Red RR boyası için Langmuir modelinden elde edilen b sabitleri kullanılarak çizilen biyosorpsiyon ısı grafiği 122	122
Şekil 5.17. Remazol Red RR boyası için farklı sıcaklık değerlerinde (25, 35, 45, 50°C) birinci derecemsi kinetik modeli 125	125
Şekil 5.18. Remazol Red RR boyası için farklı sıcaklık değerlerinde (25, 35, 45, 50°C) ikinci derecemsi kinetik modeli 126	126
Şekil 5.19. Remazol Red RR boyası için farklı sıcaklık değerlerinde (25, 35, 45, 50°C) partikül içi difüzyon modeli 127	127
Şekil 5.20. Remazol Red RR boyası için ikinci derecemsi kinetik modelinden elde edilen k ₂ sabitleri kullanılarak çizilen aktivasyon enerjisi grafiği 131	131

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklamalar
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 boya iyonu derişimi, ppm
C_{ad}	Adsorplanan boya miktarı derişimi, mg/L
C_b	Biyokütle derişimi, g/L
C_{des}	Desorplanan boya miktarı derişimi, mg/L
C_e	Dengede adsorplanmadan çözeltide kalan çözünen derişimi, ppm
d_x/d_t	Üreme hızı
E_a	Aktivasyon enerjisi, kcal/mol
h	Başlangıç sorpsiyon hızı
k_0	Aktivasyon enerjisi sabiti
k_1	Birinci derecemsi kinetik model hız sabiti, L/dk
k_2	İkinci derecemsi kinetik model 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**Açıklamalar**

q_1	Birinci derecemsi kinetik modeli için t anında adsorplanan boya iyonu miktarı, (mg/g)
q_2	İkinci derecemsi kinetik modeli için t anında adsorplanan boya iyonu miktarı, (mg/g)
q_e	Dengede birim adsorplayıcı ağırlığı başına adsorplanan boya miktarı, (mg/g)
$q_{e,calc}$	Hesaplanan q_e miktarı, (mg/g)
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, (saat ⁻¹)
μ_d	Spesifik ölüm hızı sabiti, (saat ⁻¹)
ΔH	Biyosorpsiyon ısısı, kcal/mol

Kısaltmalar**Açıklamalar**

ADMI	Amerikan boya imalatçıları enstitüsü renk birimi.
AKM	Askıda katı madde
BOİ	Biyolojik oksijen ihtiyacı
FAAS	Alev Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi
FTIR	Fourier Transformu Kızılötesi Spektroskopisi
HPLC	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
KOİ	Kimyasal oksijen ihtiyacı
MHT	Monohalojentriazin
MSE	Ortalama Hataların Karesi Yöntemi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu

Kısaltmalar**Açıklamalar****TAKM**

Toplam askıda katı madde

TEM

Geçirimli Elektron Mikroskobu

TLC

İnce Tabaka Kromatografisi

TOK

Toplam organik karbon

UV – VISUltraviyole ve Görünür Bölge Moleküler Absorpsiyon
Spektroskopisi**VOC**

Uçucu organik bileşikler

VS

Vinilsülfonil

XRD

X – Işınları Kırınım Cihazı

1. GİRİŞ

Endüstriyelleşme ve şehirleşme artışından kaynaklanan su yetersizliği ve yüksek hacimdeki atık su problemi çevresel, ekonomik ve sosyal endişelere neden olmaktadır. Nüfus yoğunluğu, iklim değişiklikleri ve kişi başına düşen gelirin artmasından dolayı daha sıkı çevre politikalarının düzenlenmesine ve ileri teknolojilerinin geliştirilmesine neden olmuştur. Son on yılda, uluslararası sosyal, politik ve yasal otoriteler tarafından çevre korumasına büyük önem verilmiş ve bu da çevresel korumaya adanmış araştırma etkinliklerinin evrimine sebep olmuştur [1, 2].

Su kirliliği çevre kirliliğinin önemli bir kısmını oluşturmaktadır. Su, hava ve toprakta çevre kirliliği biyolojik ve kimyasal etkenler tarafından oluşturulmaktadır. Evsel, endüstriyel, tarımsal ve diğer kullanımlar sonucunda açığa çıkan ve içinde sağlığa zararlı biyolojik ve kimyasal maddeleri barındıran sular, atık su olarak tanımlanmıştır. Atık sular, yeraltı suları, akarsu, göl ve denizlerde oluşan çevre kirliliğinin en önemli kaynaklarıdır. Bu kirlenme yalnızca su kaynakları ile sınırlı kalmayıp besin zincirine girerek gıda kirlenmesine de neden olmaktadır. Atık sularda kirlenmeyi oluşturan ve buna bağlı olarak çevre kirliliğine neden olan kimyasal etmenler arasında fenoller, pestisitler, ağır metaller, hidrokarbonlar ve deterjanlar gibi maddeler vardır [3].

Tekstil endüstrisi, çok miktarda su tükettiği kadar bol miktarda da atık su oluşumuna sebep olmaktadır. Artan tekstil ürünleri ihtiyacıyla ve atık sularının oransal olarak artmasıyla, dünya çapında ciddi kirlilik problemlerinin ana kaynaklarından birini oluşturmaktadır. Tekstil endüstrisinde kullanılan kimyasal reaktiflerin bileşimindeki çeşitlilik su kirliliğine oldukça çok katkı sağlamaktadır. Reaktifler, inorganik bileşiklerden polimerlere ve organik ürünlere kadar çeşitlilik gösterir. Tekstil fabrikalarının farklı üretim aşamaları sonucunda oluşan atık suyun içeriğini, yüksek pH, sıcaklık, deterjan, yağ, askıda katı ve çözünmüş katılar, dağıtıcılar, biyobozunur olmayan ve toksik maddeler, renk ve alkalinite oluşturmaktadır. Tekstil atık sularındaki önemli kirleticiler esas olarak, inatçı organik bileşikler, renk, toksik maddeler, yüzey aktif maddeler ve klorlanmış bileşikler olarak sayılabilir. Tekstil endüstrisi atık suları, kimyasal oksijen ihtiyacı, biyokimyasal oksijen ihtiyacı, pH, renk ve tuzluluk gibi parametreler ile karakterize edilir [4].

Günümüzde çevre kirliliğine sebep olan spesifik kirleticilerinden biri de sentetik boyalardır. Bu boyalar, başta tekstil sektörü olmak üzere çeşitli endüstriyel kuruluşlarda yaygın olarak kullanılmakta ve düşük miktarlarda bile kullanımları sonucu renkli atık su oluşturmaktadırlar. Dünya çapında yüz binin üzerinde sentetik boya ticari olarak kullanılmakta ve yıllık olarak yaklaşık yedi yüz bin ton üretim yapıldığı tahmin edilmektedir. Bu boyaların yaklaşık %10-15'inin endüstriyel atık sularla atıldığı rapor edilmiştir [5].

Sentetik boyaların tekstil endüstrisi tarafından yaygın olarak kullanılması boya tarafından kirlenmiş atıksuların artmasına sebep olmaktadır. Boya içeren atık sular arıtılması zor olan atık sulardan biridir. Bunun nedeni ise, boyaların genellikle sentetik kaynaklı ve kompleks aromatik moleküler yapıya sahip olmaları ve böylece bu yapıların boyaları daha kararlı ve biyolojik parçalanmaya karşı dirençli hale getirmesidir. Boya atık sularının, yüksek toksisite, renk derinliği ve karmaşık yapıda olmasından dolayı insan sağlığı için önemli bir tehlike oluşturmakta ve aşırı çevresel kirliliğe neden olmaktadır. Bu yüzden alıcı ortama deşarj edilmeden önce arıtılması gerekmektedir [6, 7].

Düşük derişimlerde boya içeren atık sular bile alıcı ortama deşarj edildiklerinde istenmeyen birtakım estetik problemlere yol açmaktadırlar. Boya içeren atık sular, doğal bir su ortamına karıştıkları zaman ışığın suya girişini engelleyerek fotosentez solunum dengesi bozulmaktadır. Işık geçirgenliğini ve gaz çözünürlüğünü etkilediklerinden dolayı çözünmüş oksijen seviyesi azalmakta ve aerobik organizmalar olumsuz yönde etkilenmektedir. Dolayısıyla bu sürecin bir sonucu olarak anaerobik süreçler başlamaktadır. Bazı boyalar anaerobik parçalanmaya uğramasına rağmen, parçalanma sırasında toksik ve karsinojenik aromatik aminler oluştuğundan çevre üzerine oldukça olumsuz etkiler oluşturabilmektedirler. Tüm bu sebeplerden ötürü sularda doğal ekosistem ciddi şekilde bozulmaktadır ve boyaların çevre üzerindeki olumsuz etkilerini engellemek amacıyla alıcı ortamlara deşarj edilmeden önce atık sulardan kesinlikle arıtılması gerekmektedir [3].

Tekstil 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. Son yıllarda

biyosorpsiyon yöntemiyle boyarmadde giderimi büyük önem kazanmaya başlamıştır. Biyosorpsiyon prosesinde boya, canlı veya ölü hücre yüzeyi üzerinde tutunur ya da hücre içinde biriktirilir. Özellikle atık su, toksik özellik gösteriyorsa canlı ile biyolojik arıtım uygulaması zor veya imkânsız olduğunda biyosorpsiyon yöntemi avantajlı olmaktadır. Biyosorpsiyon teknolojisi diğer mevcut arıtma teknolojileri ile karşılaştırıldığında boya içeren atık sulardan renk gideriminde oldukça düşük maliyetli ve verimli bir alternatif sunmaktadır. Biyosorpsiyon teknolojisinin diğer önemli bir avantajı, biyosorbentin yüksek verimlilikle yeniden kullanılabilmesi, yüksek seçicilik göstermesi, büyük hacimli atık sularda verimli bir şekilde uygulanabilmesi ve maliyetinin düşük olmasıdır. Biyosorpsiyonda canlı ve ölü biyokütleler kullanılabilir de, ölü biyokütleler daha çok tercih edilirler. Ölü biyokütlenin kullanımına dayalı biyosorpsiyon teknolojisi toksisite sınırlamalarının olmaması, besin kaynağına ihtiyaç göstermemesi ve uygun desorpsiyon metodu ile yeniden kullanılması gibi bazı önemli avantajlar sunmaktadır [8, 9, 10].

Biyosorpsiyon prosesinde aktif karbon ile etkin renk giderimi sağlanabilmesine rağmen oldukça pahalı oluşu boya arıtımında düşük maliyetli alternatif biyosorbent arayışını ön plana çıkarmaktadır. Bu sebeple özellikle doğada ve çevrede bol miktarda bulunan organik, inorganik maddelerin veya insani aktiviteler sonucu ortaya çıkan atıkların ya da ürün fazlalıklarının atık su arıtımında kullanımı ile hem ekonomiye hem de çevreye katkıda bulunulacaktır. Biyosorpsiyon yönteminde biyokütle olarak; bakteri, alg, mantar, maya türleri gibi çok çeşitli türler kullanılabilir [3].

Biyosorpsiyonda kullanılan mikroorganizmalar, serbest halde kullanıldıkları gibi immobilize edilerek de kullanılmaktadırlar. İmmobilizasyonda silika jel, sepiolit, gözenekli cam, poliüretan köpük ve aljinat mikroküreler gibi destek maddeleri kullanılmaktadır. İmmobilize mikroorganizmaların, serbest mikroorganizmalara göre kullanım süresi, mekanik dayanıklılık ve çözelti ortamından kolay ayrılması gibi üstünlükleri vardır [11].

Bu tez çalışması kapsamında tekstil endüstrisinde kullanılmakta olan ve atık sularında bulunması muhtemel reaktif boyar maddelerden Remazol Red RR'nin *S. cerevisiae* mayasına biyosorpsiyonu 25°C sabit sıcaklık ve karıştırma hızında kesikli sistemde incelenmiştir. Çalışmanın birinci kısmında, hazırlanan karışımlarda temas süresinin, başlangıç pH'ının, sıcaklığın, başlangıç biyokütle derişiminin ve başlangıç boya derişimlerinin adsorpsiyon hız ve verimine etkileri araştırılmıştır. Biyosorpsiyon

deneylerinde kullanılan biyosorbentin, giderim kapasitesini artırmak amacıyla biyokütleyle etanol, ısı, metanol ve sodyum hidroksit ile ön işlem uygulanmış ve biyosorpsiyonda kullanılmıştır. Biyokütle yaşının biyosorpsiyon etkinliği üzerindeki etkisini incelemek amacıyla, biyokütlenin üreme eğrisinin farklı fazlarından alınan maya örnekleriyle deneyler yürütülmüş ve biyosorpsiyon etkinlikleri karşılaştırılmıştır. Tuzun biyosorpsiyon verimine etkisi incelenmiştir. Bu amaçla, tekstil endüstrisi atık suları içerisinde bulunması muhtemel olan tuzun Remazol Red RR'nin biyosorpsiyonuna etkisi araştırılmıştır. Deneylerde kullanılan biyokütlenin yeniden kullanılabilirliğinin araştırılması amacıyla desorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Yapılan tüm biyosorpsiyon deneyleri sonucunda elde edilen örnek çözeltiler, görünür bölge (ultraviyole) spektrofotometresi (PG Instruments Ltd. T 80+ UV/VIS Spektrometresi) kullanılarak analiz edilmiştir.

Çalışmanın ikinci kısmında ise, immobilizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu amaç doğrultusunda, *S. cerevisiae* mayası ponza taşına dehidratasyonla immobilizasyon yöntemi kullanılarak immobilize edilmiş ve Remazol Red RR'nin biyosorpsiyon verimine olan etkisi gözlemlenmiştir. Biyosorpsiyon deneyleri, *S. cerevisiae* ile Remazol Red RR'nin biyosorpsiyonunda belirlenmiş olan en uygun koşullar altında yürütülmüştür. Ayrıca kullanılan immobilize biyosorbentin, giderim kapasitesini artırmak amacıyla biyokütleyle deiyonize su, hidroklorik asit ve sodyum hidroksit ile ön işlem uygulanmış ve biyosorpsiyon deneylerinde kullanılmıştır.

2. TEMEL BİLGİLER

2.1. Su Kirliliği

Su kirliliği, göl, nehir, okyanus, deniz ve yeraltı suları gibi su barındıran havzalarda görülen kirliliğe verilen genel bir addır ve insanlar tarafından su ortamına sürekli olarak madde veya enerji aktarımıyla sular kirlenmektedir.

Dünya nüfusunun artması ve endüstrinin hızla gelişmesiyle suyun yerküre üzerindeki doğal yapısı istenilmeyen yönde bozulmaktadır. Kaynak suyu veya herhangi bir doğal suyun fiziksel, kimyasal, biyolojik veya radyoaktif katkılarla etkilenmesinden su kirliliği doğmaktadır. Suyun kalitesini olumsuz yönde etkileyecek miktar veya derişimlerde, kanalizasyon suyu, endüstriyel ve tarımsal faaliyetler sonucu oluşan atıklar, diğer zararlı ve istenmeyen maddelerin suya ilave edilmesiyle su kirlenir. İnsan ve hayvan sağlığını, bitki büyümesini ve tüm canlıların yaşamını tehdit edici olarak suyun niteliği bozulur. Canlıların yaşamını zorlaştıracak, ekosistem dengesini bozacak her şey doğrudan veya dolaylı olarak su kirliliği şeklinde karşımıza çıkmaktadır [12].

Su kirliliği, insan etkileri sonucunda, kullanımı kısıtlayan veya engelleyen ve ekolojik dengeleri bozan kalite değişimleri olarak tanımlanmaktadır. Bu çerçevede, bir yanda suyun kalitesi, diğer yanda ise bu kaliteye bağlı olarak çeşitli kullanımlara yönlendirilecek su potansiyeli büyük önem taşımaktadır. Yerleşim merkezlerinde ve sanayi bölgelerinde büyük ölçüde su kullanımı sonucu, önem teşkil eden miktarda atık yük taşıyan kirli sular ortaya çıkmaktadır. Bu suların istenilen düzeyde arıtılmaması ya da içinde bulunan atık yük miktarlarının azaltılmadan doğal su kaynaklarına bırakılması durumunda, su ekosistemlerinin kendilerini yenileme kapasitesinin üzerinde atık yük ile karşılaşması sonucu, su kalitesi bu değişimden ciddi derece kötü etkilenir ve su yaşamı zarar görür [13].

2.1.1. Su kirliliği kaynakları ve çeşitleri

Su kirliliğine sebep olan unsurların toplam üç kaynağın etkisiyle oluştuğu kabul edilmektedir. Bunlar ;

- Tarımsal faaliyetler
- Endüstriyel işlem ve atıklar
- Evsel Atıklar

şeklinde sıralanmaktadır.

Tarımsal faaliyetler sonucu sular ciddi boyutlarda kirlenmektedir. Bitki hastalıkları ile mücadele amacıyla kullanılan pestisitler, verimin arttırmak amacıyla toprağa verilen kimyasal gübreler ve otlaklardan oluşan yüzey akısı, erozyon ve toprağın sürülmesi sonucu oluşan toz toprak hayvan gübresi, hayvan, bitki atığı ve saman dahil olmak üzere her türlü tarımsal çalışma sonucu meydana gelen katı ve sıvı atıkların sebep olduğu kirlilik tarımsal faaliyetler etkisiyle suların kirlenmesine neden olmaktadır.

Endüstriyel faaliyetler sonucu ortaya çıkan kirlilik ise, organik ve anorganik maddelerin suyun içeriğinde bulunmasıyla meydana gelen kirlilik olarak açıklanmaktadır. En çok karşımıza çıkan tipi ise karbonhidratlar, proteinler, yağlar ve gıda maddelerinin etkisiyle oluşan aynı zamanda organik kirlilik olarak da adlandırdığımız tipidir. Zamk ve jelatin üreten fabrika atıklarında, ayrıca mezbaha atık sularında yüksek miktarda protein bulunmaktadır. Kağıt ve tekstil fabrikalarının atık suları ise yüksek miktarda karbonhidrat içermektedir. Sentetik deterjanlar da yine sonucu kirliliğe sebep olan önemli kirleticiler arasında bulunmaktadır. Suyun içinde az miktarda bulunma halinde bile, sularda köpük oluşumuna sebep olduklarından dolayı suyun havalanmasını önleyerek, arıtma sistemlerinin randımanını düşürmesine sebep olurlar.

Evsel atık sularının etkisiyle ortaya çıkan su kirliliğinin iki önemli kaynağı vardır. Bunlar kanalizasyon atıkları ve çöplerdir. Bulaşıcı hastalık tehlikesine karşı şehirler, kapalı kanalizasyon sistemine zorlanmaktadır. Diğer bir yönden de şehirdeki su sistemleri ve kanalizasyon arasındaki bağlantı göze çarpmaktadır. Kanalizasyon sistemine verilen pis suların boşaltılmaları genellikle göl, nehir, deniz gibi su havzalarına yapıldığından, şehir atık sularında evsel atık sular önemli bir kirlilik sebebi oluşturmaktadır [14].

Su kirliliği temel olarak üç ana başlık altında toplanmaktadır.

Fiziksel kirlilik

Fiziksel kirlenme, renklenme, koku, bulanıklık, askıda maddeler, sıcak atıkların etkisiyle su kaynaklarının sıcaklığında yükselme ve köpüklenmeyle kendini gösteren bir kirlilik tipidir. Fiziksel kirlenmenin diğer bir tipi de termal kirlenmedir ve son yıllarda oldukça yaygın bir duruma gelmiştir. Bilindiği üzere termal enerji üreten istasyonlar, oldukça fazla miktarda soğutma suyuna ihtiyaç duyarlar. Bu istasyondan çıkan sular, göllerin, akarsuların sıcaklıklarını yükseltirler ve çevre şartlarını değiştirirler. Dolayısı ile tüm bunların sonucunda da su, bitki ve hayvan hayatını etkilenir.

Kimyasal kirlilik

Atık suyun kimyasal özelliğini içeriğinde bulunan çözünmüş organik maddeler, zehirli maddeler, azotlu ve fosforlu maddeler belirler. Dolayısıyla kimyasal kirliliğe organik ve inorganik atıklarla gazlar neden olur. Ağır metaller, inorganik atıklar içerisinde başlıca kimyasal kirleticilerden sayılmaktadır. İnorganik kirlilik, organik kirliliğe göre daha kalıcı olarak zehirli boyutlara ulaşabilir.

Biyolojik kirlilik

Sularda, hayvansal, bitkisel ve organik atıkların etkisiyle üreyen bakteri, alg, fungus ve virüsler biyolojik kirliliğe neden olmaktadır. Diğer bir ifade ile suların tifo, kolera, amipli dizanteri ve bunun gibi çeşitli hastalıklar yapan organizmalarla kirlenmesi biyolojik kirlilik olarak açıklanmaktadır [15].

Suların kirlenmesine sebep olan etmenler Dünya Sağlık Örgütü'nün (WHO) sınıflandırması göz önünde bulundurularak dokuz kategoride incelenebilir. Bunlar aşağıda sıralanmıştır;

- Organik Kirleticiler
- Salgın hastalıklara neden olan kirleticiler (mikroorganizmalar)
- Bitkilerin anormal büyümesine neden olan kirleticiler
- Zirai mücadele ilaçları
- Sentetik organik kirleticiler

- İnorganik kirleticiler
- Sediment kökenli kirleticiler
- Radyoaktif kirleticiler
- Atık ısının meydana getirdiği kirlenmeler [16].

2.2. Atık Sular

Atık su, çeşitli amaçlar için kullanılmış olan evlerden, ticari kuruluşlardan, sanayiden, kamu kurum ve benzeri kuruluşlardan gelen harcanmış sudur. Atık su, pis su ile eşanlamlıdır. Pis su, atık su da dahil olmak üzere herhangi bir kirli suyu ima eden sudan daha genel bir terimdir. Bu su, organik ve inorganik maddeleri, endüstriyel atıkları ve kirli suyla, yüzey akışıyla ve diğer benzer sıvılarla karışan yeraltı sularını içerebilir [17].

Su kirliliği kontrolü yönetmeliğinde ise atık su, evsel, endüstriyel, tarımsal ve diğer kullanımlar sonucunda kirlenmiş, 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 yüzeyaltı akışa dönüşmesi sonucunda gelen sular olarak tanımlanmıştır. Faaliyet ve üretimleri sebebiyle 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, işletme ve alanlar da atık suyun kaynakları olarak belirtilmiştir [18].

Atık suların ve atıksu kaynaklarının fiziksel, kimyasal ve biyolojik karakteristikleri Çizelge 2.1’de gösterilmiştir [19].

Çizelge 2.1. Atıksuların ve atıksu kaynaklarının fiziksel, kimyasal ve biyolojik karakteristikleri

Karakteristik	Kaynak
Fiziksel Özellikleri	
Renk	Evsel ve endüstriyel atıklar ve organik maddelerin doğal çürümesi
Koku	Atıksuların ve endüstriyel atıkların dekompozisyonu
Katılar	Evsel su kaynakları, evsel ve endüstriyel atıklar, toprak erozyonu ve içeri akma/sızdırma
Sıcaklık	Evsel ve endüstriyel atıklar
Kimyasal Bileşenleri	
ORGANİK	
Karbonhidratlar	Evsel, ticari ve endüstriyel atıklar
Yağlar, makina yağları	Evsel, ticari ve endüstriyel atıklar
Böcek ilaçları	Tarımsal atıklar
Fenoller	Endüstriyel atıklar
Proteinler	Evsel, ticari ve endüstriyel atıklar
Öncelikli kirleticiler	Evsel, ticari ve endüstriyel atıklar
Sümfaktanlar	Evsel, ticari ve endüstriyel atıklar
VOC	Evsel, ticari ve endüstriyel atıklar
Diğerleri	Organik maddelerin doğal çürümesi
İNORGANİK	
Alkalilik (Bazlık)	Evsel atıklar, evsel su kaynakları ve yeraltı suyu sızdırması
Kloritler	Evsel atıklar, evsel su kaynakları ve yeraltı suyu sızdırması
Ağır Metaller	Endüstriyel atıklar
Azot	Evsel ve tarımsal atıklar
pH	Evsel, ticari ve endüstriyel atıklar
Fosfor	Evsel, ticari ve endüstriyel atıklar ve doğal yüzeysel akış
Öncelikli kirleticiler	Evsel, ticari ve endüstriyel atıklar
Kükürt	Evsel su kaynakları ve evsel, ticari ve endüstriyel atıklar
GAZLAR	
Hidrojen Sülfür	Evsel atıkların dekompozisyonu
Metan	Evsel atıkların dekompozisyonu
Oksijen	Evsel su kaynakları ve yüzey suları sızdırması
Biyolojik Bileşenleri	
Hayvanlar	Açık su yatakları ve arıtma tesisleri
Bitkiler	Açık su yatakları ve arıtma tesisleri
Tek hücreliler	
Öbakteri	Evsel atıklar, yüzey suları sızdırması ve arıtma tesisleri
Arkeobakteri	Evsel atıklar, yüzey suları sızdırması ve arıtma tesisleri
Virüsler	Evsel atıklar

2.2.1. Atık suların arıtım yöntemleri

Atık su arıtımı, suların farklı kullanımları sonucunda atık su haline dönüşmesiyle yitirmiş oldukları fiziksel, kimyasal ve bakteriyolojik özelliklerinin bir kısmını ya da tamamını tekrar kazandırabilmek ve/veya boşaldıkları alıcı ortamın doğal, fiziksel, kimyasal, bakteriyolojik ve ekolojik özelliklerini değiştirmeyecek hale getirebilmek amacıyla uygulanan fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma işlemlerinin biri veya birkaçı olarak tanımlanmaktadır.

Atık su arıtımını genellikle fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtım olmak üzere üç gruba ayırarak incelemek mümkündür.

Fiziksel arıtım prosesleri

Atık suyun içerisinde bulunmakta olan askıda kolloidal partikülleri ve diğer iri katı maddeleri sudan ayırarak, ileriki proseslere arıtılmak üzere hazırlayan yöntemlerdir. Bu yöntemler, ızgara ve elekler, dengeleme havuzları, çöktürme havuzları, yüzdürme (floatasyon), yağ ayırma şeklinde sıralanmaktadır.

Kimyasal arıtma prosesleri

Atık sudaki bileşiklerin kimyasal yapısına etki edip, değiştirerek onları arıtmaya yarayan proseslerdir. Kimyasal arıtma proseslerinde daha az zararlı ya da zararsız atıklar oluşmaktadır. Bu yöntemler, pH ve nötralizasyon, pıhtılaştırma ve topaklaştırma, yumaklaştırma, kimyasal çöktürme, dezenfeksiyon şeklinde sıralanmaktadır.

Biyolojik arıtma prosesleri

Atık su bünyesinde bulunan organik ve kısmen de inorganik kirletici maddelerin, mikroorganizmalar tarafından besin ve enerji kaynağı olarak kullanılmasıyla ve sonucunda da bu kirleticilerin atık sudan uzaklaştırılması esasına dayanan metotlar olarak tanımlanmaktadır. Organik maddelerin bir kısmı mikroorganizma hücrelerine dönüşürken bir kısmı da enerjiye dönüşmektedir. Biyolojik arıtma yöntemleri, sistemde oksijenin

bulunup bulunmamasına bağılı olarak, aerobik ve anaerobik olmak üzere ikiye ayrılmaktadır [20].

2.2.2. Tekstil endüstrisi atık suları

Tekstil endüstrisi atık suları, üretimde kullanılmakta olan proseslerin çeşitli olması, boyamada kullanılan boyaların boyanacak elyafa göre birbirlerinden farklı olması, gerek boyamada, gerekse diğeri işlemlerde kullanılan kimyasal maddelerin çeşitlilik göstermesi gibi nedenlerden ötürü tanımlanması en zor atık sulardan birisidir. Tekstil endüstrisinde, haşıl sökme, pişirme, ağartma, nötralizasyon, boyama, basma ve yıkama işlemleri esnasında oldukça yüksek miktarda su kullanılmaktadır. Bu nedenden ötürü, ortaya çıkan atık suyun debisi de çok yüksek değerlere ulaşabilmektedir. Tekstil endüstrisi atık suları içermiş oldukları çok çeşitli kimyasallardan ve özellikle boyarmaddelerden dolayı da arıtılması zor olan endüstriyel atık sular olarak bilinmektedir. Değişik türde organik madde, ağır metal, çözünmüş tuzlar, renk, bulanıklık içeren ve değişen pH'larda dış ortama verilen bu sular birinci derecede arıtma ihtiyacı duyulan atık sulardır. Boyarmadde ve kumaşın türüne ve özelliklerine göre boyama esnasında çeşitli yardımcı maddelerin ilave edilmesi bu atık suların arıtma işlemlerini daha da güçleştirmektedir. Çok çeşitli türde olan bu maddeler genelde uzun, birden fazla aromatik halka, birden fazla çift bağ ve değişik fonksiyon grupları taşımaları nedeniyle biyolojik ayrışabilirlikleri az olan, dayanıklı ve kalıcı, çoğu zehirli kimyasal maddelerdir [21].

Tekstil endüstrisinde atık suların ana kirlilik kaynakları boyama ve son işlemlerdir. Ana kirleticiler, askıda katı madde (AKM), kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ), ısı, renk, asitlik ve bazlık ve diğeri kirletici maddelerdir. Renk hariç tüm kirleticiler genel olarak fiziksel ve kimyasal metotlarla azaltılabilir. Atık suyun rengi tek bir yöntemle etkili olarak kontrol edilememektedir. Bu nedenle boyalı atık suların temel problemi boyama prosesleri sırasında oluşan renktir [22].

Tekstil endüstrisi tarafından oluşturulan atık sular, doğal liflerin yıkanması, ağartılması ve boyanması basamakları esnasında oldukça yüksek miktarda atık su oluşturmaktadır. Bu basamaklara ek olarak haşılama ve haşıl sökme işlemlerinde de içerdikleri nişasta yüzünden atık sulara oldukça yüksek miktarda KOİ kazandırmaktadırlar. Kullanılan liflerin, boyarmaddelerin işletim sırasında kullanılan kimyasalların ve son ürünlerin çok

çeşitli olmasından dolayı meydana gelen atık sular kimyasal kompleksliğe ve farklılığa sahiptir. Tekstil atık suyunun oluşmuş olduğu alanlar ve atık suya verdiği kirlilik parametreleri Çizelge 2.2’de gösterilmiştir [23, 24].

Çizelge 2.2. Tekstil atık suyu üretim alanları ve kirletici parametreler

Üretim Alanı	Kirletici Parametreler
Haşıl sökme	Biyolojik Oksijen İhtiyacı (BOİ), Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)
Hazırlama	Büyük su hacimleri
Boyama	BOİ, KOİ, sıcaklık, pH, metaller, sucul toksisite
Baskı	BOİ, KOİ, TAKM, sıcaklık, pH, metaller, hava emisyonları
Bitim işlemleri	BOİ, KOİ, TAKM

Boyama prosesinde genellikle kullanılan yardımcı kimyasallar Çizelge 2.3’de verilmiştir. Bu kimyasallar tekstil ürünleri üzerinde tam olarak sabitlenmediğinden veya görevi bittikten sonra üründen reaksiyon sonrası ayrıldığı için atık suya çok miktarda karışmaktadır [25].

Çizelge 2.3. Boyama prosesinde en sık kullanılan yardımcı kimyasallar

Kimyasal Madde	Bileşim	Fonksiyon
Tuzlar	Sodyum klorür Sodyum sülfat	Elyafın zeta potansiyelini nötralize edici, yavaşlatıcı
Asitler	Asetik asit Sülfürik asit	pH kontrolü
Bazlar	Sodyum hidroksit Sodyum karbanat	pH kontrolü
Tamponlar	Fosfat	pH kontrolü
Kompleks Yapıcılar	EDTA	Kompleks yapma, yavaşlatıcı
Dispers Edici/Düzgünleştirici ve Yüzey Aktif Maddeler	Anyonik, katyonik ve noniyonik	Boyaları dağıtma, boya uygulamasını düzene sokma
Okside edici maddeler	Hidrojen peroksit Sodyum nitrit	Boyaları çözünmez yapma
İndirgeyici maddeler	Sodyum hidrosülfid Sodyum sülfid	Boyaları çözünebilir yapma, reaksiyona girmemiş boyanın uzaklaştırılması
Taşıyıcılar	Fenil fenoller, Klorlu benzenler	Adsorbsiyonun artırılması

Tekstil endüstrisinde üretilen ürünlerin her kg'ı başına yaklaşık olarak 40-65 L atık su meydana gelmektedir. Bir tekstil endüstrisinden gelen atık sular, yüksek görünürlükte renk (3000- 4500 ADMI Units), KOİ (800-1600 mg/l), alkalinite, pH (7-11) ve toplam katılar (6000-7000 mg/l) ile karakterize edilmektedir [26, 27].

Tekstil endüstrisi atık sularında yer alan boyarmaddeler, renk kirliliğinin yanı sıra ışık penetrasyonuna da neden olarak, sudaki yaşamın fotosentetik aktivitesine de engel teşkil etmektedir. Bu boyarmaddelerin bir kısmı toksik iken bir kısmı da sadece suyun renginin değişmesine, tadının ve kokusunun bozulmasına sebep olmaktadır. Ayrıca bazıları çeşitli ağır metal iyonlarını içermelerinden dolayı sudaki canlı yaşamını olumsuz etkilemektedirler. Ülkemizde Su Kirliliği Yönetmeliğinde, deşarj standartlarında renkle ilgili parametre olmamasından dolayı, bu atık suların arıtımında daha çok KOİ, BOİ ve AKM giderimi amaçlanmaktadır. Buna karşın ABD ve Avrupa Birliği ülkelerinde renkle ilgili kesin deşarj sınırlamaları getirilmesinden dolayı son yıllarda tekstil atık sularının

arıtılmasında kullanılan bütün arıtma teknolojileri renk giderimi üzerine yoğunlaşmıştır [28].

Reaktif boyar madde içeren tekstil atık suları

Tekstil endüstrisi boyama proseslerinde etkin şekilde boyama yapılamaması sonucunda boyarmaddelerin % 5-10'u atık sulara karışmaktadır ve bu oran reaktif boyarmaddeler için % 50'ye kadar çıkmaktadır. Gerek üretim, gerekse kullanım sonrasında arta kalan boya miktarı göz önüne alındığı takdirde renkli atık suların ne kadar önemli olduğu gerçeği ortaya çıkmaktadır. Boyarmaddelerin bazı sucul organizmalarda birikmesi, toksik ve kanserojenik ürünlerin meydana gelme riskini de beraberinde getirmektedir. Bu sebeple boyarmadde içeren tekstil endüstrisi atık sularının renk giderim prosesleri çevresel açıdan önem kazanmaktadır. Bunların yanı sıra, tekstil endüstrisinde kullanılan boyarmaddelerin kompleks aromatik moleküler yapıları, bu boyarmaddelerin epeyce kararlı ve parçalanmaya karşı dirençli hale gelmesine sebep olmaktadır. Bu nedenle, tekstil atık sularının karakterizasyonu, boyaların kimyasal yapısındaki farklılıklardan ve boyama prosesinin değişim göstermesinden dolayı oldukça zordur [29].

Tekstil endüstrisi atık sularının arıtım yöntemleri

Tekstil endüstrisi atık sularını arıtmada en önemli sorun atık suların içerdiği boyarmaddenin fiziksel ve kimyasal özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Atık sulardan boyarmaddelerin uzaklaştırılması için çok çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtım teknikleri kullanılabilmektedir.

Tekstil endüstrisi atık sularının arıtılmasında kullanılmakta olan prosesler ve bunların arıtma kademeleri, performansları ve sınırlamaları Çizelge 2.4'de verilmiştir [30].

Çizelge 2.4. Tekstil endüstrisi atık sularının arıtılmasında kullanılan teknolojiler

Proses	Arıtma Kademesi	Performans	Sınırlama
Fenton Prosesi	Ön arıtma	Çok iyi renk giderimi, düşük ilk yatırım ve işleme maliyeti	Toksik çamur oluşumu
Elektroliz	Ön arıtma	Çok iyi renk giderimi ve ucuz	Köpük oluşumu ve elektrot ömrü kısa
Flatasyon	Ön arıtma	%90 renk giderimi, %40 KOİ giderimi	
Membran Filtre	İkinci kademe veya ileri arıtma	Yüksek performans, Su veya kimyasal madde geri kazanımı	Konsantrenin arıtımı zor ve pahalı
Aktif Çamur	İkinci kademe arıtma	KOİ ve azot giderimi	Yüksek kalıcı KOİ, N, renk ve yüzey aktif maddeler
Anaerobik/Aerobik	İkinci kademe arıtma	İyi KOİ, renk ve toksik madde giderimi	Yüksek kalıcı renk ve KOİ
Biyofilm Reaktörler	İkinci kademe arıtma	İyi KOİ ve renk giderimi	
Koagülasyon/ Flokülasyon	Ön, ikinci kademe veya ileri arıtma	Çok iyi renk giderimi, su geri kazanımı	Her zaman etkili değil, çamur problemi
Ozon	İleri arıtma	Çok iyi renk giderimi, su geri kazanımı	Pahalı, aldehit oluşumu

Bu yöntemlerden en önemlileri her bir kirletici çeşidi için aşağıda kısaca açıklanmaya çalışılmıştır [31, 32, 33, 34, 35].

Fiziksel yöntemler

Adsorpsiyon

Tekstil endüstrisi atık sularından renk gideriminde en fazla kullanılmakta olan yöntemlerden biri adsorpsiyon yöntemidir. Granüler veya toz haldeki aktif karbon en fazla kullanılan yüksek verimli adsorbentlerdendir. Fakat aktif karbonun pahalı ve rejenerasyonunun oldukça zor olmasından dolayı kullanımı sınırlıdır. Bu sebeple 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 uzaklaştırmasında, arıtmadan çıkan suyun yeniden kullanılması ve bazı boyar maddelerin geri kazanımı gibi bir takım avantajları vardır. Fakat bu yöntem kullanıldığı takdirde membranda yoğunlaşan maddenin uzaklaştırılması problemiyle karşılaşılmaktadır.

Koagölasyon – Flokülasyon

Koagölasyon – Flokülasyon işlemlerinde, kireç, magnezyum ve demir tuzları gibi inorganik koagülantlar boyar maddelerin koagölasyonu amacıyla uzun süredir kullanılmaktaydı. Fakat son zamanlarda boyar maddelerin yapılarında meydana gelmiş olan değişimlerden ötürü boyar maddelerin artık bu kimyasallarla uzaklaştırılması zorlaşmaktadır. Dolayısıyla bu amaç doğrultusunda organik polimerler kullanılmaya başlanmıştır. Bu organik polimerler inorganik maddelere göre daha iyi renk giderimi verimi ve daha az çamur oluşumu sağlamasına karşın 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

Ozonlama yöntemi tekstil atık sularından renk gideriminde uygun bir yöntem gibi görünüyor olmasıyla birlikte oldukça maliyetli bir arıtma yöntemidir. Özellikle tekstil endüstrisinin fazla miktarda su kullandığı göz önüne alındığında sistemin hem ilk yatırım hem de işletme maliyetinin oldukça fazla olduğu görölmektedir. Ayrıca ozon, rengin tamamını uzaklaştırmakta başarılı olamamaktadır. Buna ek olarak da bir başka problem de

boyar maddelerin ozon tarafından parçalanmasıyla ortaya çıkan ürünlerin canlılar üzerinde olumsuz etkilere sebep olmasıdır.

Kimyasal oksidasyon

Kimyasal oksidasyonda bir takım kimyasallar kullanılır. Bunlar, klor, klordioksit ve hidrojen peroksittir. Klorla yapılan renk gideriminde 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 oluşturmaktadır ve dolayısı ile 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 fakat çok pahalıdır.

Kimyasal indirgeme

Kimyasal indirgeme, tekstil endüstrisi atık sularının renginin gideriminde genel olarak ön arıtımda kullanılan yöntemlerden biridir. Sıklıkla kullanılan kimyasallar sodyum hiposüfit, sodyum borhidrit, sodyum formaldehit sülfoksalat ve kalay klorürdür.

Elektrokimyasal yöntemler

Sistem genel olarak alüminyum ya da demir bileşiklerinin floklayıcı bileşiklerini oluşturmada bir demir ya da alüminyum elektrot kullanılması esasına dayanmaktadır. Bu oluşan floklar kendi başına çökebileceği gibi, ortama inorganik maddelerin eklenmesiyle elde edilen çökelmeden daha iyi bir çökeltme 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 [36].

Biyobirikim

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 yararlanmasından temeline dayanan bir yöntemdir. Arıtım, genellikle yapay besin ortamlarında gerçekleşmektedir. Böylece bu tür atık sularda üreyebilen mikroorganizmaların üreme verimi artırılır, dolayısıyla bünyelerinde biriktirdikleri kirletici derişimi artar [37, 38].

Biyosorpsiyon

Biyosorpsiyon, tekstil endüstrisi atık sularında boyar madde giderimi için kullanılan yeni bir yöntemdir. Genel olarak ağır metal iyonlarının gideriminde kullanılmakta olan bu yöntemin, boyar madde gibi organik kirleticilerin giderimine de uygulanabilirliği 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 [36].

2.3. Boyar Maddeler

Renklendirmede kullanılan kimyasal bileşiklere boyarmadde denir. Boya ise boyarmaddeye çeşitli katkı maddeleri katılması sonucu elde edilir. Boyaların genel olarak, onları kararlı ve biyolojik parçalanması daha zor hale getiren, sentetik kökenli ve kompleks aromatik molekül yapıları vardır. Boyarmaddeler, her hangi bir materyale kendiliğinden veya uygun reaksiyon maddeleriyle, birlikte muamele edildikleri materyale renk kazandıran kimyasal bileşiklerdir. Boyarmaddenin renk verebilmesi için çift bağlara sahip olması gerekmektedir. Bugün kullanılan sentetik boyarmaddelerin çoğunda çift bağ içeren molekül olarak; benzen, naftalin, antrasen gibi aromatik çekirdekler kullanılmaktadır. Mor ötesi ışınları absorbe ederek aktifleşmeleri nedeniyle, bu çekirdekler tek başlarına renksiz olarak görünürler. İnsan gözünün bunların rengini fark edebilmesi kromofor denilen ve aromatik çekirdeklerin mor ötesi ışınlar bölgesinde olan absorpsiyonu görünür spektrum bölgesine kaydıran belirli grupların moleküle bağlanması ile mümkündür. Kromofor, organik bir molekül içinde renkli görünümü sağlayan atom, atom grubu veya elektronlardır. Kromofor gruplarının hepsi azot, nitro, nitrozo ve karbonil grubu gibi çift bağ içerirler. Boyarmadde yapısında yer alan ve kromofor içeren aromatik halkalı bileşiklere kromojen denir [39, 40,41].

Kimyasal yapılarına göre kromojen gruplar Çizelge 2.5’de verilmiştir [42].

Çizelge 2.5. Kimyasal yapılarına göre kromojen gruplar

Kimyasal Yapı Grupları	İçerdikleri Bağlar
Nitroso Grubu	-NO (veya=N-OH)
Nitro Grubu	-NO ₂
Azo Grubu	-N=N-
Etilen Grubu	-C=C-
Karboksil Grubu	=C=O
Karbon-Azot Grubu	=C=NH ve -CH=N-
Kükürt Grubu	=C=S ve =C-S-S-

Boyarmaddeler renk verecekleri yüzey üzerine bir veya birden fazla fiziksel bağla bağlanmaktadır. Bu bağlar; hidrojen bağları, Van der Waals bağları, elektrostatik veya koordinasyon bağlardır. Belirli durumlarda ise kovalent bağlar vesilesiyle kimyasal olarak bağlanmaktadır [28].

2.3.1. Tekstil boyar maddeleri

Ülkemiz sanayisinde tekstil endüstrisi oldukça önemli bir paya sahiptir. Tekstil endüstrisi tabii ve fabrikasyon ipliklerinin hazırlanması, örme, dokuma ya da farklı yöntemlerle kumaş, triko, halı gibi tekstil ürünleri haline getirilmesi, iplik ve kumaşlara boya, baskı gibi terbiye işlemlerinin uygulanması işlemlerini içermektedir. Tekstil boyarmaddeleri pamuklu, keten, yün, ipek gibi doğal kumaşların ve bunlara ek olarak da naylon, poliamid, poliakrilik elyafların renklendirilmesinde kullanılmaktadır [43].

Boyarmaddenin tekstil boyama prosesinde kullanılabilmesi için gerekli iki özelliği, renkliliği ve elyaf üzerine bağlanabilmesidir. Boyanacak cisimler boyarmadde ile devamlı ve dayanıklı bir şekilde birleşirler ve böylece cismin yüzeyi yapı bakımından değişikliğe uğrar. Genellikle boyarmadde cismin yüzeyi ile kimyasal veya fizikokimyasal bir ilişkiye girerek birleşmiştir. Reaksiyonunun gerçekleşmesi için her iki tarafın da 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. Tüm bu işlemlerden sonra boyanan yüzey kazıma, silme ve yıkama gibi fiziksel işlemlerle başlangıçtaki renksiz durumunu alamaz [44, 45].

2.3.2. Boyar maddelerin sınıflandırılması

Tekstil endüstrisinde kullanılan boyar maddelerin sınıflandırılması kaynaktan kaynağa farklılık göstermektedir. Bu sınıflandırmalarda çözünürlük, boyama özellikleri, kullanım yerleri gibi ayırım sağlayacak çeşitli özellikler göz önüne alınabilir. Aşağıda, sınıflandırmada sıklıkla kullanılmakta olan boyama özelliklerine sınıflandırılmasına yer verilmiştir.

- Anyonik boyar maddeler; suda kolaylıkla çözünebilen ve çözündükleri takdirde suya negatif yüklü iyon veren boyar maddeler olarak tanımlanmaktadırlar. Selülozu ve yün elyafı boyamada kullanılmaktadır. Alt grupları;
 1. Asit boyar maddeler
 2. Direkt boyar maddeler
 3. Metal kompleks boyar maddeler
 4. Reaktif boyar maddeler
- Katyonik boyar maddeler; suda kolaylıkla çözünebilen ve çözündükleri takdirde suya pozitif yüklü iyon veren boyar maddeler olarak tanımlanmaktadırlar. Bu tipte yer alan tek yaygın boyarmadde çeşidi bazik boyarmadde olup, poliakrilnitril elyafı boyamada kullanılmaktadır.

- Uygulama öncesi kimyasal işlem gerektiren boyar maddeler; suda çözünmemektedirler ve uygun işlemler ile ipliğe bağlanacak haline getirilen boyalar olarak tanımlanmaktadırlar. Alt grupları;

1. Küp boyar maddeleri
2. Kükürt boyar maddeleri

- Özel renklendirici boyar maddeler; kendilerine has bir boyama mekanizmaları olan boyar maddeler olarak tanımlanmaktadırlar [46].

2.3.3. Reaktif boyar maddeler

Reaktif boyarmaddeler 1956'da bulunan yeni tip boyarmaddelerdir. Bu boya tipi, uygun koşullar altında elyaf ile kimyasal reaksiyona girerek, kovalent bağ yapma özelliğine sahip olan ve yüksek ölçüde suda çözünebilen anyonik boyarmaddelerdir. Gerçek kovalent bağ yapmalarından ötürü elyaf üzerine kuvvetle tutunmaktadırlar. Karakteristik özellikleri basit ve küçük molekül yapılarına sahip olmalarıdır. Molekül ağırlıkları ortalama olarak 69-221 g/mol civarındadır. Küçük partikül özellikleri sayesinde elyafa hızlı bir şekilde nüfuz etmektedirler. Reaktif boyalarının çok parlak renklere sahip olanları basit yapılarının bir sonucu olarak, spektrumlarında çok dar ve yüksek pikler gösterir. En yaygın olarak da mavi, kırmızı, oranj ve sarı renklerin eldesi için kullanılmaktadırlar.

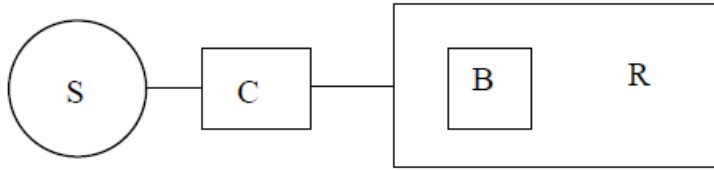
Reaktif boyarmaddeler öncelikle selüloz esaslı lifler (pamuk, viskon, keten vb.) için geliştirilmişlerdir. Ancak son zamanlarda yaygın olmasa da yün, ipek, orlon, akrilik ve karışımları için de kullanılmaktadır. Yapıları itibariyle, genellikle azo boyalar olan reaktif boyarmaddeler aşındırma baskılarda uygundur. Bu boyalar, parlak, has ve çok pahalı boyalardır.

Reaktif boyarmaddeler Türkiye tekstil endüstrisinde en fazla tüketilen boyarmaddeler arasındadır. Pamuklu dokuma ve pamuklu örme kumaşların %80'i reaktif boyarmaddelerle renklendirilmektedir. Türkiye'de reaktif boyarmadde tüketimi yaklaşık olarak 5700 ton dolayındadır [47].

Reaktif boyar maddelerin kimyasal yapısı

Reaktif boyaların temel yapıları asit boyalarına benzemektedir ama buna ek olarak adları elyaf üzerindeki gruplarla kimyasal reaksiyona girme kabiliyetinden türemiş bir ya da daha fazla elyaf reaktif grubu içermektedir [48].

Reaktif boyalar tekstil elyafı ile bir kovalent bağ oluşturmak üzere reaksiyona giren boyarmaddelerdir. Yapılarında bulunan reaktif grup sayesinde selüloz, yün, ipek, poliamid gibi elyaf türleri ile reaksiyona girebilmekte ve bu elyaf sınıfları için boyarmadde olarak kullanılabilirler. Bütün reaktif boyarmaddelerde ortak olarak kromoforu taşıyan renkli bir grup, bir reaktif, bir de moleküle çözünürlük sağlayan grup içermektedir. Kromoforu taşıyan moleküller sıklıkla azo, antrakinon ve fitalosiyanın türevleridir. Boyarmaddenin reaksiyon yeteneğini ve reaksiyon hızını belirlemesinden dolayı boyama tekniğinden sorumlu olan grup reaktif gruptur. Bir reaktif boyarmaddenin kimyasal yapısı şematik olarak aşağıda gösterildiği gibidir [44].



Şekil 2.1. Reaktif boyarmaddelerin karakteristik yapısı

- S: Suda çözünebilen grup;

Selüloz ve protein elyafı boyayabilen reaktif boyarmaddelerde 1- 4 adet sülfonik asit grubu bulunmaktadır. Moleküle çözünürlük sağlayan bu özel gruplara poliamid elyafı boyayan reaktif dispersiyon boyarmaddelerde rastlanmaz.

- C: Moleküle renk veren grup;

Reaktif boyarmaddenin molekülünde, renk verici grup olarak kimyasal sınıflamada gördüğümüz her sınıfa rastlamak mümkündür. Ancak genelleme yapmak gerektiğinde sarı, turuncu ve kırmızı boyarmaddelerin basit monoazo yapısında, mor, koyu kırmızı ve

lacivert renklerin bakırlı mono ve disazo yapısında, parlak ve açık mavi renklerin ise antrakinon ve ftalosyanin türevleri olduğu söylenebilir.

- B: Köprü bağları;

Moleküldeki renkli grup ile reaktif grubu birbirine bağlayan -NH-, -CO-, -SO₂- gibi gruplardır. Bunların köprü görevi görmekten başka etkileri de vardır. Örneğin reaktif grubun reaktivitesi üzerine etki eder. Bir imino köprüsünün dissosiyasyonu reaktiviteyi on kat düşürebilmektedir. Böyle durumda substantivite ve buna bağlı olarak bağlanma hızı düşer. Ayrıca köprü bağlarının önemli bir özelliği boyarmadde ile elyaf bağının ayrılmasını önlemesidir.

- R: Reaktif grup;

Elyaftaki fonksiyonel grup ile kovalent bağ oluşturan reaktif gruptur. Reaktif grup ile reaksiyon verebilecek olan fonksiyonel gruplar, selülozda hidroksil, yün ve ipekte ise amino, karboksil, hidroksil ve tiyoalkol gruplarıdır. Poliamidde ise bir kaç tane uç amino ve karboksil grubu vardır. Bütün bu gruplar nükleofilik karakterdedir ve bu nedenle reaktif grubun yapısındaki elektrofilik merkeze katılırlar. Boyamanın yapıldığı ortamda su da mevcut olduğundan sudaki hidroksit iyonları da reaktif grup ile reaksiyon verebilir. Yani boyarmaddenin hidrolizi söz konusudur. Hidroliz olmuş boyarmadde elyaf ile reaksiyona girmez. Elyaf-boyarmadde bağlanma reaksiyonu ile su-boyarmadde hidroliz reaksiyonu birbirleri ile yarışma halinde olduğundan şartlar bağlanma reaksiyonu yararına olacak şekilde hazırlanmalıdır. İkinci olarak reaktif boyarmaddelerle boyamanın başarısı elyaf boyarmadde arasındaki kovalent bağın stabilitesine de bağlıdır [44].

Reaktif boyaların sınıflandırılması

Reaktif boyar maddeler, reaktif grupların reaktivliklerine göre; yüksek reaktivliğe sahip reaktif boyar maddeler ve düşük reaktivliğe 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.

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 [49].

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 [20].

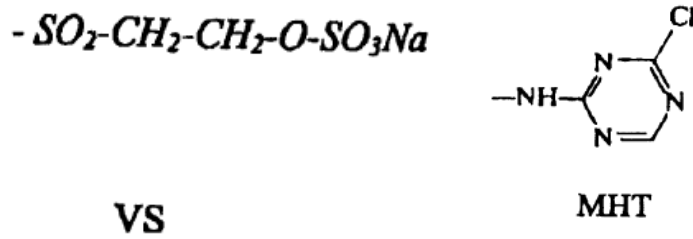
Remazol Red RR boyar maddesinin özellikleri

Tez çalışmasında, tekstil endüstrisinde kullanılmakta olan reaktif boyar maddelerden Remazol Red RR kullanılmıştır. Bir mono-azo boya olan Remazol Red RR'in molekül yapısı vinilsülfonil (VS) monohalojentryazin (MTH) reaktif gruplarını içermektedir. Remazol Red RR boyasının özellikleri Çizelge 2.6'de verilmiştir [50].

Çizelge 2.6. Remazol Red RR boyasının özellikleri

Ad	Azo Tipi	Reaktif Grup
Remazol Red	Monoazo	Vinilsülfonil Monohalojentriazin

Bir mono-azo boya olan Remazol Red RR'nin molekül yapısı Şekil 2.2'de gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Remazol Red RR boyasının molekül yapısı

2.4. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon ilk olarak 1773 yılında Scheele ve 1777 yılında Abbe Fontone tarafından keşfedilmiştir. Lautiz ise 1785 yılında aktif kömür kullanarak bazı çözeltilerin rengini giderdiğini gözlemiştir. Adsorpsiyon üzerinde yapılan ilk sistematik araştırmayı da 1814 yılında Saussure yapmış bulunmaktadır. Adsorpsiyon konusunda yapılan araştırmaların 1930 'a kadar olan bölümünü Mc Bain, 1942 'ye kadar olan bölümünü de S.Brunauer, 1951 yılına kadar kimya mühendisliğinde kullanılma yerlerini ise Montell özetlemiştir [51].

Sıvı, gaz veya buhar fazında ya da herhangi bir çözeltide bulunan çözünmüş maddelere ait molekül, atom veya iyonların, katı bir maddenin yüzeyinde tutunması olayına adsorpsiyon denilmektedir. Adsorpsiyonda adsorbe eden katı maddeye adsorplayıcı veya adsorbent denilmektedir [52].

Diğer bir deyişle ifade edilirse bir fazda bulunan iyon ya da moleküllerin, bir diğer fazın yüzeyinde yoğunlaşması ve birikmesi işlemine adsorpsiyon denilmektedir. Yüzeye tutunan maddeye adsorbat denir. Sıvı ya da gaz olabilir. Adsorplayan maddeye ise adsorbent denir. Katı veya sıvı olabildiği gibi doğal veya yapay olarak da sınıflandırılabilir.

Adsorpsiyonun temel işleyişi, ayrılacak maddenin çözücünden kaçma özelliğine ve katıya duyduğu ilgiye bağlı olarak açıklanmaktadır. Sulu sistemlerde her iki özelliğin kombinasyonu ve bu özellikleri etkileyen tüm faktörler, ayrıca da çözünürlük, adsorpsiyon için önem taşımaktadır. Bir katı-sıvı sisteminde, çözeltiden katı faz yüzeyine adsorpsiyon sırasında katı ve sıvı fazdaki maddelerin derişimleri arasında dinamik bir denge oluşmaktadır. Bu denge durumunda maddenin sıvı ve katı fazlardaki derişimleri arasındaki orantı adsorpsiyon verimi açısından büyük önem taşımaktadır.

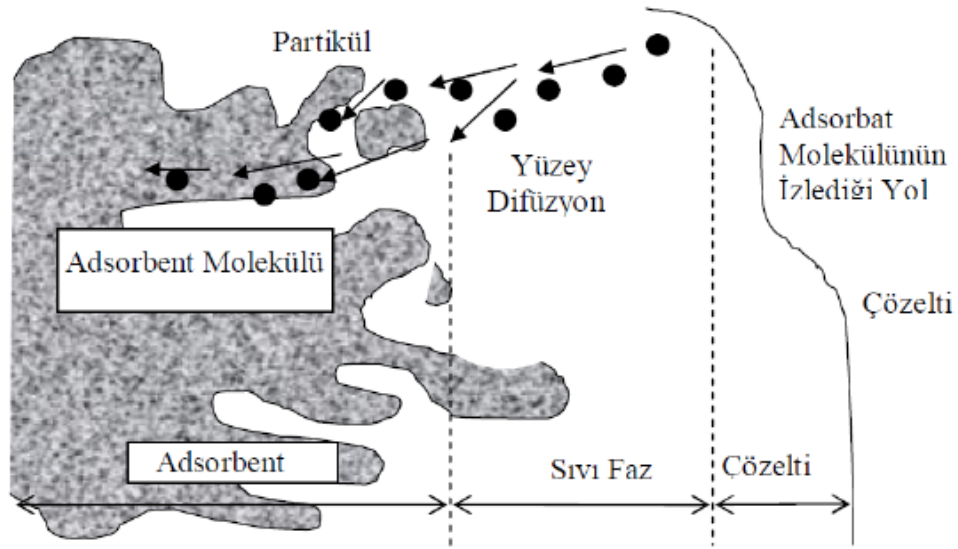
Adsorpsiyon, sıvı sıvı, sıvı gaz, sıvı katı ya da gaz katı gibi iki faz arasında oluşmaktadır. Bu iki fazı ayıran yüzeyler ara yüzey olarak adlandırılmaktadır. Sıvı katı adsorpsiyonu içme suyu ve atıksu arıtımında önemli rol oynamaktadır.

Adsorpsiyon adsorbat ile adsorbent arasındaki çekim kuvvetlerinden meydana gelmektedir. Bu kuvvetler, fiziksel adsorpsiyona ve kimyasal adsorpsiyona neden olmaktadır. Eğer gaz ya da katının yapısı polar ise elektrostatik kuvvetler de görülmektedir.

Adsorpsiyon, iyi bilinen bir denge ayırma prosesi olduğundan dolayı, atıklardan kirleticilerin uzaklaştırılmasında etkin bir yöntem olarak tanımlanmaktadır. Maliyeti düşük, tasarımı ve uygulaması kolay olduğundan, toksik kirleticilere duyarlı olmadığından ve zararlı maddelerin ortaya çıkmasına neden olan bir proses olmadığından dolayı diğer arıtım tekniklerinden daha üstün olduğu belirtilmektedir [53].

Adsorpsiyon su ve atıksu arıtımında;

- İstenmeyen tat ve kokuların giderilmesinde,
- Biyolojik arıtmayla giderilemeyen pestisitlerin sudan uzaklaştırılmasında,
- Fenol gibi küçük miktarlarda toksik bileşiklerin sudan uzaklaştırılmasında,
- Deterjan kalıntılarının sudan uzaklaştırılmasında,
- Endüstriyel atık sulardan kalıcı organik maddelerin ve rengin giderilmesinde,
- Nitro ve kloro bileşikleri gibi özel organik maddelerin uzaklaştırılmasında,
- TOK ve KOİ ihtiyacının azaltılmasında,
- Bazı ağır metallerin giderilmesinde,
- Deklorizasyon amacıyla kullanılmaktadır.



Şekil 2.3. Adsorbent içerisinde ve yüzeyinde, partikül ve film difüzyonu

Adsorpsiyon prosesinin meydana gelebilmesi için Şekil 2.3’de görüldüğü üzere aşağıda belirtilen üç durumun meydana gelmesi gerekmektedir;

- Adsorbent maddenin yüzeyine tutunacak olan çözünmüş maddelerin öncelikli olarak adsorbent maddenin etrafını çevreleyen çözücü sıvı filmi içerisinde geçmesi gerekmektedir. Bu geçiş film difüzyonu olarak adlandırılmaktadır.
- Adsorbent maddenin yüzeyine gelen maddelerin, gözeneklerin iç kısımlarına girebilmesi amacıyla partikül difüzyonu adı verilen bir geçişi daha tamamlamaları gerekmektedir.
- Yukarıdaki iki aşamayı geçen çözünmüş maddenin, adsorbent madde üzerine fiziksel kuvvetlerle bağlanması ile adsorpsiyon prosesinin ön koşulları tamamlanmış olmaktadır [54].

2.4.1. Adsorpsiyon çeşitleri

Adsorpsiyon fiziksel, kimyasal ve iyonik olmak üzere üç gruba ayrılmaktadır.

Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, moleküller arası düşük çekim gücünden ya da “Van Der Waals” kuvvetlerinden dolayı meydana gelen bir adsorpsiyon türüdür. Polar ve polar olmayan yüzeylerde meydana gelmektedir ve adsorblanmış tabaka tek ve çok tabakalı olabilmektedir. Fiziksel adsorpsiyon genellikle tersinirdir ve enerji ihtiyacı azdır. Proses sırasında açığa çıkan enerji 2-5 kcal/mol’dür. Ortamda bir aktivasyon enerjisi mevcut değildir ve fiziksel adsorpsiyona elektrostatik kuvvetler aracılık etmektedir. Fiziksel adsorpsiyonun oluşabilmesi için düşük sıcaklık aralığı yeterli olmaktadır [55].

Kimyasal adsorpsiyon

Adsorplanan madde ile katı yüzeyi arasındaki fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimi sonucu meydana gelen bir adsorpsiyon türüdür. Genel olarak, adsorbent yüzey üzerinde bir molekül kalınlığında bir tabaka oluşturur, moleküller yüzey üzerinde hareket etmezler. Adsorbent yüzeyinin tamamı bu mono moleküler tabaka ile kaplandığı zaman, adsorbentin adsorplama kapasitesi bitmiş olmaktadır. Reaksiyon tek yönlü gerçekleşir ve proses sırasında aktivasyon enerjisi 10–50 kcal/mol’dür. Dolayısıyla yüksek sıcaklıklarda kimyasal adsorpsiyon daha hızlı gerçekleşmektedir. Kimyasal adsorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı reaksiyon ısısından daha büyüktür. Kimyasal olarak adsorplanmış bir molekülü yüzeyden koparmak büyük enerji gerektiren bir işlemdir. Bir molekül kimyasal olarak adsorplandığında, adsorbenin bir kısmı ve molekülün bir kısmı elektron alış verişi ile birbirine bağlanır. Eğer tek tabaka adsorplanmış ise, adsorplanan miktar gaz basıncından bağımsız olur. Kimyasal olarak adsorplanmış gaz veya sıvıyı uzaklaştırmak genellikle çok zor bir işlemdir. Bunun için, sistem çok yüksek sıcaklığa kadar ısıtılması ve eş zamanlı olarak yüksek vakuma tabi tutulması gerekmektedir. Kimyasal adsorpsiyon, en çok katı-gaz, katı-sıvı ikili sistemlerde görülmektedir [56, 57, 58].

İyonik adsorpsiyon

İyonik adsorpsiyon, adsorbat ile yüzey arasındaki elektriksel çekim ile gerçekleşen bir adsorpsiyon türüdür. İyon değişimi de bu sınıfa dâhil edilmektedir. Burada, zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorbat ile adsorbent yüzeyinin birbirlerini çekmesi önem teşkil etmektedir. Elektrik yükü fazla olan iyonlar ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe

edilmektedirler. Eğer iyonlar eş yüklü ise de daha küçük olan daha öncelikli olarak yüzeye tutunmaktadır [55].

2.4.2. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler

Karıştırma hızı

Adsorpsiyon hızı, sistemin karıştırma miktarına bağılı olarak, film difüzyonu ya da partikül difüzyonuyla kontrol edilmektedir. Düşük karıştırma hızlarında taneciğin etrafındaki sıvı film kalınlığı fazla olacağından ötürü film difüzyonu hızı sınırlayıcı bir etkindir. Yeterli karışım sağlandığı zaman, film difüzyon hızı, hızı sınırlayıcı etmen olan partikül difüzyon noktasına doğru artmaktadır. Genelde partikül difüzyonu, yüksek derecede karıştırılan kesikli sistemlerde hızı sınırlandıran faktördür [59].

pH

Hidroksil ve hidronyum iyonları kuvvetli bir şekilde adsorbe olduklarından dolayı, diğer iyonların adsorpsiyonu çözelti pH' sından etkilenmektedir. Ayrıca asidik ve bazik bileşiklerin iyonizasyon derecesi de adsorpsiyonu etkilemektedir. pH, ortamdaki hidronyum ve hidroksil iyonlarının bir fonksiyonu olarak bilinmektedir. Asidik pH' larda adsorbent yüzeyinin pozitif yüklenme ihtimali arttığından dolayı, yüzey negatif yüklü iyonların adsorpsiyonu için daha uygun hale gelmektedir. Yüksek pH' larda ise pozitif yüklü iyonların adsorpsiyonunun artması beklenmektedir [60].

Sıcaklık

Sıcaklık değişiminin adsorpsiyon kapasitesini ve hızını değiştirdiği saptanmıştır. Genellikle açığa çıkan ısı miktarları fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma veya kristallenme enerjisi mertebesinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal reaksiyon enerjisi mertebesinde olduğu bilinmektedir. Adsorpsiyon işleminin genel olarak ısı veren bir reaksiyon biçiminde gerçekleşmektedir ve dolayısıyla azalan sıcaklık ile adsorpsiyon büyüklüğünün artmakta olduğu bilinmektedir [60].

Adsorbentin yüzey alanı

Adsorplanan maddenin miktarı adsorbentin spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Spesifik yüzey alanı, toplam yüzey alanının adsorpsiyon için uygun olan kısmı olarak tanımlanmaktadır. Gözenekli ve ince taneli adsorbentlerin daha geniş bir yüzey alanına sahip olması adsorpsiyonu arttırmaktadır. Adsorbentlerin yüzey yükleri de adsorpsiyonu büyük ölçüde etkilemektedir. Adsorbentlerin adsorplama kapasitelerinin artırılması, genellikle bunların kuvvetli bir asit veya bazla aktifleştirilmesiyle sağlanır. Aktifleştirme ile yüzey pozitif veya negatif yüklü iyonların adsorplanması için daha aktif hale getirilir [60].

Temas süresi

Adsorbent, etrafını çevreleyen sıvı filmdeki maddeyi hızla adsorplamaktadır. Adsorbent ile çözeltinin ilk temas anında adsorpsiyon hızı yüksektir. Süre ilerledikçe adsorpsiyon hızında azalma gözlemlenir. Adsorpsiyon yönteminde kullanılan adsorbent ve adsorbata ait optimum temas süresinin bulunması, özellikle bu adsorbat karakterine sahip endüstriyel atık suyun arıtılmasında önem taşımaktadır.

Çözünen maddenin cinsi ve özellikleri

Çözünen maddenin çözünürlüğü, adsorpsiyon dengesi için kontrol edici bir faktördür. Genellikle, çözünen maddenin adsorpsiyon hızı ile sıvı fazdaki çözünürlüğü arasında ters orantılı bir ilişki vardır. Bu “Lundelius” kuralıdır. Çözünürlük arttıkça çözücü-çözünen bağı kuvvetlenir ve böylece adsorpsiyon derecesi azalır. Çoğu zaman, herhangi bir organik bileşiğin zincir uzunluğu arttıkça suda çözünürlüğü azalır. Çünkü karbon sayısı arttıkça, bileşik hidrokarbona daha fazla benzer. Bu, çözünen cinsi ve adsorpsiyon arasındaki bağıntıyı belirten ikinci temel ifadedir “Traube Kuralı”. Hidrokarbon yapı ağır bastıkça ise çözünenin “hidrofob” özelliği artar ve hidrofob maddeler tercihli olarak adsorplanır.

Adsorbentin gözenek büyüklüğü

Adsorpsiyonda, adsorbatın adsorbent üzerine tutunabilmesi için adsorbent gözenek büyüklüklerinin artması adsorbat moleküllerinin bu gözeneklere tutunabilme potansiyeli ile orantılı olarak adsorpsiyonun artması anlamına gelmektedir.

Adsorbatın iyon yükü

Yüklü olan moleküllerin nötral moleküllere kıyasla adsorpsiyon verimi daha düşüktür. Eğer adsorbent yüzeyi ile adsorbat yüzeyi birbiri ile aynı iyon yüküne sahipse, elektrostatik etkileşimden dolayı birbirlerini iteceklerdir. Böylece adsorbatın, adsorbent üzerine bağlanmasını dolayısıyla adsorpsiyon zorlaşacaktır. Eğer birden çok maddenin aynı çözeltiden adsorpsiyonundan söz ediliyorsa iyon yükünün adsorpsiyon için önemi azalıyor demektir.

Yüzey gerilimi

Adsorpsiyon, yüzey reaksiyonları ve bunlarla ilgili kuvvetlerle (faz sınırları ya da yüzey sınırları gibi) bağlantılıdır. Yüzey gerilimi azaltılabildiği ölçüde sözüedilen kuvvetlerin etkileri azaltılarak adsorpsiyonun daha kolay gerçekleşmesi sağlanabilmektedir. Yüzey gerilimini azaltmak yüzeyi bir anlamda artırmak demektir. Gerilimi azaltabilmek için sıvı fazı oluşturan moleküller arası bağların koparılması ve bu moleküllerle diğer faz arasındaki bağların oluşması sağlanmalıdır. Dolayısıyla bir sıvının yüzeyini artırmak için bir yandan da yüzey gerilimi ile ilgili çalışılmalıdır [61].

2.4.3. Adsorbentler

Adsorbent, atık su arıtımında çok yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biri olup, kirletici maddenin bir katı yüzeyine alınması işleminde kullanılan alıcı madde olarak tanımlanmaktadır. En çok kullanılmakta olan adsorbentler aktif karbon, silikajel, aktif alümina, çeşitli zeolitler, doğal ve etkileştirilmiş killerdir. Adsorbent seçiminde en çok dikkat edilen hususların 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 [62].

2.5. Biyosorpsiyon

Biyosorpsiyon, metal, boya ve kokuya sebebiyet veren maddeleri içeren organik ve inorganik maddelerin, canlı, ölü ya da bunların türevleri biyokütlelerle sulu ortamlardan ayrılması olayına denilmektedir. Biyokütle bakteri, mantar, alg, biyolojik atıksu arıtma tesislerinden elde edilen çamur, fermantasyon endüstrisi yan ürünleri ya da deniz yosunu olabilir.

Diğer bir deyişle biyosorpsiyon, çeşitli kirleticilerin (organik, inorganik, metal iyonu, vb.) ölü ya da canlı mikroorganizma veya biyolojik kökenli malzemeler (biyosorbentler) tarafından ortam koşullarına bağlı olarak gerçekleşen aktif veya pasif giderimidir. Pasif alım, biyosorbent yüzeyindeki aktif merkezlere yüzey adsorpsiyonu, kompleks ve şelat oluşumu gibi mekanizmalarla gerçekleşirken, aktif alım ise kirletici maddenin hücre içine alınımı şeklinde olup mikro çökeltme, hücre zarından sitoplâzmaya taşınım ve sitoplâzmadaki protein, lipid gibi yapılara bağlanma veya vakollerde birikme şeklinde olur. Biyosorpsiyon canlı ya da ölü (çeşitli yöntemlerle inaktive edilmiş) biyosorbentlerle gerçekleşmektedir. 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 durdururken cansız hücrelerde ise böyle bir sorun yaşanmamaktadır. Ayrıca canlı hücrelerin sürekli besin ihtiyaçları vardır [63].

Biyosorpsiyon oldukça hızlı bir proses olması yanında, çoğunlukla seçicidir. Biyosorpsiyon kinetigi iki basamakta incelenebilir. Birinci basamak yığın akıştaki 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 [20].

Biyosorpsiyonu etkileyen faktörler

Biyosorpsiyon hız ve kapasitesi adsorpsiyonu etkileyen tüm parametrelerden etkilenmektedir [64].

İyon ya da moleküllerin biyosorbente biyosorpsiyon hızının ve kapasitesinin bağlı olduğu parametreler şunlardır;

- Biyosorbentin özellikleri; Biyosorbentin türü, hazırlanma şekli, miktarı, yüzey alanı, yüzeyinde içerdiği fonksiyonel gruplar
- Kirleticinin fiziksel ve kimyasal özellikleri; Çözünürlük, derişim, molekül ya da iyon yapısı, molekül ya da iyon büyüklüğü, içerdiği fonksiyonel gruplar
- Biyosorpsiyon ortamının özellikleri; pH, sıcaklık, ortamda bulunan diğer anyon ve kation derişimleri, ortamın iyonik gücü [20].

Desorpsiyon

Bir katı yüzeyinde tutunmuş olan atom, iyon ya da moleküllerin yüzeyden ayrılmasına olayına desorpsiyon denilmektedir.

Yüzey üzerinde adsorplanmış olarak bulunan türler düşük sıcaklıklarda kararsız bir konumda bulunmaktadır. Adsorplayıcının sıcaklığı arttıkça, adsorplanan türlerin termal enerjilerinde oluşacak değişimden dolayı 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 bileşimi oluşturabilirler veya katının iç kısımlarına difüzlenebilirler.
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 uygun olduğu bilinmektedir [65].

2.5.1. Biyosorpsiyonun avantajları

Biyosorpsiyon teknolojisi, çöktürme, iyon değiştirme, ters ozmos ve kimyasal oksidasyon gibi diğer mevcut arıtma teknolojileri ile karşılaştırıldığında boyar madde içeren atıksulardan renk gideriminde oldukça düşük maliyetli ve verimli bir alternatif sunmaktadır [66].

Biyosorpsiyon yöntemi yerinde uygulanabilen bir yöntem olması, çok özel tasarımlar ve endüstriyel işlemler gerektirmemesi ve birçok sistemle ekonomik bir şekilde birleştirilebilmesi yönüyle de büyük bir önem taşımaktadır [67].

Biyosorpsiyon yönteminin en belirgin avantajları aşağıda sıralanmıştır.

- Düşük işletme maliyeti
- Yüksek verim
- Kimyasal veya biyolojik çamurun azaltılması
- Ölü biyokütle genellikle atık veya doğal bir kaynaktan kolay ve ucuza elde edilebilir
- Biyokütle cansız olduğundan üreme parametreleri elimine edilebilir.
- Boya giderimi çok hızlıdır ve verimlidir, biyosorbent materyal genellikle bir iyon değiştirici gibi davranmaktadır.
- Canlı hücreler gibi metal toksisitesinden etkilenmezler.
- Boya desorbe edilebilir veya geri kazanılabilir.
- Sistem matematiksel olarak tanımlanabilir [10].

2.5.2. Biyosorpsiyon mekanizmaları

Biyosorpsiyon mekanizmaları mikroorganizmaların kompleks oluşu nedeniyle, hücre tarafından tutulan boyalar için pek çok yolun olduğunu göstermektedir. Biyosorpsiyon mekanizmaları bu sebeple farklılık göstermektedir ve hala çok iyi anlaşılamamış olan durumlar söz konusudur. Bu mekanizmaları, iki başlık altında toplamak mümkündür.

Hücre metabolizmasına dayalı olan biyosorpsiyon mekanizması iki şekildedir;

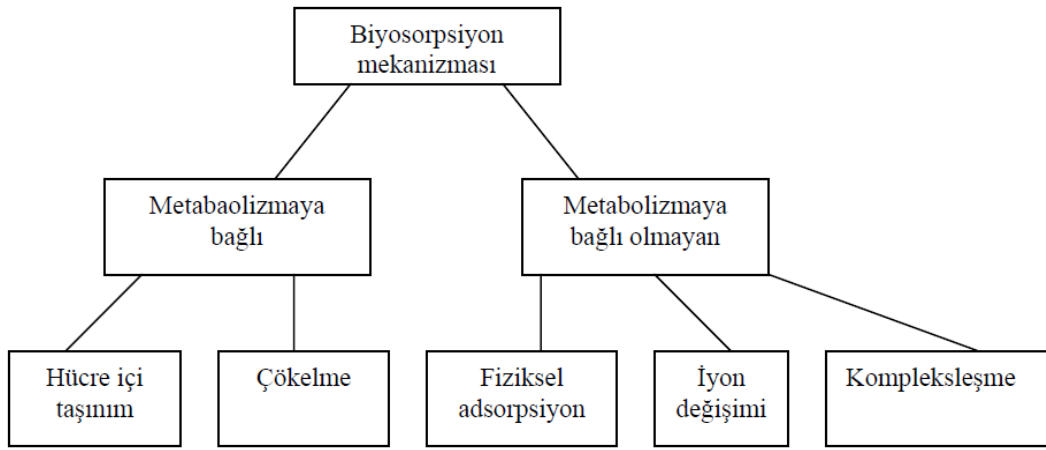
1. Metabolizmaya bağlı
2. Metabolizmadan bağımsız

Metabolizmaya bağlı biyosorpsiyon ile metabolizmadan bağımsız biyosorpsiyon karşılaştırıldığında aralarındaki en temel farkın, metabolizmaya bağlı biyosorpsiyonun, belirli bir reaksiyon süresi gerektirmesi ve böylece hemen olmayışı olduğu görölmektedir. Oysaki metabolizmadan bağımsız biyosorpsiyon oldukça hızlıdır ve tersinir olabilmektedir [68].

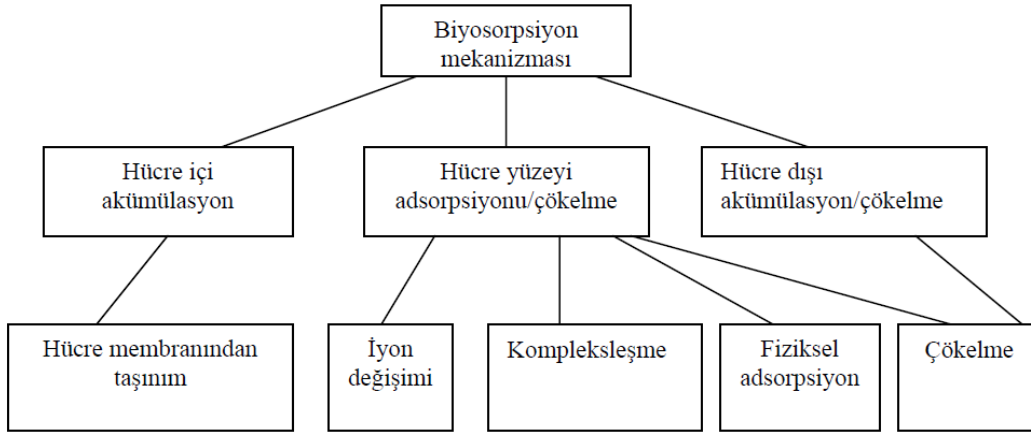
Çözeltideki boyanın uzaklaştırıldığı bölgeye dayalı olan biyosorpsiyon mekanizması üç şekildedir;

1. Hücre dışında (çözeltide) birikim
2. Hücre yüzeyinde tutunma
3. Hücre içinde birikim

Biyosorpsiyon mekanizmaları, hücre metabolizmasına bağlı olup olmadıklarına göre ve boyanın giderileceği yere göre Şekil 2.4’de gösterilmiştir [69].



(a)



(b)

Şekil 2.4. Biyosorpsiyon mekanizmaları (a) Hücre metabolizmasına bağlı olup olmadıklarına göre (b) Boyanın giderileceği yere göre

Biyosorpsiyon mekanizmalarının anlaşılabilmesi amacıyla günümüzde çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Mikrobiyal biyomas üzerinde ya da içerisinde boyaların yerleşimi elektron mikroskobu ve X-ışını enerji dağıtıcı (EDAX) analiz çalışmaları kullanılarak anlaşılmaya çalışılmaktadır. Kimyasal analizi için X-ışını fotoelektron spektroskopisi kullanmaya başlanmış olmakla birlikte, atom ya da moleküllerde elektronların bağlanma enerjisini tespit eden yeni bir teknik atom/iyonun oksidasyon derecesi hakkında bilgi vermektedir. Bunların dışında FTIR analizi ile de biyosorpsiyon mekanizmaları hakkında bilgi edinmek mümkündür [69].

2.5.3. Biyosorbentler

Adsorpsiyonda kullanılan malzeme eğer biyolojik kökenli ise adsorbent olarak kullanılan bu malzemelere biyosorbent denilmektedir [64].

Boya gideriminde kullanılmakta olan biyosorbentler arasında bakteriler, mayalar, siyanobakteriler, funguslar, algler, endüstriyel ve tarımsal atıklar ile polisakkarit yapısındaki diğer maddeler de bulunmaktadır. Biyomaslarda boya ile etkileşimde bulunacak birden fazla kimyasal grup bulunmaktadır. Bunlar içinde; kitinin asetamido grupları, yapısal polisakkaritler, nükleik asitlerin fosfat grupları, amino grupları, proteinlerin sülfidril ve karboksil grupları, polisakkaritlerde hidroksil ve karboksil sülfat grupları yer almaktadır. Belirli mikroorganizmaların boyalara karşı güçlü biyosorbent olması mikrobiyal hücrelerin kimyasal yapısından kaynaklanmaktadır. Bu tür biyosorbentler ölü ve metabolik olarak inaktif hücreler olmaktadır [69].

Tarımsal atık biyosorbentler

Hayvansal ve bitkisel ürün elde edilmesi ve işlenmesi sonucunda ortaya çıkmış olan atıklar tarımsal atıklar olarak adlandırılmaktadır. Bu katı atıkların içsel özellikleri ve miktarları topluluk ya da toplumların sosyoekonomik özellikleri, beslenme alışkanlıkları, gelenekler, coğrafya, meslekler ve iklim gibi farklı şartlardan etkilenmektedir.

Tarımsal atıklar, bitkisel, hayvansal ve tarımsal ürünlerin işlenmesi sonucu ortaya çıkan atıklar olmak üzere üç ana gruba ayrılır ve adsorpsiyon dahil olmak üzere bir çok alanda kullanılmaktadır.

Bitkisel üretim sonucu oluşan atıklar

Meyve ve sebze ekili alanlarda, nadas alanlarında, ekili alanlarda ve ormanlarda yapılmakta olan bitkisel üretimler neticesinde ürün olarak nitelendirilmeyen bitkisel kütle atık olarak değerlendirilir. Sözü edilen bu atıklar saman, sap, sömek, kabuk, çekirdek, budama atığı olarak gruplandırılabilir. Üretim alanının büyüklüğü ile atık miktarı orantı göstermektedir. Ancak teorik atık miktarı ile gerçek atık miktarı birbirini tutmamaktadır. Atık miktarını daha önemli ölçüde etkileyen faktör verim olarak bilinmektedir.

Hayvansal üretim sonucu oluşan atıklar

Hayvan dışkıları ve kesim işlemi sonucu kalan iç organlar, hayvansal üretim neticesinde oluşan atıklar olarak bilinmektedir. Hayvan dışkıları yakıt olarak (tezek) ve gübre olarak kullanılmaktadır. İç organlardan oluşan atıklar ise kompost gübre olarak kullanılması mümkündür.

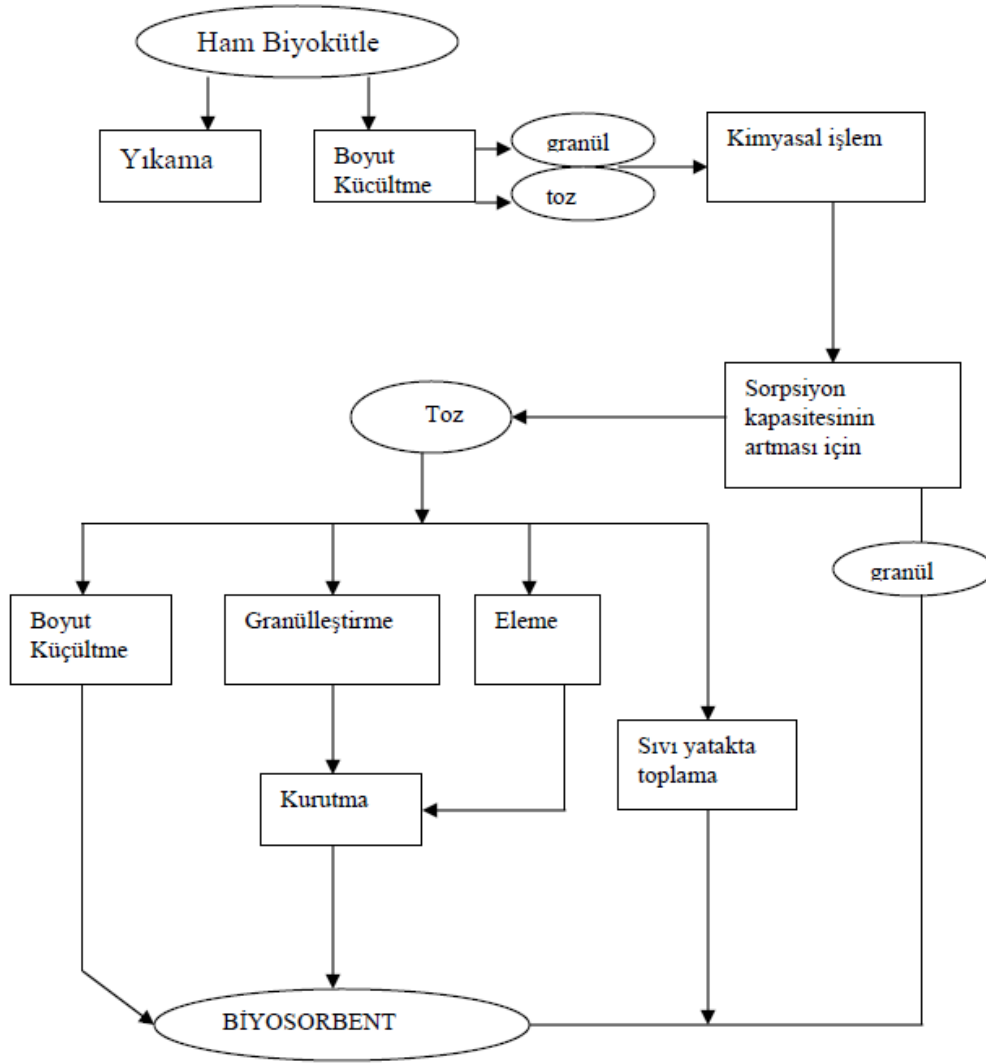
Tarım ürünlerinin işlenmesi sonucu oluşan atıklar

Tarım ürünlerinin doğrudan kullanıma geçmeden önceki işlemleri (öğütme, ayıklama, kurutma) sonucu meydana çıkan atıklar, tarım ürünlerinin işlenmesi sonucu oluşan atıklar olarak nitelendirilmektedir. Bunlar sap, saman, kabuk, çekirdek gibi kullanımı olmayan atıklardır. Bu atıkların günümüzde sıklıkla hayvan yemi ve yakacak olarak kullanıldığı bilinmektedir.

Mikrobiyal biyosorbentler

Çeşitli fermantasyon atığı olan mikroorganizmalar, aktif çamur sistemlerinden çıkan atık aktif çamur, denizlerden toplanan algler son yıllarda çeşitli ağır metal ve boyarmaddelerin gideriminde ucuz ve yüksek kapasiteli adsorbentler olarak kullanılmaktadır. Çeşitli enzimlerin üretiminde kullanılan küf mantarları da birçok ağır metal ve boyarmadde adsorpsiyonunda sıklıkla tercih edilmektedir [64].

Alg, fungi ya da bakteri gibi doğada pek çok bulunan biyokütlelerin asit ve/veya baz çözeltisi ile yıkanarak öldürülmesi, daha sonra kurutulup elenmesiyle biyosorbentler elde edilmektedir. Bu işlem Şekil 2.5’de gösterilmiştir.



Şekil 2.5. Biyokütlelerin biyosorbentlere dönüştürülmesi işlem basamakları

2.6. Boyar Maddelerin Biyosorpsiyonunda Kullanılan Mikroorganizmalar

Canlılar alemi genel olarak üç grupta incelenmektedir.

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

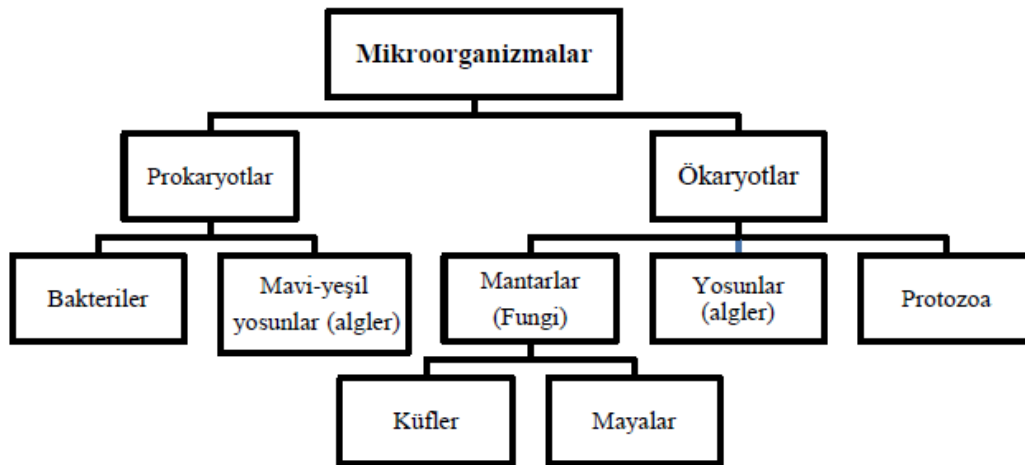
- Prokaryotlar: En ilkel tek hücreli canlılardır. Bu grubun başlıcaları bakteriler, virüsler ve mavi-yeşil alglerdir.
- Ökaryotlar: Prokaryotlardan daha gelişmiş canlılar grubudur. Hücre yapılarında farklılıklar bulunmaktadır. Mantarlar (şapkalı mantarlar, küfler ve mayalar), tek hücreli hayvanlar (protozoalar) ve su yosunları (algler) bu gruba girmektedirler [71].

ii. Bitkiler: Çiçekli ve çiçeksiz olmak üzere iki sınıfa ayrılmaktadırlar.

iii. Hayvanlar: Omurgalı ve omurgasız olmak üzere iki sınıfa ayrılmaktadırlar.

Bu gruplarda yer alan canlıların çoğunluğu biyokimya mühendisliğinde oldukça önem taşımaktadırlar ve çeşitli ürünlerin eldesi, enzim ve protein ayırma ve saflaştırma, genetik ve medikal uygulamalar, atıksuların arıtılması gibi pek çok amaç için geniş bir alanda kullanılmaktadırlar. İkinci ve üçüncü gruplarda yer almakta olan canlılar ise gelişmiş canlılardır. Birinci grupta yer alan ve ancak mikroskop altında görülebilen ve çoğunlukla tek hücreli olan canlılar mikroorganizma olarak adlandırılmaktadır. Bu mikroorganizmalar doğada, suda ve toprakta, bazı gıda maddelerinde, gelişmiş canlıların deri ve bağırsaklarında, organik maddelerde neredeyse pek çok yerde bulunmaktadır. Mikroorganizmalar uygun koşullar altında oluşmakta, gelişmekte ve çoğalmaktadırlar. Uygun olmayan ortam şartlarında ise üreyemezler. Bu durumda ya ölürler ya da bu ortamlara dayanacak şekiller oluştururlar [71, 72].

Fermantasyon ve atıksuların arıtılmasında kullanılan mikroorganizmalar genel olarak Şekil 2.6'da gösterilmektedir [73].



Şekil 2.6. Fermantasyon ve atıksuların arıtılmasında kullanılan mikroorganizmaların sınıflandırılması

2.6.1. Mantarlar (Fungus)

Mantarlar, sitoplazmalarında zarla çevrili bir çekirdeğe sahip olan çok hücreli ökaryot ve klorofilsiz organizmalardır. Klorofil içermedikleri için kendi besinlerini sentezleyemezler ve dolayısıyla yaşamları için gerekli olan besini hazır olarak sağlayan heterotrof canlılar olarak bilinmektedirler. Boyutları ve biçimleri tek hücreli mayalardan çok hücreli mantarlara kadar değişim göstermektedir. Eşeyli ve eşeysiz üreyebildikleri halde eşeysiz üremeleri daha yaygın olarak görülür. Tomurcuklanma şeklinde ya da sporlarla eşeysiz üreme gerçekleşmektedir. Mantarlar sıklıkla tatlı sularda ve toprakta, nadiren de denizlerde yaşarlar. Karanlık ve nemli yerlerde iyi gelişirler. Organik maddelerin zengin olduğu her yerde bulunmaktadır. Mantarlar maya mantarları, küf mantarları, şapkali mantarlar olarak gruplandırılır [74].

2.6.2. Mayalar

Mayalar mantar ailesinin geniş bir bölümünü oluşturmaktadırlar. Doğada oldukça yaygın olarak bulunan mayaların hücre yapılarını büyük oranda proteinler, polisakkaritler, lipidler ve nükleik asitler oluşturmaktadırlar. Mayaların hücre zarı ise genel olarak protein, lipid ve fosfat yapıdadır. Genellikle maya hücrelerinin %75'ini su, geri kalanını da diğer maddeler oluşturmaktadır. Diğer maddelerin ise yaklaşık yarısını proteinler, geri kalan kısmını da karbonhidratlar, yağlar, aminoasitler, peptidler, vitaminler ve enzimler oluşturmaktadır.

Mayaların üremeleri bölünerek ya da tomurcuklanarak gerçekleşmektedir. Bölünerek çoğalan maya hücreleri, hücre ortasından bölünerek bir ara bölme oluşturur ve buradan hücre ikiye ayrılarak aynı büyüklükte iki yavru hücre oluşturmaktadır. Tomurcuklanarak çoğalan mayalar uygun çevre koşulları buldukları takdirde tomurcuklanma ile bir hücreden bir veya birden fazla çıkıntı meydana gelmekte ve bunlar yeni hücreler halinde gelişmektedirler. Gelişen bu hücreler daha sonra ana hücreden ayrılır. Tomurcuklanarak çoğalan bir maya hücresi yaklaşık 50-55 defa tomurcuklanabilmektedir [75].

Maya hücreleri, hücre boyutları, şekilleri ve renkleri bakımından geniş bir dağılım göstermektedirler. Hücre biçimleri genellikle küresel, elipsoidal, uç kısımları küresel silindirik (limon yapısına benzer) veya oval olabilmektedir. Mayaların hücre boyutları bazı

türlerde farklılık göstermesine karşın, genellikle 5-10 µm uzunluğunda 1-5 µm genişliğindedirler [71, 72].

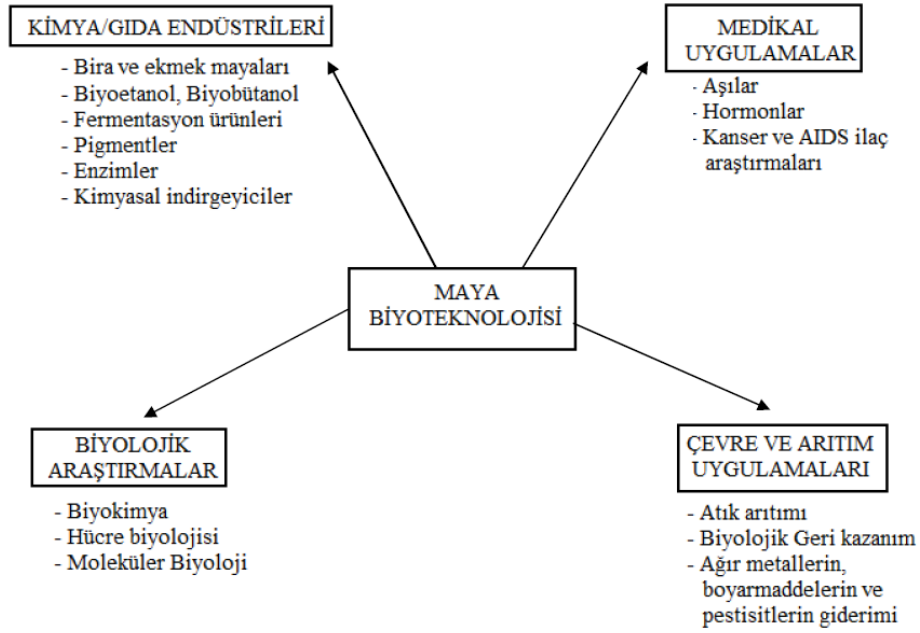
Mayaların gelişebilmeleri ve aktivitelerini sürdürebilmeleri için bazı ortam koşullarına ve bazı besin maddelerine ihtiyaçları vardır. Mayaların üremelerini etkileyen en önemli ortam şartları pH, sıcaklık ve havalandırmadır. Mayalar asidik ortamda gelişebilen mikroorganizmalardır. Mayalar için en uygun üreme pH'ı 4-4,5 dur. Ayrıca mayalar 0-50 °C arasında değişen geniş bir sıcaklık skalasında üreyebilir. Mayadan mayaya fark etmesine rağmen genellikle hepsi en iyi üremeyi 25-27 °C'de gösterir. Ancak düşük ve yüksek sıcaklık maya aktivitesini ve üremesini oldukça yavaşlatır. Mayaların üremesini etkileyen bir diğer etken ise havalandırmadır. Mayalar havalandırılmalı ve havasız ortamda üreyebilirler. Ancak havalandırılmalı ortamda daha hızlı ürerler. Havasız ortamda ise besin maddesini ürüne (etil alkol) dönüştürürler. Maya büyümesine ortam şartları dışında bazı besin maddeleri de doğrudan etki eder. Heterotrof bir mikroorganizma olan mayaların en önemli ve üremesini kısıtlayan ve kontrol eden besin maddesi karbonhidratlardır. Bu karbonhidrat kaynağı glukoz, sakkaroz, fruktoz veya laktoz olabilir. Mayaların üremesine etki eden bir diğer önemli madde ise azottur. Bunun yanında potasyum, fosfor, kalsiyum, magnezyum gibi maddelere de ihtiyaç duyarlar [75].

Mayalar insanlık tarihinin ilk kullanılan mikroorganizmaları olarak bilinmektedir ve yüzyıllarca insanlar tarafından farklı amaçlar doğrultusunda kullanılmaktadır. Eski uygarlıklar tarafından mayaların ilk kullanımının, bira ve şarap üretiminde ve hamurun mayalanmasında olduğu düşünülmektedir. Modern çağda ise mayalar geleneksel gıda endüstrisinde (ekmek mayası üretimi, çeşitli enzimler, pigmentler, gıda asitlendiricilerin elde edilmesi) kullanımlarının yanı sıra, birçok fermentasyon prosesinde (bira, etanol) de kullanılmaktadır. Mayaların gelecekte yenilenebilir enerji kaynaklarında, çevresel biyoteknolojide ve insan sağlığı ile ilişkili pek çok biyolojik gelişmede daha geniş bir uygulama alanı bulacağı tahmin edilmektedir [72].

Mayaların çevresel biyoteknolojide de gün geçtikçe artan bir önemle kullanılacağı düşünülmektedir. Atıksulardan biyosorpsiyon ve biyobirikim yöntemleriyle ağır metal iyonlarının ve boyarmaddelerin giderimi ve geri kazanımı çalışmalarında çeşitli türlerden mayalar başarıyla kullanılmaktadır. Mayaların zorlu ortam koşullarında, örneğin, asidik ve toksik etkiye sahip ağır metal iyonu, boyarmadde içeren ortamlarda üreyebilme

dayanıklılığı göstermesi ve bu tür maddeleri hücre içerisine alabilme özelliğinin bulunması (biyobirikim), mayaların diğer mikroorganizmalara göre üstünlüğünü de göstermektedir [71, 72, 76].

Mayaların biyoteknolojik uygulamaları Şekil 2.7’de ayrıntılı olarak gösterilmiştir [72].



Şekil 2.7. Mayaların biyoteknolojik uygulamaları

Mayalardan elde edilmiş olan bazı endüstriyel ürünler Çizelge 2.7’de gösterilmiştir [73].

Çizelge 2.7. 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*

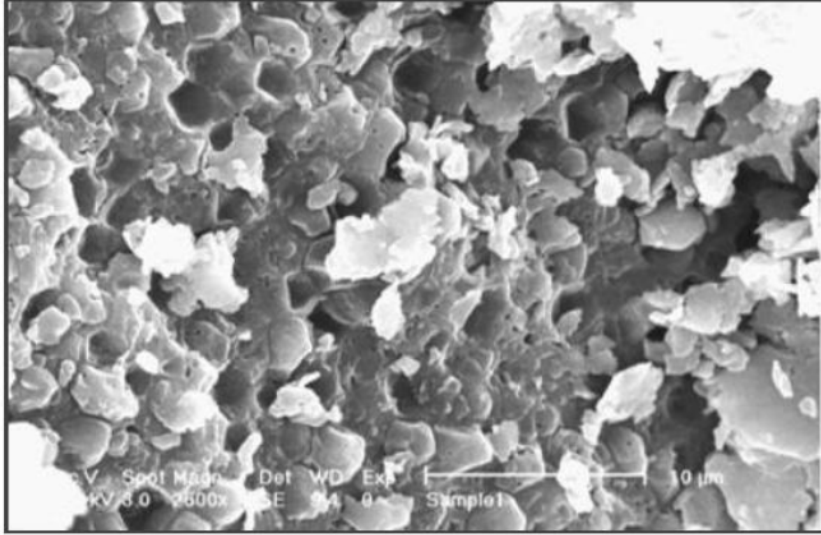
Saccharomyces cerevisiae, eski çağlardan bu yana bira, şarap ve ekmek yapımında kullanılmasından dolayı çok önemli bir maya türü olarak bilinmektedir. Hücreleri yuvarlak veya yumurta biçimli olup, çapları 5-10 µm'dir. Üreme şekilleri tomurcuklanma biçimindedir. Ökaryotik organizmalar arasında üzerinde en fazla çalışılmış olan bu maya türüdür.

S. cerevisiae mayaları, eşeysiz olarak üremektedirler. Eşeysiz üreme, basit bir hücre bölünmesiyle veya ana hücreden, küçük tomurcuk hücrelerinin kopması ile gerçekleşen bir olaydır. Mayalar uygun ortam şartlarında gelişir ve çoğalırlar. Bu ortam koşullarını en başta su olmak üzere karbon ve azot maddeleri, madensel maddeler ve vitaminler oluşturmaktadır. Mayalar, karbonlu gıda maddelerini ortamdaki şeker kaynağından alarak bir molekül glikozdan iki molekül etanol üretirler ve bu esnada da karbondioksit açığa çıkarırlar [77].

S. cerevisiae normal yaşam alanları meyve yüzeyleridir, fakat bilinmekte olan en önemli yeri ekmek ve maya endüstrisidir. Endüstride ekmeği kabartmak ve alkollü içkileri

fermente etmek için kullanılan mayalar, bira mayası olarak bilinmekte ve toplu olarak bulunmaktadır. Ayrıca vitamin ve hayvansal yem olarak geri dönüşümlü bir şekilde de kullanılabilirler [78].

S. cerevisiae mayası Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüsü Şekil 2.8’de verilmiştir [77].



Şekil 2.8. *S. cerevisiae* mayası taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü

2.6.4. Mikroorganizmaların yaşam evreleri

Mikroorganizmalar, sabit pH, sıcaklık ve basınç gibi koşullar altında ortamda bulunan besin maddelerini alarak hücresel bileşiklere dönüştürürler ve bölünerek çoğalırlar. Mikroorganizmaların çoğalması ya sayısal artış ya da kütesel artış şeklinde gerçekleşmektedir [79].

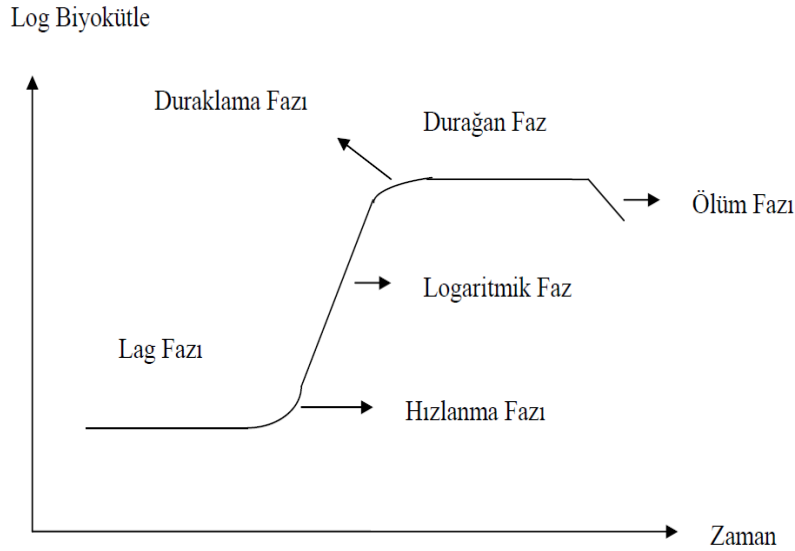
Genel olarak üreme hızı; $d_x / d_t = \mu x$ olarak tanımlanmaktadır.

μ =Spesifik Üreme Hızı

x = Mikroorganizma Derişimi

d_x / d_t = Üreme Hızı

Mikroorganizmaların yaşam evreleri altı evreden oluşmaktadır. Bunlar sırasıyla gecikme, hızlanma, logaritmik, duraklama, durağan ve ölüm evreleridir. Bu evreler Şekil 2.9'da gösterilmektedir [80].



Şekil 2.9. Mikroorganizmaların yaşam evreleri

Gecikme (Lag) fazı

Bir besin ortamına ekilen mikroorganizma yeni ortama uyum sağlayıp çoğalmaya başlayıncaya kadar belirli bir sürenin geçmesi gerekmektedir. Bu sürede mikroorganizma sayısında hemen hemen hiçbir artış görülmez. İşte bu süre mikroorganizma için gelişme ya da 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. Ekonomik açıdan mikrobiyal teknolojide bu sürenin kısaltılması büyük bir 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; $\mu=0$; $d_x / d_t = 0$ 'dır [68, 71].

Hızlanma fazı

Gelişme fazından sonra canlı mikroorganizma sayısında yavaş yavaş artış başlamaktadır. Logaritmik fazdan bir önceki bu safhaya “hızlanma fazı” denilmektedir.

Logaritmik faz

Hızlanma safhasında artmaya başlamış olan mikroorganizma sayısı ya da derişimi belirli bir seviyeye ulaşınca logaritmik evreye ulaşılır. Bu evreye eksponansiyel faz da denilmektedir. Bu evrede mikroorganizmaların canlı, genç ve dinç olduğu kabul edilir.

Logaritmik evrede, mikroorganizmalar eksponansiyel olarak arttığı için kesikli kültürleme yönteminde ortamdaki besinler gittikçe 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 d_x / d_t , mikroorganizma derişimi x ile orantılıdır. Buna göre logaritmik üreme hızı: $d_x / d_t = \mu x$ bağıntısı ile gösterilmekte olup, birinci dereceden bir reaksiyon eşitliği oluşturur. Bu eşitlikten $\mu=1/x (d_x/d_t)$, spesifik üreme hızı olup üstteki eşitlikte görüldüğü gibi, birim derişimdeki biyokütle fraksiyonel artış hızını verir. Birim (saat^{-1}) dir. Bu eşitliğin; $t = 0$ için $x = x_0$ ve $t = t$ için $x = x$ sınır 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 biyokütlerde artış görölmektedir ve dolayısıyla ürün miktarında da artış olur [68].

Duraklama fazı

Logaritmik fazda hızlı bir şekilde artış gösteren mikroorganizmaların yavaş yavaş yaşlanma ve ölüm olaylarının belirginleşmeye başlaması nedeniyle, çoğalma yavaşlar ve üreme hızında azalma gözlenir. Bu sebepten bu evre duraklama fazı olarak adlandırılır [71].

Sabit faz

Duraklama fazının ardından kesikli kültürleme işleminde sabit faz gözlenmektedir. Kesikli kültürde besin maddelerindeki azalma, inhibisyon etkisi olan ürünlerin artışı gibi nedenlerle, mikroorganizmaların bazıları üremeye devam ederken, bazıları ölür bazıları da üremeden yaşamlarını sürdürmektedir. Bu üç olay birbirini öylesine dengelemektedir ki, mikroorganizma miktarında zamana göre net bir artış veya azalma görölmemektedir. Sabit fazda, toplam hücre kütlesi sabit kalmakla birlikte canlı ve aktif hücre derişimi düşer. Dış ortamda da yeteri kadar besin maddesi kalmadığından organizmalar hücre içi kaynakları tüketirler. Bu dönemi geciktirebilmek için toksik maddeler ortamdan uzaklaştırılmalıdır [15, 68, 81].

$$d_x / d_t = 0$$

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

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

Ölüm fazı

Mikrobiyal kinetiğin son aşamasına gelindiğinde, mikroorganizmaların ölüm hızları arttığı için zamanla derişimlerinde azalma gözlenmektedir. Ölme hızı üreme hızına oranla oldukça fazladır ve dolayısıyla bu evreye ölüm fazı denilmektedir. Bu fazda mikroorganizmaların ortama salgıladıkları enzimlerden dolayı hücre zarlarında hidroliz ve parçalanma olayları belirginleşir. Eğer ölüm fazı başlamadan önce, hücreler taze besin ortamına aktarılırsa yeniden büyüyebilirler [15].

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 [68].

2.7. Deney Sisteminin Matematiksel Tanımlaması

Bu tez kapsamında bulunan çalışmalar kesikli sistemde gerçekleştirilmiştir. Sabit sıcaklık altında ve belirli bir karıştırma hızında çalışan, giriş ve çıkışı olmayan kapalı kesikli bir sistemde adsorpsiyon / biyosorpsiyon dengesi ve kinetiği incelenmiştir. Bu sistemde elde edilmiş olan veriler aşağıda ifade edilen eşitliklerle değerlendirilmiş ve verim, kapasite vb. değerler elde edilmiştir.

Biyosorbent kapasitesini değerlendirmek için en işe yarar yöntem, adsorpsiyon izotermi geliştirmektir. Adsorplayıcı ve adsorplanan yanında sıcaklık da sabit tutulduğunda gaz tarafından adsorpsiyon yalnızca basınca, çözeltiden adsorpsiyon ise yalnızca derişime bağlıdır. Böylece, adsorplanan madde miktarının basınçla ya da derişimle değişimini veren bağıntılara veyahut daha genel ifade edilecek olursak da adsorbent ile adsorplanan madde arasındaki ilişkiyi gösteren ampirik ifadelere adsorpsiyon izotermi denilmektedir. Adsorpsiyon izoterminde; adsorban madde tarafından tutulan maddenin miktarı, tutulan maddenin derişiminin karmaşık bir fonksiyonudur. Adsorpsiyon izotermi, belirli bir

miktardaki adsorbent ile farklı derişimlerde adsorplanan maddeyi içermekte olan çözeltileri dengeye ulaştırarak elde edilir. Adsorpsiyon izotermi; yüzey özelliklerini, sorbentin benzerliklerini ve değişik iyonlar için biyokütle biyosorptif kapasitesini karşılaştıran belirli sabitlerle karakterize edilirler [82, 83].

Adsorpsiyon izotermi genellikle su ve atıksularda bulunan kirleticilerin, adsorpsiyon davranışlarını tanımlamak amacıyla kullanılırlar. Bu izoterm, sabit bir sıcaklıkta adsorbentin birim ağırlığında adsorplanan madde miktarı ile su ve atıksuda kalmış olan madde miktarı arasındaki ilişkiyi gösteren eğrilerdir. Ayrıca adsorpsiyon izotermi; adsorbentin verilen atıksuyun arıtımında kullanımının ekonomik olup olmayacağını, adsorbentin adsorbe edebileceği maksimum kirletici miktarını ve adsorplayıcı içindeki adsorbentin ömrünü tahmin etmek için kullanılırlar.

Bir adsorpsiyonun hangi izotermle daha iyi uygunluk gösterdiğini saptamak için deneysel verilerin tüm izoterm denklemlerine uygulanması gerekmektedir. Bu verilerin doğrusal bir grafik oluşturması izoterm çeşidi hakkında bilgi vermektedir ve R^2 'si 1'e en yakın olan izoterm o adsorpsiyon için en uygun olanıdır. Ama bir adsorpsiyon işleminde bir veya daha fazla izotermde de uygun olabilir [83].

2.7.1. Langmuir izotermi

Yüzey kimyası alanındaki çalışmalarından ötürü 1932 yılında Nobel alan Amerikalı bilim adamı Irving Langmuir tarafından 1916 yılında kimyasal adsorpsiyon için çok basit bir izoterm eşitliği çıkarılmıştır. Tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon ve çözeltiden adsorpsiyon için geçerli olan bu eşitliğe Langmuir eşitliği denir. Homojen tek tabakalı adsorpsiyonu açıklamak için Langmuir izotermi ideal olmaktadır [84].

Langmuir izotermi, yaygın olarak adsorbe edilen moleküller arasındaki etkileşimin ihmal edildiği tamamen homojen yüzeylerdeki adsorpsiyon için uygulanan bir modeldir. Bu model, yüzeydeki adsorpsiyon enerjilerinin eşit olduğunu ve maksimum adsorpsiyonun tek tabaka seviyesindeki doygunluğa bağlı olduğunu varsaymaktadır [85].

Langmuir izoterm modeli bazı kabullerden yola çıkmaktadır. Bunlar aşağıda sıralanmıştır.

- Adsorpsiyon enerjisi sabittir ve biyokütle üzerinde tutulan maddenin moleküllerinin yer değiştirmediyi kabul eder. Ayrıca biyokütleyi tek tabaka olarak düşünür ve bunun doygunluğa ulaşmasıyla maksimum biyosorpsiyonun olacağını kabul eder.
- Adsorbentin yüzeyinde alıcı noktaların var olduğunu ve bu noktaların enerji bakımından benzer özellikte olduğunu böylece adsorpsiyon enerjisinin sabit olduğunu kabul eder. Ayrıca biyokütleyi üzerinde tutmakta olan maddenin moleküllerinin yer değiştirmediyi kabul eder.
- Adsorbe edilen moleküller içinde sonradan ortaya çıkabilecek herhangi bir etkileşim olmadığını varsayarak, biyokütleyi tek tabaka olarak düşünüp bunun doygunluğa ermesi ile de 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 (mg/L),

q_s : Yüzeyde tam bir tek tabaka oluşturmak için biyosorplayıcının birim ağırlığında biyosorplanan maksimum madde miktarını (mg/g),

b : Adsorpsiyon denge sabitini ifade etmektedir.

Eğrinin y eksenini kesim noktasından Langmuir sabiti b , q_s ise eğimden hesaplanabilir [86].

2.7.2. Freundlich izotermi

Heterojen sistemleri ve geri dönüşümlü adsorpsiyonu açıklamak amacıyla Freundlich izotermi kullanılır. Langmuir izoterminin türetilmesinde düşünülen, ideal olarak temiz ve

homojen olmayan katı yüzeylerindeki adsorpsiyonlar için eşitlik, Alman fizikokimyacı Herbert Max Finlay Freundlich (1880–1941) tarafından verilmiştir [60].

En genel kullanım gören izotermlerden birisi Freundlich izotermidir. Freundlich'e göre bir adsorbantın yüzeyi üzerinde bulunan adsorblama alanları heterojendir yani farklı türdeki adsorblama alanlarından teşkil edilmiştir. Freundlich'in, çözeltilerin adsorblanmasını açıklamak amacıyla türetmiş olduğu eşitlik, bir çok adsorpsiyon verisini tanımlayan ampirik bir eşitliktir ve genel olarak sıvı çözeltilerden adsorpsiyon için kullanılmakla birlikte ayrıca gazların adsorpsiyonu için de kullanıldığı bilinmektedir [87, 88].

Freundlich modeli, Langmuir modelindeki enerji ile ilişkili terim olan K_f ' in, yüzey örtüsü q 'nun bir fonksiyonu olarak değiştiği heterojen yüzey enerjileri için özel bir durumu ifade etmektedir. Freundlich izotermi, adsorpsiyon ısısının yüzey örtüsü ile logaritmik olarak azaldığını kabul etmektedir.

Freundlich modeli Eş 2.3 ile ifade edilir.

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

Freundlich izoterm modeli denkleminde eşitliğin her iki tarafının da logaritmasını alıp doğrusal hale getirirsek;

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

Şeklindeki gibi ifade elde edilir.

Bu eşitlikte;

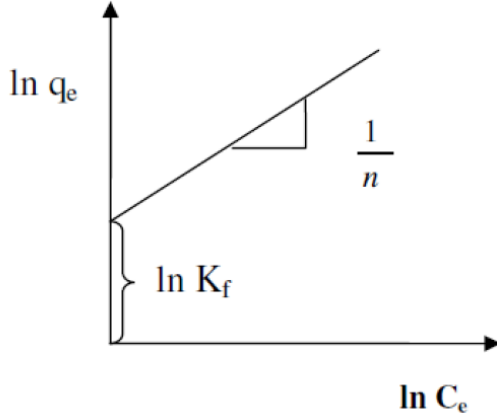
C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan madde derişimi (mg/L),

q_e : Birim adsorbent üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g),

K_f : Adsorpsiyon kapasitesi,

n : Adsorpsiyon şiddetinin ölçüsünü ifade etmektedir [88].

Eşitlikteki lineer regresyon analizi doğrultusunda $\ln q_e$ değerlerine karşılık $\ln C_e$ değerleri ile bir grafik oluşturulur. Oluşturulan bu grafikteki doğrunun eğimi $1/n$ değerini, doğrunun y eksenini kesim noktası ise $\ln K_f$ değerlerini vermektedir. n değeri, 1'den büyük olduğu takdirde ($n > 1$) biyosorpsiyonun elverişli olduğunu gösteren heterojenite faktörüdür. $1/n$ değeri 0-1 aralığında yer almaktadır ve $1/n$ değeri sıfıra ne kadar yakınsa yüzeyin o kadar heterojen olduğu anlaşılmaktadır [74].



Şekil 2.10. Freundlich izoterminin grafiksel görünümü [89]

2.7.3. Temkin izotermi

Adsorpsiyon izotermelerinden bir diğeri de Temkin izoterm modelidir. Bu model, adsorbe olan maddeler (adsorbatlar) arasındaki etkileşimin etkisi üzerinedir. Bu etkileşim sebebiyle her katmanın adsorpsiyon ısısının kapsama bölgesiyle (yayın/yayılm alanı) doğrusal olarak azaldığını önermektedir. Temkin izotermi, Freundlich izoterminde belirtildiği gibi logaritmik düşüşense, adsorpsiyon ısısındaki düşüşün doğrusal olduğunu kabul etmektedir. Sorbate/sorbent etkileşimi sebebiyle, katmandaki tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısı dikkate alınarak geliştirilmiş olup, adsorbatların etkileşimlerinin etkilediği alandan dolayı doğrusal olarak azalmaktadır [90].

Temkin izoterm modeli Eş 3.3 ile ifade edilir.

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

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 : İdeal gaz sabiti (8,315 J/mol.K)

b_T : Temkin izotermi sabitini ifade etmektedir.

Bu eşitlik doğrultusunda q_e değerlerine karşılık $\ln C_e$ değerleri ile bir grafik oluşturulmuştur. Oluşturulan bu grafikte doğrunun eğimi B değerini verirken ve doğrunun y eksenini kesim noktası ise $B \ln A_T$ değerlerini vermektedir [88].

2.7.4. Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyonun proses etkinliğini ve mekanizmasını değerlendirmek açısından kinetik çalışmalar önem taşımaktadır. Kimyasal reaksiyonların oluşumunun ne derece hızlı gerçekleştiğini ve reaksiyon hızını etkileyen faktörlerin durumunu kinetik açıklamaktadır. Kimyasal reaksiyon ve kütle aktarımı gibi potansiyel hız kontrol basamaklarını ve biyosorpsiyon mekanizmasını araştırmak amacıyla, çeşitli kinetik modeller kullanılmaktadır. Kesikli karıştırmalı bir sistemde biyosorbent, serbest tanecik süspansiyonu olarak kullanıldığı zaman, adsorbent yüzeyindeki tüm bağlama merkezleri adsorplanacak bileşenlerin tutulması için kolay kullanılabilir hale gelir. Bundan dolayı bu tür sistemlerin mühendislik analizlerinde, dış film difüzyonunun biyosorpsiyon hızına etkisi -çok düşük olduğu varsayılarak- ihmal edilir [91, 92].

Kinetik modeller üç başlık altında toplanabilir.

- a. Birinci derecemsî (pseudo – first order) kinetik modeli
- b. İkinci derecemsî (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 derecemi kinetik modeli

Birinci dereceden kinetik modeli, sıvı çözeltiden katı adsorpsiyonu için en yaygın kullanılan eşitliklerden biridir. Bu model, adsorblanan derişimin zamanla değişimi için kullanılmıştır. Eşitlik 2.8 ile gösterilmiştir.

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

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 derecemi sorpsiyon için denge hız sabiti (1/dk)'dir.

İkinci derecemi kinetik modeli

Adsorpsiyon denge kapasitesine dayanan ikinci dereceden kinetik modeli, aşağıdaki eşitlik (2.10) ile ifade edilir.

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

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.

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

Partikül içi difüzyon modeli

$$q_t = k_i t^{0.5} \quad (2.13)$$

Burada; q_t , t anında adsorplanan boya iyonu miktarı (mg/g) ve k_i partikül içi difüzyon hız sabiti (mg/g.dk^{0.5})'dir.

Başlangıç sorpsiyon hızı;

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

eşitliği ile hesaplanabilir [93].

2.8. İmmobilizasyon

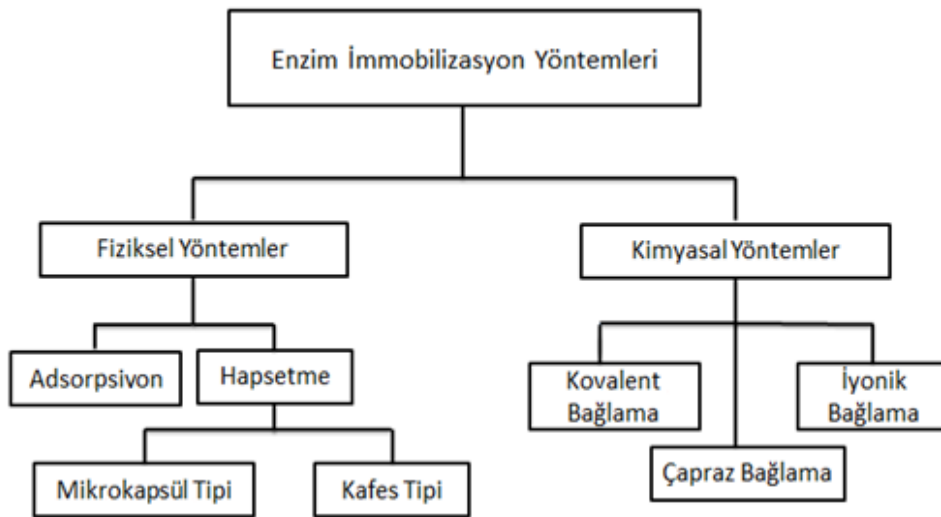
İmmobilizasyon'un kelime anlamı tutuklanmış, hareketi sınırlandırılmış, çözünmez hale getirilmiş demektir. İmmobilizasyon, enzimlerin ya da mikroorganizmaların fiziksel ve/veya kimyasal yöntemlerle katalitik aktifliğini koruyarak, tekrar ve sürekli kullanımını sağlamak amacıyla organik veya inorganik taşıyıcılara tutturulması olarak açıklanmaktadır [94].

2.8.1. Enzim immobilizasyonu

Biyoteknolojinin en önemli uygulama alanlarından birisi de enzimlerin immobilizasyonudur. Enzimler düşük sıcaklıkta yüksek katalitik etkinlikleri ve biyobozunur özellikte olmalarından ötürü, immobilizasyon oldukça avantajlı bir yöntem olarak bilinmektedir. Reaksiyon ortamından kolayca ayrılması ve tekrar tekrar kullanımı sayesinde, immobilize enzimin kullanımı üretim maliyetlerin daha düşük olmasına yardımcı olmaktadır [95].

Enzimlerin serbest olarak kullanılıyor olması, reaksiyon ortamından enzimin istenilen anda alınamamasına ve dolayısıyla uygulamaların kontrolünün de oldukça zor olmasına sebep olmaktadır. Buna ek olarak, reaksiyonu istenilen anda durdurmak için ortama eklenen inhibitör, enzim tarafından kirlenilen ortama yeni bir kirlilik katmaktadır. Kirliliğin artması maliyeti artırmaktadır ve tekrar kullanmak için enzimi ortamdan almak da imkansız olmaktadır. Bu sebeplerden ötürü enzimlerin bir taşıyıcıya bağlanıp ya da bir matrikse hapsedilip kullanılması son yıllarda özellikle endüstriyel açıdan oldukça önem kazanmış ve bu yöntemin teknolojik uygulamalarına önem verilmiştir [96].

Enzimlerin immobilizasyon yöntemleri farklı şekillerde sınıflandırılmalarına rağmen fiziksel ve kimyasal yöntemler olmak üzere iki ana başlık altında toplanabilir. Şekil 2.11’de detaylıca gösterilmiştir [97].



Şekil 2.11. Enzim immobilizasyon yöntemleri

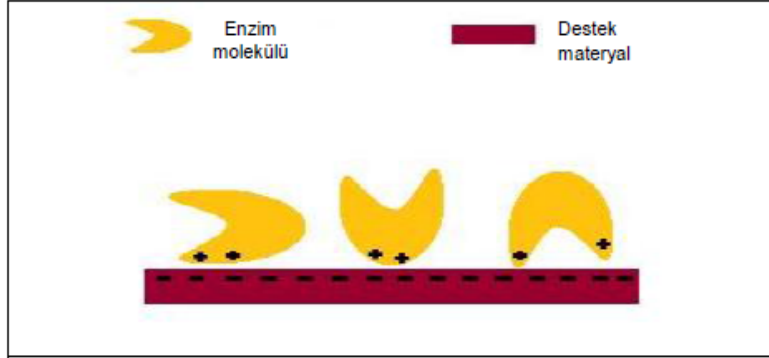
Fiziksel yöntemler

Fiziksel immobilizasyon yöntemleri, enzimin bir destek materyal üzerinde veya polimerik bir matriks içerisinde kovalent bağ oluşmadan tutuklanması esasına dayanmaktadır.

Adsorpsiyon

Adsorpsiyon yöntemi, enzim immobilizasyonunda kullanılmakta olan en eski ve basit yöntemlerden biridir. Bu yöntemde enzimler, destek materyale (adsorplayıcıya) Van der

Waals kuvvetleri ve hidrojen bağı etkileşimleri gibi elektrostatik etkileşimler sonucunda immobilize olurlar. Şekil 2.12’de şematik olarak gösterilmiştir [98].



Şekil 2.12 Adsorpsiyon yöntemi ile enzim immobilizasyonu

Adsorpsiyonla enzim immobilizasyonu, enzim çözeltisi ile adsorplayıcı katının uygun şartlar altında karıştırılması ve adsorpsiyon sonrasında, tutuklanmayan enzimin yıkanarak uzaklaştırılması ile gerçekleşmektedir. Adsorplanan enzim miktarı, ortamın pH değerine, sıcaklığına, iyonik şiddetine, enzim derişimine, adsorplayıcının miktarına bağlıdır. Bu yöntemin tersinir oluşu, enzimin ve adsorplayıcının geri kazanılabilmesine olanak sağlamaktadır. Bu yöntemle yapılan enzim immobilizasyonunda, farklı fiziksel şekillerde olabilen ve çeşitli yüklü gruplara sahip adsorplayıcılar kullanılabilir. En çok kullanılanlardan bazılarının, anyon ve katyon değiştiricili reçineler, aktif karbon, silika jel, alumina ve killeri olduğu bilinmektedir [98, 99, 100].

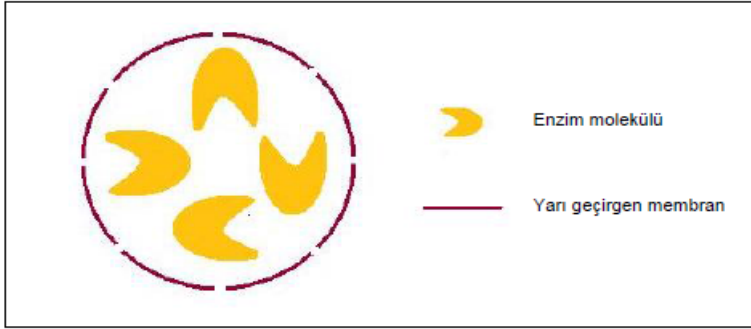
Hapsetme

Hapsetme yöntemiyle immobilizasyon, enzimin kafes görevi gören polimer matris ya da membran içerisinde hapsedilmesine dayanmaktadır.

Mikrokapsül içerisine hapsetme ile enzim immobilizasyonunda enzim yarı geçirgen polimer membran içerisinde hapsedilir. Bu immobilizasyon metodunun avantajları enzim ve substrata geniş yüzey alanı sağlaması ve sadece tekli enzimler için değil, farklı tipte enzimlerin de aynı prosedürle immobilize edilebilmesidir. Metodun dezavantajları ise yüksek molekül ağırlıklı substratlara uygulanamıyor oluşu, enzimin bazı durumlarda

inaktive olması, enzimin membran duvarına yapışması ve mikrokapsüllerden enzimin damlaması sayılmaktadır [97].

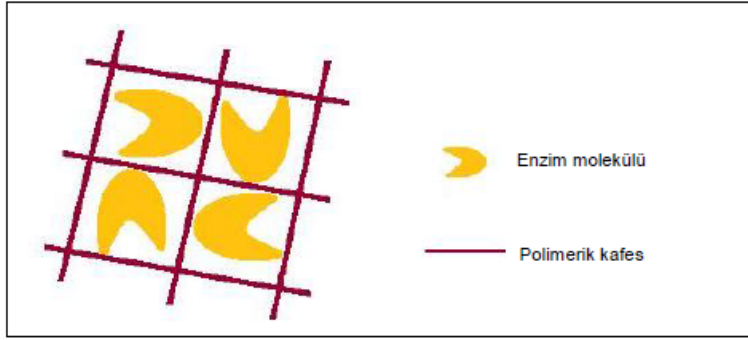
Şekil 2.13’de şematik olarak gösterilmiştir [98].



Şekil 2.13. Mikrokapsül içerisinde hapsetme ile enzim immobilizasyonu

Kafes tipi hapsetme ile enzim immobilizasyonu yöntemi, çapraz bağlı polimerlerin boşlukları içinde enzimin tutulması esasına dayanmaktadır. Bu yöntemde enzim içeren monomer ya da polimer çözeltilerine uygun bir kimyasal başlatıcı UV ışınları uygulayarak yüksek oranda çapraz bağlı bir polimer ağı oluşturulur. Enzim molekülleri fiziksel olarak polimer kafes içerisinde tutulur ve jel matriksin dışına çıkmaz, ancak substrat ve ürün sürekli kafes içine giriş-çıkış yapabilmektedir. Enzim herhangi bir kimyasal değişime uğramaz. Bunlara ek olarak, bu yöntemle farklı fiziksel formlarda suda çözünmeyen enzim türevleri hazırlanabilir. Jelatinimsi bir yapıya sahip enzim türevleri, immobilize bir enzimin hem düzenli hem de düzensiz yüzeyler üzerinde kolayca depolanmasını sağlar [97].

Şekil 2.14’de şematik olarak gösterilmiştir [98].



Şekil 2.14. Kafes tipi hapsetme ile enzim immobilizasyonu

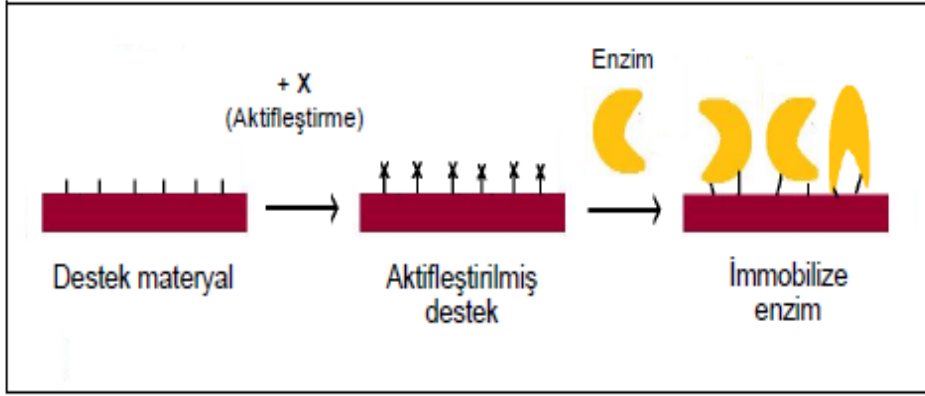
Kimyasal yöntemler

Kimyasal immobilizasyon yöntemleri, enzim ile destek materyal arasında kovalent bağ oluşumuna veya birden fazla enzim molekülünün çapraz bağlayıcı moleküllerle birbirlerine bağlanması esasına dayanmaktadır. Bu yöntemlerin çoğunlukla tersinmez olması dolayısı ile serbest enzimin geri kazanılması pek mümkün olamamaktadır. Kimyasal yöntemlerle immobilize edilmiş olan enzimlerin, çok kararlı olma ve ortam koşullarına karşı dayanıklılık gösterme gibi bazı üstün özellikleri vardır. İmmobilizasyon veriminin sınırlı olması, destek materyalin ve yöntemin maliyetli oluşu ve enzimin desteğe bağlanma tepkimesinin özel şartlar gerektirmesi ile yöntemin bazı dezavantajlarından söz edilebilir [98, 101].

Kovalent bağlanma

Kovalent bağlanma ile enzim immobilizasyonu, enzimin aminoasit kalıntılarındaki reaktif gruplar ile destek materyaldeki reaktif grupların tepkimesi neticesinde gerçekleşir. Enzimin destek materyale kovalent bağlanması için, seçilen destek materyalin, enzimle tepkime verebilecek reaktif gruplara sahip olması gerekmektedir. Eğer destek materyalde enzimin bağlanabileceği reaktif gruplar bulunmuyor ise, destek materyaldeki mevcut fonksiyonel gruplar (amin, karboksil, hidroksil, epoksi gibi), glutaraldehit, karbodiimit, siyanürik klorür gibi uygun aktifleştirici maddelerle aktifleştirilir. Daha sonra enzim, aktifleştirilmiş bu destek materyale kovalent bağ ile bağlanır [99, 102].

Destek materyalin aktifleştirilmesi ve enzimin kovalent bağlanma ile immobilizasyonu Şekil 2.15’de şematik olarak gösterilmiştir [98].



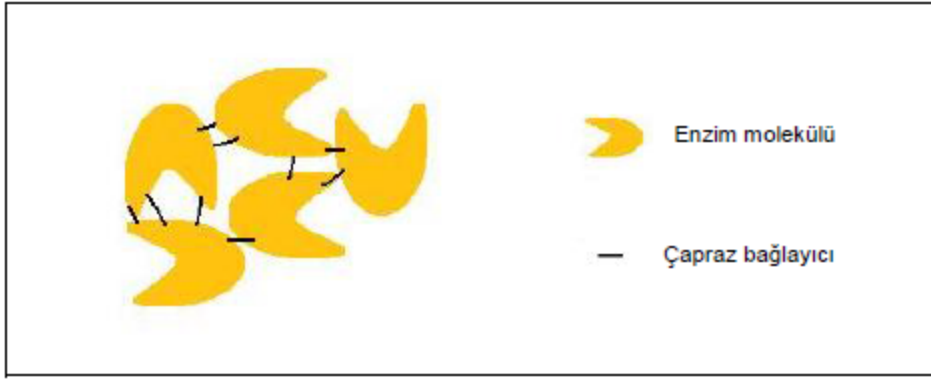
Şekil 2.15. Kovalent bağlanma ile enzim immobilizasyonu

Kovalent bağlanma ile enzim immobilizasyonun'un en önemli avantajı, bağların çok kuvvetli olması dolayısıyla her türlü ortamda kullanılabilmesidir. Enzim destek materyali üzerinde yer aldığı için substrat ile kolay temas eder. Bu yöntemin dezavantajı ise destek materyali ile enzim arasındaki sıkı etkileşim neticesinde enzimin doğal konformasyonu bozunabilir [97].

Çapraz bağlanma

Çapraz bağlanma ile enzim immobilizasyonu, destek materyal kullanılmadan, enzim moleküllerinin büyük ve üç boyutlu karmaşık bir yapı halinde bir araya getirilmesi ile gerçekleştirilmektedir. Bu amaç doğrultusunda, glutaraldehit ve tolue diizosiyanat gibi bi-ya da multi- fonksiyonel moleküller kullanılır. Bu moleküller, enzim moleküllerini birbirine bağlayarak, çapraz bağlı ve suda çözünmeyen enzim kompleksleri oluşturmaktadırlar [101].

Şekil 2.16'da şematik olarak gösterilmiştir [98].



Şekil 2.16. Çapraz bağlanma ile enzim immobilizasyonu

İyonik bağlanma

İyonik bağlanma ile enzim immobilizasyonu, enzimin iyon değiştirici ajanlar bulunduran ve suda çözünmeyen bir taşıyıcıya iyonik olarak bağlanması ile gerçekleşmektedir. Genellikle taşıyıcı olarak iyon değiştirici merkezlere sahip olan polissakaritler ve sentetik polimerler kullanılmaktadır. Enzim taşıyıcıya kolaylıkla bağlanır. İyonik bağlanma yöntemindeki immobilizasyon koşulları kovalent bağlanmaya göre daha ılımlıdır ve bundan dolayı enzimin konformasyonel yapısında ve aktif bölgelerinde çok az değişiklik gözlenir. Böylece immobilize olmuş enzimin aktivitesi çoğu zaman yüksektir [101].

2.8.2. Mikroorganizma immobilizasyonu

Mikroorganizmaların katı bir destek içine hapsedilmesi veya katı yüzeyin üzerine tutturulmasına mikroorganizma immobilizasyonu denilir ve çözeltide serbest halde hareket eden mikroorganizmaların suda çözünmeyen reaktif polimerik destek materyaller kullanılarak hareketlerinin sınırlandırılması olarak tanımlanır [103, 104].

Enzim immobilizasyonu için kullanılmakta olan yöntemler canlı ve cansız hücrelerin immobilizasyonları için de kullanılabilmektedirler. Ancak enzim immobilizasyonunda kullanılmakta olan yöntemlerin hemen hepsi hücreler için kullanılmamaktadırlar [104].

Mikroorganizma immobilizasyonunda üç etkin kısım bulunmaktadır. Bunlar, mikroorganizma, katı veya jel destek ve immobilize mikroorganizmanın etrafını saran çözeltidir. Bu çözeltinin kimyası ana çözeltiden farklıdır ve mikro çevre olarak

adlandırılmaktadır. İmmobilize mikroorganizmalar kompleks yapıda olmasına karşın kolaylık sağlanması açısından küresel veya ince bir film olarak kabul edilmektedir. Mikroorganizma immobilizasyonunda, yüzeye immobilizasyon, gözenekli matris içinde hapsetme, engel arkasında tutma olarak genellikle bu üç yöntem kullanılmaktadır.

Yüzeye immobilizasyon

Yüzeye immobilizasyon metodunda, mikroorganizma yüzeye bağ yapmadan immobilize olmaktadır. İmmobilize olan mikroorganizma tek tabaka halindedir ve tabaka kalınlığı yaklaşık olarak 1 mm'dir. Mikroorganizma immobilizasyonu doğada yaygın olarak görülmektedir ve bu duruma verilebilecek en basit örnek diş plakasındaki mikroorganizmalar olmaktadır.

Mikroorganizmaların yüzeye immobilizasyon yönteminin uygulanması çok kolaydır ve çok sık kullanılmaktadır. Bu yöntemde mikroorganizmaların dayanıklılığı, mikroorganizmanın ve destek maddesinin türüne bağlı olmaktadır. Sistemde mikroorganizma ile çözelti arasında hiçbir engel tabakası yoktur fakat destek üzerinde oluşan biyofilm tabakasının kalınlığını kontrol etmek oldukça güçtür.

Destek yüzeyine mikroorganizma immobilizasyonu yöntemi sanayide özellikle atık suların arıtılması amacıyla oldukça sık kullanılmaktadır. Genellikle karakterizasyonu yapılmamış mikroorganizmalar, kum ya da taş yüzeylerinde biyofilmler oluşturmaktadırlar.

Mikroorganizmanın yüzeye immobilize olması Şekil 2.17'de gösterilmiştir.



Şekil.2.17. Mikroorganizmanın yüzeye immobilizasyonu

Gözenekli matris içinde hapsedilme

Gözenekli matris içinde mikroorganizmaların iki şekilde hapsedilme yöntemi vardır.

Birinci yöntemde, mikroorganizmalar önceden yapılmış olan gözenekli bir matriks içine difüzelir. Mikroorganizmalar büyümeye başladığında, ortamdaki diğer mikroorganizmalar ve matriks tarafından hareketleri engellenmiş olur. Böylece, mikroorganizmalar matriks içine hapsedilmiş olur ve matriks immobilize olmuş mikroorganizmaları dış etkilerden korur. Mikroorganizmaların hapsedilmesi için birçok matriks kullanılmaktadır. Bunlardan en çok bilinen matriks türleri gözenekli cam, briketler, volkanik kayalar ve çeşitli seramiklerdir.

İkinci yöntemde ise, gözenekli matriks mikroorganizmaların bulunduğu ortamda hazırlanırken mikroorganizmaları çevrelemesi sağlanır. En yaygın olarak kullanılan yöntem mikroorganizma etrafında polimerik madde sentezlenerek mikroorganizmanın hapsedilmesi yöntemidir. Ayrıca, mikroorganizmaların jel içinde hapsedilmesi yöntemi de kullanılmaktadır.

Gözenekli matriks içinde mikroorganizma hapsedilmesi Şekil 2.18’de gösterilmiştir.

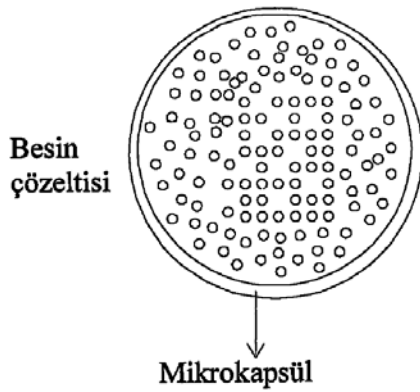


Şekil 2.18. Gözenekli matriks içinde mikroorganizma hapsedilmesi

Engel arkasında tutma

Engel arkasında tutma yönteminde, hazırlanmış engeller ya da mikroorganizmanın bulunduğu ortamda hazırlanmış engeller yanında birbirleriyle karışmayan ve aralarında sıvı – sıvı temas yüzeyi oluşturan sıvılar da kullanılabilir. Son yıllarda yapılan çalışmalarda, yarı geçirgen membranlar engel olarak kullanılmak üzere mikroorganizma immobilizasyonu yapılmıştır.

Engel arkasında mikroorganizma tutulması Şekil 2.19’da gösterilmiştir.



Şekil 2.19. Engel arkasında mikroorganizma tutuklanması [103]

İmmobilizasyon uygulamaları hücresel organellere, mikrobiyal hücrelere, bitki hücrelerine ve hayvan hücrelerine v.b. uygulanabilir. İmmobilize mikroorganizmaların serbest mikroorganizmalara göre en büyük avantajı daha uzun süreli bir işleve sahip olmalarıdır.

Ayrıca diğer avantajları aşağı da sıralanmıştır.

- Tepkime sonunda süzme, santrifüjleme vb. yöntemlerle ortamdan kolayca uzaklaştırılabilirler ve ayrıca ürünlerin enzim tarafından kirletilmesi gibi bir problem yaratmazlar.
- Çevre şartlarına (pH, sıcaklık, nem vb.) karşı daha dayanıklı olurlar.
- Birden fazla ve uzun bir süre kullanılabilirler.
- Sürekli işlemlere uygulanabilirler.
- Doğal mikroorganizmalara göre daha kararlı bir yapıya sahip olurlar.
- Ürün oluşumu kontrol altına alınabilir.
- Birbirini izleyen çok adımlı tepkimeler için uygundur.
- Bazı durumlarda serbest halde bulunan mikroorganizmalardan daha yüksek bir aktive gösterebilirler [104].

2.8.3. İmmobilizasyonda kullanılan destek katıları

Ligandların ya da metal komplekslerinin kovalent olarak bağlanmış olduğu, çözünmeyen ve genel olarak katı olan materyallere (matriks) destek katısı denilmektedir. Bu zamana kadar karides kabuğu (kitin), bitki polenleri, deniz kumu, volkanik topraklar ve işlem görmüş deniz yosunu gibi çeşitli alanlardan yüzlerce madde destek katısı olarak tanımlanmış ve kullanılmıştır [105].

Mikroorganizmaların immobilizasyonunda genellikle aljinat, çitosan, amberlit reçineleri (XAD), lületaşı ve silika jel gibi doğal ve sentetik sorbentler kullanılır [106].

İmmobilizasyonda kullanılan taşıyıcı membran, suda çözünmeyen katı ya da polimer olabilmektedir. Bu amaçla kullanılan taşıyıcılarda yani destek materyallerinde bir takım özellikler aranmaktadır. Bu özellikler aşağıda sıralanmıştır.

- Hidrofilik karakterde olmalı,
- Suda çözünmemeli,
- Gözenekli (poröz) yapı,
- Mekanik stabilite ve uygun parçacık formu,

- Kimyasal ya da termal kararlılık,
- Kovalent bağlamada kullanılacak taşıyıcılar yumuşak koşullarda tepkime verebilen gruplar taşınmalı,
- Mikroorganizmalara karşı dirençlilik, ucuzluk, zehirsizlik, rejenere olabilmeleridir [107, 108].

2.8.4. Ponza taşı

Bu çalışmada destek materyali olarak ponza taşı kullanılmıştır. Ponza, hafif, oldukça gözenekli (% 85'e kadar gözenek hacmi olan) bir volkanik taştır. Mikro gözenekli bir yapıya sahip olmasından dolayı oldukça yüksek bir spesifik yüzey alanına sahiptir. Ponza asit ya da bazik özellik gösterebilir. İç gözeneklerin büyük bir çoğunluğu özellikle mikrogözenekler bağlantısız boşluklu olduğunda ponza düşük geçirgenliğe sahiptir, ses ve ısı yalıtımı çok yüksektir. Aynı zamanda kaynağına bağlı olmak üzere uzun süre suda yüzebilir ve yoğunluğu genellikle 0.5–1 kg/L'dir. Ponza taşı oldukça yüksek silis içeriğine sahiptir ve genellikle % 60-75 değerinde SiO₂ içermektedir [106].

Ponza taşı inşaat başta olmak üzere tekstil, kozmetik, boya sanayi ve tarım sektöründe oldukça kullanılan bir maddedir. Ponza taşı, çeşitli çevresel uygulamalarda başlıca adsorbent, süzme ortamı, biyofilm ya da katalizör desteği olarak kullanılmaktadır [109].

3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Yapılan bu çalışmada, *S. cerevisiae* mayası ile Remazol Red RR'nin biyosorpsiyonu ortam koşullarına bağlı olarak incelenmiştir. Dolayısıyla, bu çalışma ile ilgili daha önce yapılmış olan çalışmalar incelenmiş ve bu bölümde özetlenmiştir.

Safarikova ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, manyetik olarak modifiye edilmiş *Saccharomyces Cerevisiae subsp. uvarum* hücrelerinde suda çözünebilir boyaların biyosorpsiyonunu incelemişlerdir. Bira mayası hücreleri (alt maya, *S. cerevisiae subsp. uvarum*) su bazlı manyetik sıvı kullanılarak stabilize edilen perklorik asit ile manyetik olarak modifiye edilmiştir. Manyetik olarak modifiye edilmiş maya hücreleri çeşitli suda çözünür boyaları (Aniline Blue, Congo Red, Crystal Violet, Naphthol Blue Black, Safranin O) etkin bir şekilde adsorplamıştır. Boya adsorpsiyonu, genel olarak Langmuir adsorpsiyon modeli ile tanımlanmıştır. Manyetik hücrelerin maksimum adsorpsiyon kapasitesi her boya için önemli ölçüde değişkenlik göstermiştir ve en yüksek değer anilin mavisi için bulunmuştur. Yaklaşık olarak, 1 gr kurutulmuş manyetik adsorbent başına 220 mg boya adsorblanmıştır [110].

Aksu ve Dönmez, Remazol Blue reaktif boyasının sulu çözeltileri için çeşitli kuru mayaların (*Saccharomyces cerevisiae*, *Schizosaccharomyces pombe*, *Kluyveromyces marxianus* *Candida sp.*, *C. tropicalis*, *C. lipolytica*, *C. Utilis*, *C. quilliermendii* ve *C. membranaefaciens*) biyosorpsiyon kapasitelerini ve oranlarını başlangıç pH değerinin ve başlangıçtaki boya derişiminin bir fonksiyonu olarak, laboratuvar koşulları altında karşılaştırmışlardır. Biyosorpsiyon için optimum başlangıç pH değeri tüm mayalar için 2 olarak belirlenmiştir. 100 mg/l başlangıç derişiminde, tüm maya türleri çok yüksek ve karşılaştırılabilir boya adsorpsiyonu göstermiştir. Biyokütlenin denge adsorpsiyon kapasitesi, başlangıç boya derişiminin *Candida sp.* *C. lipolytica* and *C. Tropicalis* için 400 mg/l'e kadar, *C. quilliermendii* and *C. utilis* için 300 mg/l'e kadar ve *S. cerevisiae*, *S. pombe*, *K. marxianus* and *C. Membranaefaciens* için ise 200 mg/l'e kadar arttırılmasıyla artış göstermiştir. Diğer taraftan, boyanın adsorpsiyon verimi ise tüm mayalar için tam tersi bir eğilim göstermiştir. Dokuz maya türü arasında, *C. lipolytica* en yüksek boya tutma kapasitesini sergilemiştir ($q=250$ mg/g). Hem Freundlich modeli hem de Langmuir adsorpsiyon modeli tüm *Candida* mayalarının (*C. membranaefaciens* hariç) boya

biyosorpsiyonunun tanımlanması için uygun bulunmuştur. Yapılan tüm bu çalışmalar sonucunda, her bir boya- maya sistemi için boya tutulum prosesi ikinci dereceden pseudo kinetik modeliyle açıklanmaktadır [111].

Patel ve Suresh yaptıkları bu çalışmada, *Aspergillus foetidus* ile gerçekleştirilen Reactive Black 5 boyasının biyosorpsiyonundaki kinetik ve denge çalışmalarını incelemişlerdir. İzole bir mantar olan *A. foetidus*'un, 100 mg/L Reaktif Black 5 (RB5) boyasını içeren desteksiz asidik büyüme ortamında (pH 2-3 iken) %99 verimle ağartma yetkisine sahip olduğu görülmüştür. Arıtılmamış mantar biyokütlesi ile karşılaştırıldığında, otoklavlama ile ya da 0,1 M sodyum hidroksit ile ön işleme yapılmış mantar biyokütlesi boyanın daha verimli tutunmasına olanak sağlamıştır. RB5 boyasının mantar üzerine farklı sıcaklıklardaki biyosorpsiyonu, ikinci dereceden pseudo kinetik modeli ile açıklanmaktadır. Denklemin korelasyon katsayısı ise $R^2 > 99$ bulunmuştur. Muhtemelen tutulma prosesinin heterojen yapısı sebebiyle, biyosorpsiyon izoterm verileri boyanın düşük derişimleri için Freundlich modeline daha iyi bir uyum sağlamıştır. Langmuir izotermine göre, 0,1 M NaOH ile ön işleme tabi tutulmuş mantar biyokütlesi için 50°C'de, maksimum biyosorpsiyon kapasite değeri 106 mg/g olarak hesaplanmıştır. Termodinamik çalışmalar, biyosorpsiyon prosesinin doğada kendiliğinden olan ve endotermik olduğunu ortaya çıkartmıştır. Sodyum hidroksit kullanılarak hem adsorbat (boya) hem de adsorban (mantar biyokütle)'in geri kazanımı mümkündür. Geri kazanılan mantar biyokütlesi, boyanın desorpsiyonu sonrasında 0,1 M NaOH kullanılarak birçok kez geri dönüştürülebilir. NaOH ile ön işleme yapılmış mantar biyokütlesi hem boya karışımları içeren hem de deri, ilaç ve boya üretim şirketlerinden oluşan kompozit ham endüstriyel atık çözeltilerinin ağartılmasında etkili olmuştur [112].

Aksu ve Tezer, yeşil alg *Chlorella vulgaris* üzerinde reaktif boyaların biyosorpsiyonu üzerine çalışmışlardır. Bu amaç doğrultusunda, vinil sülfon tipi üç reaktif boyanın (Remazol Black B (RB), Remazol Red RR (RR) ve Remazol Golden Yellow RNL (RGY)) yeşil alg kurutulmuş *C. vulgaris* üzerinde biyosorpsiyonu kesikli sistemde araştırılmıştır. Alg biyokütlesinin, tüm boyalar için başlangıç pH değeri 2 iken boya alımı kapasitesi en yüksek olmuştur. Maksimum kapasite RB biyosorpsiyonunda 35°C'de ve RR ve RGY biyosorpsiyonlarında ise 25°C'de elde edilmiştir. Algin biyosorpsiyon kapasitesi, başlangıç boya derişimi RB ve RR boyaları için 800 mg/l ve RGY için 200 mg/l'e kadar arttıkça artmıştır. Biyosorbent tarafından en etkin biçimde adsorbe edilen boya, üç boya arasından

RB'dir (maksimum 419,5 mg/g). Freundlich, Langmuir, Redlich–Peterson and Koble–Corrigan adsorpsiyon modelleri, biyosorpsiyon dengesinin matematiksel tanımı için kullanılmış ve izoterm sabitleri farklı sıcaklıklarda değerlendirilmiştir. RB biyosorpsiyon dengesi verileri, Langmuir modeli hariç tüm modellerde çok iyi uyum sağlamıştır. Çalışılan derişim ve sıcaklık aralıklarında RR ve RGY boyalarının biyosorpsiyonlarını tanımlamak için Langmuir modelinin en uygun model olduğu bulunmuştur. Deneysel veriler pseudo birinci ve ikinci dereceden ve doygunluk tipi kinetik modellere de uygulanmıştır ve her boya-*C.vulgaris* sistemi için pseudo ikinci dereceden ve doygunluk tipi hız ifadelerinin geçerli olduğu belirlenmiştir. [40].

Ergene ve arkadaşları, Remazol Brilliant Blue R boyasını sulu çözeltilerden, immobilize edilmiş *Scenedesmus quadricauda* yüzeyine tutunması yoluyla uzaklaştırılması üzerine denge ve kinetik modelleme çalışmaları yapmışlardır. Yeşil alg *S. quadricauda* aljinat jel boncuklara immobilize edilmiştir. Immobilize edilmiş aktif *S. quadricauda* (IASq) ve ısı ile etkisizleştirilmiş *S. quadricauda* (IHISq), 25-200 mg/L derişim aralığındaki sulu çözeltilerinden Remazol Brilliant Blue R (CI 61200, Reactive Blue 19, RBBR)'nin giderimi için kullanılmıştır. 150 mg/L başlangıç boya derişimde IASq ve IHISq, başlangıç pH değeri 2'de ve 30 °C'de en yüksek boya adsorpsiyon kapasitesini sergilemiştir. Kesikli sistemdeki aynı başlangıç boya derişimde, adsorpsiyon kapasitesi IASq için 30 dakikada 44,2; 60 dakikada 44,9 ve 300 dakikada 45,7 mg/g olarak belirlenmiştir. 300 dakikadan sonra adsorpsiyon kapasitesi değişmemektedir. IHISq'nun adsorpsiyon kapasitesi 30 dakikada 47,6; 60 dakikada 47,8 ve 300 dakikada 48,3 mg/g olarak gözlenmiştir. 300 dakikadan sonraki 24 saat boyunca adsorpsiyon kapasitesi değişmemiştir. Denge biyosorpsiyon verilerini değerlendirmek için Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin–Radushkevich ve Flory–Huggins izoterm modelleri kullanılmıştır. IASq ve IHISq üzerinde RBBR boya adsorpsiyonunu tanımlayan eşitliklerden, Langmuir, Freundlich and Dubinin–Radushkevich eşitlikleri, Temkin ve Flory–Huggins eşitliklerine nazaran daha iyi katsayılara sahiptir. Biyokütlenin monomoleküler tutunma kapasitesi, sırasıyla IASq ve IHISq için 68 ve 95,2 mg/g olduğu bulunmuştur. Dubinin–Radushkevich modelinden, ortalama serbest enerji, IASq ve IHISq için, sırasıyla, 6,42–7,15 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu da boyanın biyosorpsiyonunun, fiziksel adsorpsiyonla gerçekleştiğini göstermektedir. Deneysel veriler kinetik açıdan da test edilmiştir ve boyanın biyosorpsiyon prosesinin ikinci dereceden pseudo kinetikle çok iyi açıklandığı belirlenmiştir [113].

Mahony ve arkadaşları, *Rhizopus arrhizus* biyokütlesi tarafından tutulan reaktif boyaların biyosorpsiyonu üzerine çalışmalar yapmışlardır. Yaygın olarak kullanılan üç tane reaktif boyanın sulu çözeltilerden fırında kurutulmuş *R. arrhizus* biyokütlesi tarafından biyosorpsiyonu, pH, başlangıç boya derişimi ve başlangıç metal iyonu derişimiyle ilişkili olarak kesikli sistemde çalışılmıştır. Biyokütle, reaktif boyaların anyonik doğası ve asidik pH'ta pozitif yüklenme yapısı nedeniyle, pH 2'de maksimum boya alımı sergilemiştir. Reaktif Orange 16 boyası, yaklaşık olarak 200 mg/g maksimum değerle en etkili şekilde adsorbe edilmiştir. Her üç boyanın çok bileşenli çözeltilerinden, boya uzaklaştırma işlemi de gerçekleştirilmiştir. *R. arrhizus* biyokütlesinin, aktif kömürden daha üstün temizleme özellikleri gösterdiği bulunmuştur [114].

Deniz ve Saygıdeğer, düşük maliyetli doğal bir biyosorbent olan *Paulownia tomentosa*'nın yaprak tozu ile Acid Oranj 52'nin biyosorpsiyonun denge, kinetik ve termodinamik çalışmalarını gerçekleştirmişlerdir. *P. tomentosa*'nın yaprak tozu üzerine Acid Oranj 52'nin biyosorpsiyonu, çözelti pH'ı, biyosorbent derişimi, boya derişimi, biyosorbent boyutu, sıcaklık ve temas süresinin bir fonksiyonu olarak denge, kinetik ve termodinamik parametrelerini belirlemek amacıyla kesikli adsorpsiyon sisteminde incelenmiştir. Biyosorpsiyon dengesini modellemek için Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri kullanılmıştır. Deneysel denge verileri, 10,5 mg/g maksimum adsorpsiyon kapasitesiyle Temkin ve Langmuir izotermi tarafından en iyi şekilde yorumlanabilir. Sorpsiyon kinetiğini belirlemek için, birinci derecemsi kinetik model, ikinci derecemsi kinetik model, Elovich ve partikül içi difüzyon kinetik modeli incelenmiştir. Biyosorpsiyon prosesinin, ikinci derecemsi kinetik model ile uyum sağladığı ve termodinamik çalışmalar sonucunda da sistemin ekzotermik bir proses olduğu gözlenmiştir. Bu sonuçlar, Acid Oranj 52 içeren atıksuların arıtılmasında *P. tomentosa*'nın yaprak tozunun etkin biyosorbent olabileceğini göstermiştir [115].

Tunalı ve arkadaşları çalışmalarında, denge, termodinamik ve kinetik parametrelerini belirlemek üzere *Phaseolus vulgaris L.*'nin atık biyokütlesiyle Asit Red 57 (AR57)'nin biyosorpsiyonunu, çeşitli pH, temas süresi, biyosorbent derişimi ve sıcaklıklarda incelemişlerdir. AR57 biyosorpsiyonu hızlıdır ve denge 20 dakika içinde elde edilmiştir. Biyosorpsiyon denge verileri yüksek korelasyon katsayıları ile Langmuir izoterm modeline çok iyi uymuştur. Langmuir izoterm modeline göre AR57 boyası için *P. vulgaris L.*'nin maksimum biyosorpsiyon kapasitesi 20 °C'de 215,13 mg/g olarak belirlenmiştir. AR57'nin

biyosorpsiyonu için termodinamik parametreler (Gibbs serbest enerjisi, entalpi ve entropi), biyosorpsiyonun kendiliğinden olan ve ekzotermik yapıda olduğunu belirtmektedir. Çeşitli sıcaklıklarda *P. vulgaris* L. üzerinde AR57'nin biyosorpsiyonunun dinamik davranışıyla pseudo-ikinci dereceden kinetik model çok iyi uyum göstermiştir. Biyosorpsiyon verimliliği de gerçek tekstil atık suyunda incelenmiştir [116].

Padmesh ve arkadaşları, sulu çözeltiden Asit Blue 15'i biyosorplamak amacıyla tatlı su makroalgi *Azolla filiculoides*'ini, kesikli ve sürekli sistemde incelemişlerdir. Kesikli sistem deneyleri, başlangıçtaki çözelti pH ve boya derişiminin etkisini araştırmak için yürütülmüştür. Denge verilerine uyum sağlamak için Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri kullanılmıştır. Langmuir modeline göre, pH 7'de maksimum boya tutulumu 116,28 mg/g olarak gözlenmiştir. Kolon deneylerinde yatak yüksekliğinin (15-25 cm), akış hızının (5-15 ml/dak) ve başlangıç boya derişiminin (50-100 mg/l) boya giderimi üzerine etkisi çalışılmıştır. Yatak yüksekliğinde ve başlangıç boya derişimindeki artış boya biyosorpsiyonunu olumlu yönde etkilemiştir. Diğer taraftan, akış hızının minimum değerde olması maksimum boya biyosorpsiyonu sağlamıştır. *A. filiculoides*, 25 cm yatak yüksekliği, 5 ml/dak akış hızı ve 100 mg/l başlangıç boya derişiminde, 35,98 mg/g Asit Blue 15 tutulumu sağlamıştır [117].

Bireller ve arkadaşları çalışmalarında, bir alkol fermentasyon atığı olan ham veya ön işleme tabi tutulmuş *S. cerevisiae* tarafından bazı reaktif boyaların giderimi üzerine çalışmalar yapmışlardır. Bu çalışma, bir alkol fermentasyon atığı olan *S. cerevisiae*'nin kimyasal ve fiziksel modifikasyonlardan sonra asidik boyaların (Red 3:1, Orange 13) giderimiyle ilgilidir. Biyosorpsiyon performansı Red 3:1 için, ham biyokütle ile %96,29 bulunurken, hidrojen peroksit çözeltisi ile ön işleme tabi tutulmuş biyokütle için ise %97,31 bulunmuştur. Orange 13 için, işleme tabi tutulmamış biyokütle ile %93,49 bulunurken, dimetil sülfoksit ve fosforik asit çözeltisi ile ön işleme tabi tutulmuş biyokütle için ise %94,71 bulunmuştur. Modifiye biyokütle boya atık suyunu arıtmak için kullanıldığında iyi sonuçlar elde edilmiştir. FTIR analizleri göstermektedir ki, arıtmadan önce ve sonra boya biyosorpsiyonundaki artış maya hidrolizinden kaynaklanmaktadır. Bunun yanında Freundlich ve Langmuir emilim modellerinin boya maddelerinin biyosorpsiyonlanması için uygun olduğu bulunmuştur [118].

Korhan ve arkadaşları, *S. cerevisiae* biyokütlesi ile Remazol Navy Blue boyar maddesinin biyosorpsiyonu üzerine çalışmalar yapmışlardır. Dünyada giderek artan nüfusla birlikte gelişen teknoloji ve hızlı sanayileşme, çok büyük ve çözülmesi giderek zorlaşan bir problemi, çevre kirliliğini de beraberinde getirmiştir. Bugün bu kirlilik doğanın dengesini bozar duruma gelmiş ve insan yaşamını tehdit eden boyutlara ulaşmıştır. Yeryüzünün büyük bir bölümünü oluşturan su ortamı, geçmişten günümüze hava ve topraktan çok daha fazla kirliliğe maruz kalmıştır. Bu çalışmada *S. cerevisiae* ile Remazol Navy Blue (RNB)'nin adsorpsiyon tekniği ile giderilmesi araştırılmıştır. Bu amaçla, boyar madde derişimi, pH ve sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisi incelenmiştir. Çalışma sonucunda RNB boyar maddesinin 30 °C'de en yüksek oranda giderildiği görülmüştür ve verim 30.dk'da %96,16 olarak bulunmuştur. Maksimum RNB biyosorpsiyonunun pH 3'de %96,56 (30 dk) olduğu belirlenmiştir. Bir gram mayanın, 150 mg/L boyar madde içeren ortamda maksimum 73,42 mg /g RNB'yi adsorblayabildiği tespit edilmiştir [119].

Suteu ve arkadaşları, *S. cerevisiae* biyokütlesi kullanarak sulu ortamlardaki reaktif boyaların biyosorpsiyonu üzerine denge ve kinetik çalışmaları yapmışlardır. *S.cerevisiae* ölü biyokütlesi tarafından Brilliant Kırmızısı HE-3B boyasının kesikli sistemdeki biyosorpsiyonu incelenmiştir. Denge durumu için elde edilen veriler Freundlich, Langmuir ve Dubinin-Radushkevich izoterm modelleri kullanılarak incelenmiş ve 20 °C için kapasite yaklaşık olarak 104,17 mg/g olarak hesaplanmıştır. Kesikli biyosorpsiyon prosesin ikinci derecemsi kinetik modele uygun olduğu gözlenmiştir. Weber-Morris grafiğinin çoklu doğrusallık teorisine göre biyosorpsiyon prosesi, partikül içi difüzyon (intrapartikül, gözenek difüzyonu) ve harici kütle transferi (film difüzyonu) olmak üzere iki temel basamaktan oluşmaktadır. Çalışma sonucunda biyokütle tarafından gerçekleştirilen reaktif boya biyosorpsiyonunun biyokütlenin pozitif yüzey yükü ve anyonik karakterdeki boya molekülleri arasındaki elektrostatik çekiminin neden olduğu endotermik karakterdeki fiziksel-kimyasal proseslerden kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. Biyosorpsiyon mekanizması FT-IR spektroskopisi ve mikroskopik analizlerle doğrulanmıştır [120].

Farah ve El-Gendy yaptıkları bu çalışmada, düşük maliyetli bir biosorbent olarak *S. cerevisiae* atık biyokütlesi ile Acid Red 14 anyonik boyasının biyosorpsiyonundaki, kinetik ve denge performansını araştırmışlardır. Acid Red 14 (AR14) anyonik boyasının *S. cerevisiae* biyokütlesi tarafından biyosorpsiyonunun denge, kinetik ve termodinamiği incelenmiştir. Kesikli olarak yürütülen deneylerde boya derişimi, sıcaklık, temas süresi, adsorbant dozajı, karıştırma hızı, pH ve tuz derişimi parametreleri incelenmiştir. Deneysel

kinetik veriler pseudo-birinci ve pseudo-ikinci derece kinetik modelleriyle incelenmiştir. Mevcut sistemin yüksek korelasyon katsayısı ve düşük standart sapma değerleriyle pseudo-ikinci derece kinetik modeliyle daha iyi açıklanabildiği ortaya konmuştur. Biyosorpsiyon prosesinin kimyasal bir adsorpsiyon olduğu ve endotermik karakterde olduğu belirlenmiştir. Entropi (ΔS), entalpi (ΔH) ve aktivasyon enerjisi (E_a) değerleri sırasıyla 49,51 J/mol K, 16,36 kJ/mol ve 10,44 kJ/mol olarak bulunmuştur. Standart Gibbs serbest enerji değişim (ΔG) değerlerinin pozitif olması *S. cerevisiae* üzerine AR14 boyasının adsorpsiyonunun mümkün olduğunu gösterirken bu adsorpsiyon kendiliğinden gerçekleşen bir adsorpsiyon değildir. Langmuir, Freundlich, Temkin ve Halsey adsorpsiyon modelleri, kesikli biyosorpsiyon denge verilerinin ve model sabitlerinin değerlendirilmesinin matematiksel tanımı için kullanılmıştır. Elde edilen deneysel izoterm verileriyle en iyi uyumu Langmuir modeli verir. İzoterm çalışmalardan elde edilen veriler kullanılarak kesikli adsorpsiyon ünitesi için bir tasarım yapılmıştır [121].

Peng ve arkadaşları, kitosan-kaplı manyetik nano partiküllerin yüzeyine immobilize edilen *S. cerevisiae* ile sulu çözeltiden Cu(II) biyosorpsiyonu üzerine çalışmalar yapmışlardır. Kitosan kaplı manyetik nano partiküllere (SICCM) immobilize edilmiş *S. cerevisiae*, sulu çözeltiden Cu(II) adsorpsiyonu için yeni bir manyetik adsorban maddesi olarak uygulanmıştır. Hazırlanan manyetik adsorban TEM, XRD ve FTIR ile karakterize edilmiştir. TEM görüntüleri, *S. cerevisiae* kitosan kaplı manyetik nano partikülleri (CCM) yüzeyine başarılı bir şekilde immobilize edildiğini göstermiştir. XRD çıktıları, Fe_3O_4 nanoparçacıkların spinel yapıda saf Fe_3O_4 olduklarını yani immobilizasyon sürecinin Fe_3O_4 'de faz değişimine sebep olmadığını göstermiştir. Cu (II) çözeltisinin başlangıç pH'ı, Cu(II) çözeltisinin başlangıç derişimi ve temas süresi gibi Cu (II) adsorpsiyonunu etkileyen faktörler araştırılmıştır. Cu(II) adsorpsiyonu için optimum pH değerinin 4,5 olduğu ve Cu(II)'nin başlangıç derişimi 60 mg/L iken en yüksek giderim etkinliğine (%96,8) ulaşıldığı, Cu (II) 'nin başlangıç derişimdeki artış ile adsorpsiyon kapasitesinin yükseldiği sonucuna varılmıştır. Özellikle, Cu(II)'nin ilk 10 dakika içindeki adsorpsiyonun SICCM son derece hızlı olduğu ve adsorpsiyon dengesine 1 saat içinde ulaşıldığı belirlenmiştir. Denge çalışmaları, Cu(II) adsorpsiyon verilerinin Langmuir modelini takip ettiğini göstermektedir. 301 K'de 0,0719 L/mg Langmuir adsorpsiyon denge sabiti ile Cu(II) için maksimum adsorpsiyon kapasitesi'nin 144,9 mg/g olduğu tayin edilmiştir [122].

Mack ve arkadaşları bu çalışmada, immobilize edilmiş *S. cerevisiae* biyokütlesi ile yapay sulu çözeltiden platin iyonlarının geri kazanılması üzerine kinetik çalışmalar yapmışlardır. Çözeltideki metal derişimleri, çözelti sıcaklığı ve sorbent derişimleri gibi tüm faktörler sorpsiyon reaksiyonunun gerçekleştiği hızı etkiler. Ayrıca, sorpsiyon mekanizması da kinetiği etkilemektedir. Birinci dereceden sorpsiyon mekanizmaları denge koşullarının hızlı oluşmasına olanak verirken, ikinci dereceden kimyasal mekanizmalar ise dengenin 24-48 saatte oluşacağı yavaş mekanizmalarla sonuçlanır. İmmobilize edilen *S. cerevisiae* biyokütlesi tarafından platin'in sorpsiyonu, 5 dakika içinde 50 mg/l platin çözeltisinden yaklaşık olarak %70 metal giderimiyle sonuçlanan hızlı başlangıç sorpsiyonuyla, kimyasal bir sorpsiyon mekanizması olarak gözlenmiştir. Reaksiyon, sıcaklığa bağlı olarak endotermik ya da ekzotermiktir ve hız, çözelti sıcaklığının 37 °C'ye kadar olan artışıyla artırılmıştır. Hesaplanan aktivasyon enerjisi, kimyasal bir sorpsiyon mekanizması olduğunu gösteren bölge olarak tanımlanan bölgededir [123].

Godjevargova ve arkadaşları, *S. cerevisiae*'nin poliakrilonitril'e immobilize edilen ölü hücreleri tarafından Cu^{2+} 'nin sabit yatakta biyosorpsiyonu üzerine çalışmalar yapmışlardır. *S. cerevisiae*'nin ölü hücreleri poliakrilonitril içinde hapsedilerek immobilize edilmiştir. Elde edilen boncuklar yukarı akışlı bir sabit yatak kolonunda bakırın adsorpsiyonu için kullanılmıştır. Kesikli bir sistemde biyosorbent boncuklarının bakır giderimindeki gözenekliliğini ve verimini optimize etmek için polimer içeriği ve hücre yüklemenin etkisi çalışılmıştır. Poliakrilonitril'in optimum derişimi, % 12 (w/v) olduğu ve 1 g polimerde 0,5 g hücre kuru ağırlığının derişiminin Cu^{2+} 'nin adsorpsiyonunda en etkili olduğu varsayılmıştır. Biyosorbent'in adsorpsiyon kapasitesi, bakır iyonlarının başlangıç derişimi 200 mg/l'de 27 mg Cu^{2+} /g kuru biyokütledir. Kesikli sistemde Cu^{2+} 'nin adsorpsiyonu, çözgen maddenin farklı başlangıç derişimleri kullanılarak çalışılmıştır. Şu parametrelerin yukarı akış kolonunda optimum koşulları belirlenmiştir; akış hızı, yatak yüksekliği, çözeltinin başlangıç Cu^{2+} derişimi. Sabit yataklı biyosorpsiyon sonucunda, iyileştirme ve doygunluk zamanının yatak yüksekliği ile arttığı ancak akış hızı ve başlangıç derişimi ile ise düştüğü görülmüştür. Metal iyonlarının dinamik adsorpsiyonunu tanımlamak için Thomas denklemin doğrusallaştırılmış formu kullanılmıştır. Sonuç olarak kesikli sistemin adsorpsiyon kapasitesi ve kolon sistemi karşılaştırılmıştır. Kolon biyokütlesinin 1 ml/dk akış hızında 0,1M HCl ile yıkanmasıyla, bakır iyonlarının desorpsiyonu başarılı olmuştur. İmmobilize edilmiş biyokütlenin tekrar kullanılabilirliği beş ardışık adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü içinde test edilmiştir. Beş adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü sonunda

iyileştirilmiş boncuklar, orijinal adsorpsiyon kapasitelerinin %45'inin üzerinde kapasitelerini muhafaza ettiği gözlenmiştir [124].

Ming ve arkadaşları, kalsiyum alginat'a immobilize edilen aktif karbon ve *S. cerevisiae* tarafından sulu çözeltilerden Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorpsiyon rekabeti üzerine çalışmalar yapmışlardır. Çoklu ağır metallerin aynı anda uzaklaştırılması için teorik bir temel kurmak için, kalsiyum alginat'a immobilize edilen aktif karbon ve *S. cerevisiae* (CAS) tarafından tekli ve ikili sistemlerde Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonu araştırılmıştır. CAS boncukları taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) tarafından karakterize edilmiştir. Başlangıç pH'ı, adsorban dozu, temas süresi ve adsorpsiyon sürecinde başlangıç metal iyonlarının derişiminin etkisi sistematik olarak incelenmiştir. Cu(II) ve Pb(II)'nin adsorpsiyon kapasitesinin deneysel maksimum içeriği, sırasıyla 64,90 ve 166,31 mg/g olarak belirlenmiştir. Tek bileşenli sistemlerde, Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının kinetik ve izoterm deneysel verilerini, sırasıyla, pseudo-ikinci derece hız denklemi ve Langmuir izoterm modeli yeterince açıklayabilir. İkili sistemdeki Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının deneysel adsorpsiyon verileri en iyi, sırasıyla genişletilmiş Freundlich izoterm ve genişletilmiş Langmuir izotermi tarafından tanımlanmıştır. Pb (II)'nin giderimi işleminde, Cu (II)'nin başlangıç derişiminin değiştirilmesi oldukça az oranda etki yaratırken, Cu (II) iyonlarının gideriminde, eşlik eden Pb (II) türlerin varlığı oldukça önemli ölçüde etki yaratmıştır. CAS, 1 mol/L HNO₃ solüsyonu kullanılarak başarılı bir şekilde yenilenmiştir [125].

Wang ve arkadaşları bu çalışmaları ile ıslak ve kuru immobilize edilen *S. cerevisiae* tarafından, uranyumun adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Immobilize edilen *S. cerevisiae* (ISC), kuru hücreler formaldehit ile çapraz bağlandıktan sonra, sodyum alginat jelatin gömme yöntemi ile hazırlanmıştır. Uranyum(VI) 'nın kısmi kuru ve tamamen kuru ISC tarafından adsorpsiyonu incelenmiştir. Yapılan çalışma sonucunda, kısmi kuru ISC, U(VI) için daha büyük adsorpsiyon kapasitesine sahiptir (birincil mekanizma fiziksel adsorpsiyon). Diğer taraftan, tamamen kuru ISC ise daha fazla değişmez ve çok daha küçük bir hacim sergilemektedir. Çözelti pH'ının, sıcaklığın ve U(VI) adsorpsiyonunda temas süresinin etkisi de incelenmiş ve ana etken faktörün pH olduğu bulunmuştur. Tamamen kuru ISC'nin adsorpsiyon mekanizması, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) tarafından araştırılmış ve ana adsorpsiyon mekanizmasının, kimyasal adsorpsiyon olduğu gözlemlenmiştir [126].

Zan ve arkadaşları bu çalışmada, immobilize edilen *S. cerevisiae*'de Cd^{2+} ve Cu^{2+} 'nin biyosorpsiyonunu araştırmışlardır. Adsorpsiyon kinetiği, izotermi ve pH etkisi incelenmiştir. Sonuçlara göre, immobilize edilen *S. cerevisiae*'de Cd^{2+} ve Cu^{2+} 'nin biyosorpsiyonunun ilk aşamada hızlı ve sonrasında yavaş olduğunu gözlemişlerdir. Elde edilen yüksek korelasyon katsayısına (R^2) göre tanımlanan en iyi sorpsiyon kinetik verileri pseudo ikinci derece modeli tarafından, immobilize edilen *S. cerevisiae* üzerinde ağır metal iyonlarının maksimum biyosorpsiyonu Cd^{2+} ve Cu^{2+} için pH 4'te gözlenmiştir. Biyosorpsiyon izotermi, Langmuir modeli ile iyi uyum sağlamıştır. Böylece, immobilize edilmiş *S. cerevisiae*'de tek katmanlı Cd^{2+} ve Cu^{2+} biyosorpsiyonunun mümkün olduğunu gösterilmiştir. Dahası, immobilize edilen *S. cerevisiae* Cd^{2+} ve Cu^{2+} 'nin sorpsiyonundan sonra iyileştirilebilirliği ve yeniden kullanılabilirliği vurgulanmıştır [127].

Baytak ve arkadaşları bu çalışma ile ponza taşında immobilize edilen *Penicillium digitatum* üzerinde Cu(II), Zn(II) and Pb(II) iyonlarının kolon biyosorpsiyonuna dayanan kolon katı faz ekstraksiyon prosedürünü ortaya koymaktadırlar. Analitler alev atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) ile hesaplanmıştır. pH değerleri, katı faz miktarı, elüsyon çözeltisi ve örnek çözeltinin akış hızı gibi optimum koşullar, analitlerin kantitatif geri kazanımı için değerlendirilmiştir. Ayrıca, etkileşen iyonların analitlerin geri kazanımı üzerindeki etkisi de araştırılmıştır. Optimum şartlar altında bakır, çinko ve kurşunun geri kazanımı %95 güvenilirlik düzeyinde sırasıyla 97 ± 2 , 98 ± 2 ve 98 ± 2 % olarak bulunmuştur. Analitler için, 50 kat zenginleştirme elde edilmiştir. Cu(II), Zn(II) ve Pb(II) için analitik tespit limitleri sırasıyla 1,8; 1,3 and 5,8 ng mL⁻¹ 'dir. Önerilen prosedür, baraj sularında, atık sularda, kaynak sularında, maydanoz ve havuçtaki bakır, çinko ve kurşunun hesaplanması için uygulanmıştır. Prosedürün doğruluğu, standart referans çay numunelerindeki bakır, çinko ve kurşunun hesaplanmasıyla kontrol edilmiştir [106].

Lale ve arkadaşları, ponza taşında immobilize edilen formaldehit ile çapraz bağlı *S. cerevisiae* üzerine Cu, Zn ve Ni in adsorpsiyonu araştırmışlardır. Çalışılan tüm elementler için maksimum adsorpsiyon pH 6 'da gerçekleşmiştir. Ayrıca, metal iyonlarının adsorpsiyonunda karıştırma zamanının ve metal iyonunun başlangıç derişiminin etkisi incelenmiştir. Desorpsiyon için 1 mol/L HCl, KCl (pH=2) ve NaCl (pH=2) çözeltileri test edilmiştir ve çalışılan tüm metallerin desorpsiyonu için 1 mol/L KCl (pH=2) çözeltisi uygun bulunmuştur. Desorpsiyon Cu için % 89,2, Zn için % 89,8 ve Ni için % 87,0 'dir. Immobilize hücre biyokütlesinin metal kapasitesi (1 gram biyoküttele biriken metal

miktarı), Zn, Cu ve Ni için sırasıyla 2,09; 2,24 ve 3,18 mg/g kuru hücre biyokütlesi olarak bulunmuştur [128].

Lale ve arkadaşları bu çalışmada, kolon yöntemi kullanılarak Fe^{2+} iyonlarının *Saccharomyces cerevisiae* immobilize edilmiş ponza taşına adsorpsiyon şartları araştırıldı. Bu amaçla, adsorpsiyona çözelti pH sınırı, iyon başlangıç derişiminin ve adsorplanan iyonların geri kazanılması için uygun çözelti türü ve derişiminin etkisi araştırıldı. Maksimum adsorpsiyonun sağlandığı pH değerin 5 olduğu belirlendi. Optimum pH değerin 5 değerinde, adsorbanın metal tutma kapasitesi 60 $\mu\text{g/mL}$ başlangıç derişiminde 1,81mg/g dır. Desorpsiyona HCl, NaCl, NH_4Cl ve EDTA çözeltilerinin etkisi araştırıldı. En uygun çözeltilerin 0,2 M'lık EDTA çözeltileri olduğu gözlemlendi. 0,2 M EDTA çözeltileri ile %98 oranında desorpsiyon sağlandı [11].

4. DENEYSEL ÇALIŞMA

Bu tez kapsamında deneysel çalışmalar iki bölümden oluşmaktadır.

Birinci bölüm, tekstil atık sularında bulunması muhtemel Remazol Red RR boyasının sulu çözeltilerinden biyosorpsiyonu için kullanılacak olan *S. cerevisiae* mayasının laboratuvar şartlarında üretimini, UV cihazı kullanılarak Remazol Red RR boyasının analizinin yapılmasını, gerçekleştirilen bu biyosorpsiyon çalışmasında optimum koşulların belirlenmesi amacıyla pH, sıcaklık, temas süresi, başlangıç boya iyonu derişimi, biyokütle miktarının belirlenmesini, maya yaşı, ön işlemden geçirme, tuz etkisi parametrelerinin biyosorpsiyona olan etkisinin incelenmesini ayrıca elde edilen tüm bu veriler kullanılarak sistemin kinetik ve termodinamik açıdan incelenmesini ve desorpsiyon çalışmalarını kapsamaktadır.

Çalışmanın ikinci kısmında ise *S. cerevisiae* mayası ile immobilizasyon çalışmaları yapılarak biyosorpsiyon verimine etkisi incelenmiştir.

4.1. Mikroorganizma Üretimi

Yapılan bu tez çalışmasında, Refik Saydam Hıfzıssıhha Merkezi'nden liyofiliz stok kültürü halinde 251 TP (3-2) kodlu *S. cerevisiae* mayası alınmış ve bu maya laboratuvar şartlarında üretilerek biyosorpsiyon deneylerinde kullanılmıştır.

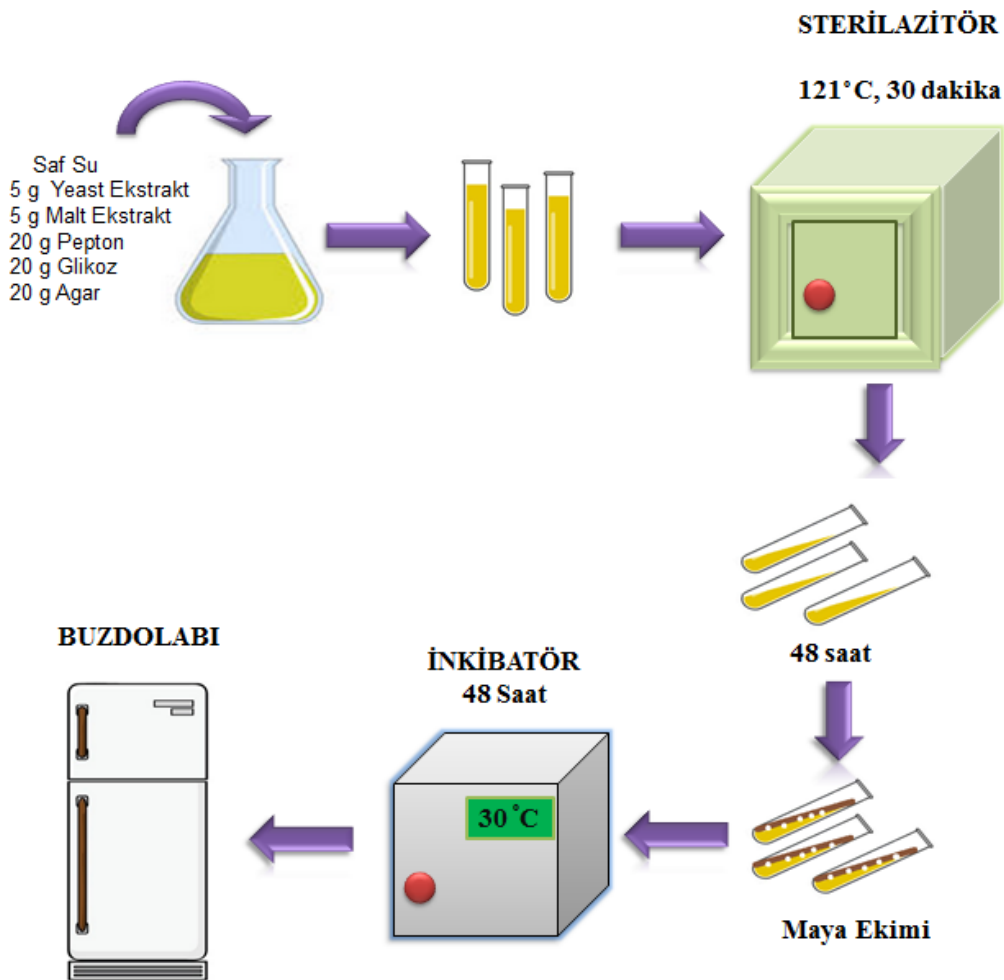
4.1.1. Eğik agar ortamının hazırlanması

Canlı mikroorganizmaların çoğalması amacıyla besi ortamı üzerine ekimi yapılır. Ekim yapılan bu besi ortamına eğik agar ortamı denilmektedir.

Eğik agar ortamı, 5 g yeast ekstrakt, 5 g malt ekstrakt, 20 g pepton, 20 g glikoz, 20 g agar ve 1 litre saf su ile hazırlanır. Hazırlanmış olan bu ortam deney tüplerine aktarılır ve tüplerin ağızları önce pamuk daha sonra da alüminyum folyo ile kapatılır. İçerisine eğik agar ortamı konulmuş bu tüpler 121 °C'ye ayarlanmış sterilizatörde 30 dakika boyunca sterilize edilir. Sterilizasyon işlemi tamamlandıktan sonra ortam eğik bir yüzey oluşturacak

şekilde hafifçe eğilir ve katılaşması amacıyla 48 saat beklemeye bırakılır (EK-1). Bu süre sonunda, katılaşmış olan eğik agar ortamına canlı mikroorganizma ekimi yapılır. Buzdolabında eğik agar ortamında 2 – 6 °C’ de saklanmış olan mikroorganizma, sterilize edilmiş öze yardımıyla hazırlanmış olan eğik agar ortamına ekilir ve 30 °C’ye ayarlanmış olan inkübatörde 48 saat üremeleri amacıyla bekletilir. Üretilen yeni mayaların bir kısmı biyosorpsiyon deneylerinde kullanılmak üzere ayrılırken bir kısmı da daha sonra kullanılmak üzere uygun koşullarda buzdolabında saklanılır (EK-2).

Eğik agar ortamının hazırlanması ve sonrasında maya ekimi işlemlerinin proses basamakları ve deney düzeneği Şekil 4.1.’de gösterilmiştir.



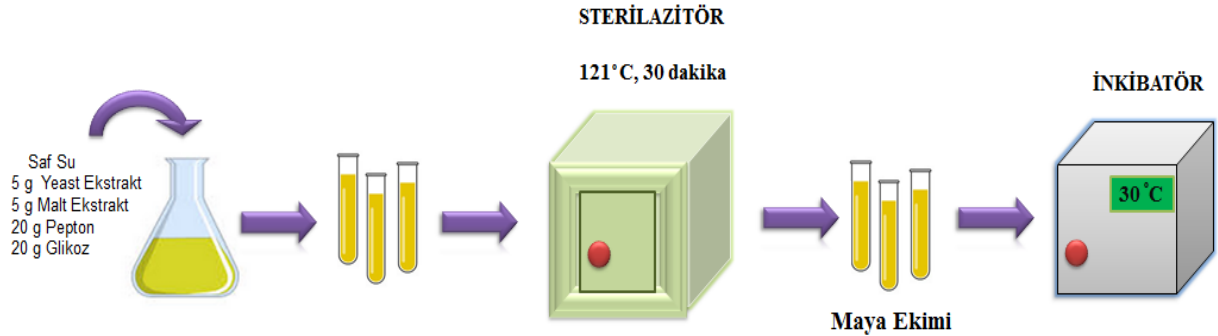
Şekil 4.1. Eğik agar ortamının hazırlanması ve hazırlanan eğik agar ortamına mikroorganizmaların ekilmesi

4.1.2. Ön aktifleştirme ortamının hazırlanması

Yapılan çalışmalardan *S. cerevisiae* mayasına ön aktifleştirme işleminin uygulanması durumunda mikroorganizmanın üreme ortamında daha aktif olduğu görülmüştür [129]. Dolayısıyla mikroorganizmalar üreme ortamına aktarılmadan önce, ortam koşullarına daha iyi uyum sağlayabilmeleri için ön aktifleştirme ortamına aktarılmaktadırlar.

Ön aktifleştirme ortamı, 5 g yeast ekstrakt, 5 g malt ekstrakt, 20 g pepton, 20 g glikoz ve 1 litre saf su ile hazırlanır. Hazırlanmış olan ön aktifleştirme ortamı deney tüplerine aktarılır ve tüplerin ağızları önce pamuk daha sonra da alüminyum folyo ile kapatılır. İçerisine eğik agar ortamı konulmuş bu tüpler 121 °C'ye ayarlanmış sterilizatörde 30 dakika boyunca sterilize edilir. Sterilize edilmiş bu ortama, 2 - 6 °C'de buzdolabında bekletilmiş olan *S. cerevisiae* mayası sterilize edilmiş öze yardımıyla ekilir ve ağzı pamuk ile kapatılır (EK-3). Ön aktifleştirme ortamına ekim yapıldıktan sonra 30 °C'ye ayarlanan inkübatörde 24 saat bekletilerek ön aktifleşme işlemi gerçekleştirilmiş olur.

Ön aktifleştirme proses basamakları ve deney düzeneği Şekil 4.2.'de gösterilmiştir.



Şekil 4.2. Ön aktifleştirme proses basamakları ve deney düzeneği

4.1.3. Üreme ortamının hazırlanması

Ön aktifleştirme ortamından sonra mikroorganizmalar üreme ortamına aktarılır ve gerekli işlemler uygulanarak bu ortamda çoğalma gerçekleşir.

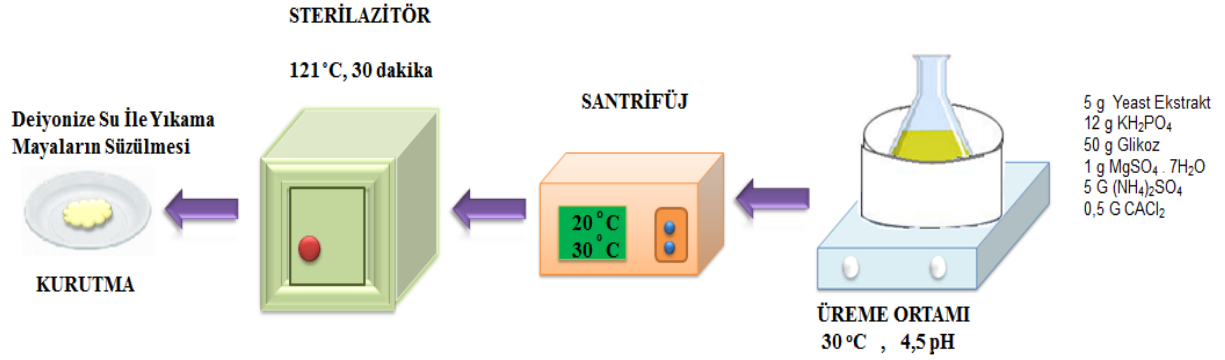
Üreme ortamı, 5 g yeast ekstrakt, 50 g glikoz, 12 g KH_2PO_4 , 5 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 1 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,5 g CaCl_2 ve 1 litre saf su ile hazırlanmaktadır (EK-4). Bu maddelerle

hazırlanan çözeltinin pH'ı 4,5'e 1M H₂SO₄ ile ayarlanır ve 121 °C'ye ayarlanmış sterilizatörde 30 dakika boyunca sterilize edilir. Sterilizasyon işleminden sonra, bir önceki aşama olan ön aktifleştirme ortamında 24 saat boyunca bekletilmiş olan mikroorganizmalar üreme ortamına aktarılır ve manyetik karıştırıcı yardımıyla 30 °C sıcaklık ve maksimum karıştırma hızında üremeleri sağlanmış olur.

Yapılan literatür araştırması doğrultusunda *S. cerevisiae* mayasının üreme eğrisinde 13 ile 25. saatler arasında logaritmik evrenin değiştiği görülmüştür. *S. cerevisiae* mayasının üreme eğrisi göz önünde bulundurularak üreme süresi belirlenmiştir. Mikroorganizmaya ait üreme eğrisi EK -5'de verilmiştir [129].

S. cerevisiae'nin üreme eğrisi incelendiğinde, logaritmik evrenin 13 ile 25. saatler arasında olduğu ve bu nedenle yapılan biyosorpsiyon deneylerinde aktifliği yüksek mikroorganizma kullanmak amacıyla, mikroorganizmaların üreme ortamında 24 saat süreyle üremeleri sağlanmıştır. 24. saat sürenin sonunda, üreme ortamı 2000 rpm'de 20 dakika boyunca santrifüj edilmiş ve böylelikle katı mikroorganizma fazının sıvı fazdan ayrılması sağlanmıştır (EK-6). Santrifüj tüplerinde kalan katı mikroorganizmanın üzerine deionize su konulup çalkalanarak mikroorganizmalar alınır ve 121 °C'ye ayarlanmış sterilizatörde 30 dakika boyunca sterilize edilir. Elde edilmiş olan bu karışım, filtre kağıdından süzülerek katı mikroorganizma elde edilmiş olur (EK-7). Elde edilen bu mikroorganizmanın oda sıcaklığında tamamen kuruması sağlanır. Daha sonra kuruyan mikroorganizmalar öğütücüde öğütülerek yüzey alanı arttırılmış olur ve biyosorpsiyon deneylerinde kullanılmak üzere desikatörde saklanır (EK-8).

Mikroorganizma üretimi proses basamakları ve deney düzeneği Şekil 4.3.'te gösterilmiştir.



Şekil 4.3. Mikroorganizma üretimi proses basamakları ve deney düzeneği

4.2. İmmobilize Mikroorganizma Hazırlanması

Bu çalışmada, yüzey alanı arttırılmış *S. cerevisiae* mayası ile öğütülmüş ponza taşı kullanılarak immobilizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir.

4.2.1. Ponza taşının öğütülmesi

Yapılan bu çalışmada, destek materyali olarak maden endüstrisinde sıkça karşımıza çıkan gözenekli ve volkanik bir taş olan ponza taşı kullanılmıştır. Ponza taşı Maden Tetkik Arama Genel Müdürlüğünden elde edilmiştir (EK-9). Biyorsorpsiyon deneylerinde ve immobilizasyon işlemlerinde kullanılmak üzere farklı çaplarda ponza taşı öğütülmüştür.

Ponza taşı öncelikle havanda dövülerek yüzey alanı arttırılmıştır (EK-10). Daha sonra farklı gözenek açıklıklarında eleklerden geçirilerek 3 farklı çapta ponza taşı elde edilmiştir.

Bu çalışmada 150 μm , 300 μm , 425 μm , 850 μm gözenek açıklığında elekler kullanılmıştır. Elek analizi sonucunda, elekler arasında kalan ponza taşlarından üç farklı grup şeklinde numuneler elde edilmiştir. Aşağıda bu grupların kapsadığı ponza taşı çap büyüklüğü verilmiştir.

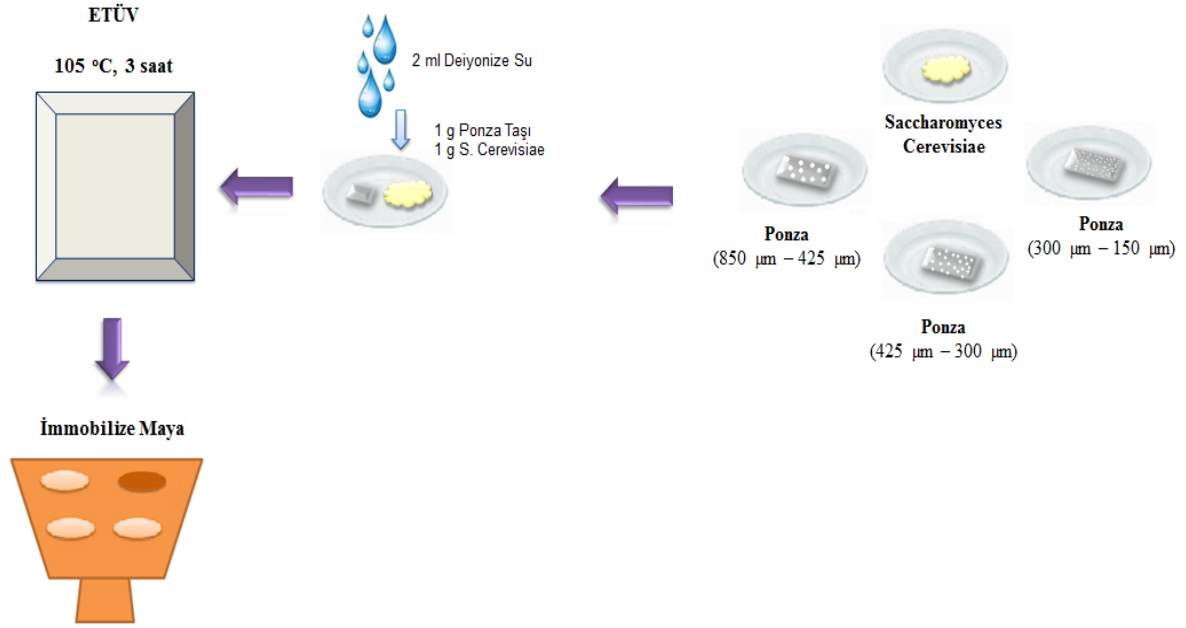
1. Grup: 850 μm elekten geçen 425 μm elek üzerinde kalan ponza taneciklerini kapsamaktadır.
2. Grup: 425 μm elekten geçen 300 μm elek üzerinde kalan ponza tanecikleri kapsamaktadır.
3. Grup: 300 μm elekten geçen 150 μm elek üzerinde kalan ponza tanecikleri kapsamaktadır.

4.2.2. Dehidratasyon ile immobilizasyon

Ponza taşı ile *S. cerevisiae*'nin immobilizasyonunda dehidratasyon ile immobilizasyon yöntemi kullanılmıştır.

İmmobilizasyon işlemleri, *S. cerevisiae* mayası ve üç farklı çap büyüklüğünde bulunan ponza taşı ile yürütülmüştür. İmmobilizasyon için, 1 g *S. cerevisiae*, üç farklı grupta bulunan (850 μm - 425 μm , 425 μm - 300 μm , 300 μm - 150 μm çapta) ponza taşlarından 1'er g ve 2 ml deiyonize su alınarak karıştırıldı. İyice karıştırıldıktan sonra karışım 105 °C'ye ayarlanmış etüvde 3 saat kurutuldu. Bu işlem iki kez daha tekrar edilerek ponza taşı ile *S. cerevisiae* mayasının immobilizasyonu işlemi gerçekleştirilmiş oldu. Hazırlanan immobilize *S. cerevisiae* biyosorpsiyon deneylerinde kullanılmak üzere desikatöre kaldırıldı. İmmobilize biyosorbent EK-11'de gösterilmiştir [11].

Dehidratasyon ile immobilizasyon yönteminin proses basamakları ve deney düzeneği genel hatlarıyla Şekil 4.4'te gösterilmiştir.



Şekil 4.4. Dehidratasyon ile immobilizasyon yönteminin proses basamakları ve deney düzeneği

Ön işlem uygulanmış ponza taşlarıyla immobilizasyon

Öğütülmüş ponza taşına birtakım ön işlemler uygulanarak immobilizasyon çalışmalarındaki performansı incelenmiştir. Bu amaçla 3. grupta bulunan ponza taşlarına (300 µm - 150 µm çapında) deiyonize su, HCl ve NaOH ile muamele edilmiştir. Ön işleme tabi tutulan ponza taşları dehidratasyon ile immobilizasyon yöntemi kullanılarak yukarıda anlatıldığı gibi *S. cerevisiae* mayasına immobilize edilmişlerdir.

Su ile işlem

Ponza taşına su ile ön işlem uygulamak amacıyla, 100 mL deiyonize suyun içine 5 g ponza eklenmiş ve oda sıcaklığında 24 saat süreyle bekletilmiştir. Daha sonra bu karışım filtre kağından süzölmüş ve sıcaklığı 50 °C'ye ayarlanmış etüvde kurumaya bırakılmıştır.

HCl ile işlem

Ponza taşına HCl ile ön işlem uygulamak amacıyla, 100 mL 1N HCl içine 5 g ponza eklenmiş ve oda sıcaklığında 24 saat süreyle bekletilmiştir. Daha sonra bu karışım filtre kağından süzölmüş ve pH değeri sabit kalana kadar (pH = 4,5) yıkama işlemi

gerçekleştirilmiştir. Son olarak sıcaklığı 50 °C'ye ayarlanmış etüvde kurumaya bırakılmıştır.

NaOH ile işlem

Ponza taşına NaOH ile ön işlem uygulamak amacıyla, 100 mL 1M NaOH içine 5 g ponza eklenmiş ve oda sıcaklığında 24 saat süreyle bekletilmiştir. Daha sonra bu karışım filtre kağından süzölmüş ve pH değeri sabit kalana kadar (pH = 9) yıkama işlemi gerçekleştirilmiştir. Son olarak sıcaklığı 50 °C'ye ayarlanmış etüvde kurumaya bırakılmıştır.

4.3. Biyosorpsiyon Deneyleri

4.3.1. Boyanın analizi

Dalga boyu taraması

Remazol Red RR boyasının maksimum dalga boyunu değeri belirlemek için PG Instruments LTD. +80 UV/VIS Spektrometresi kullanılmıştır. UV cihazında spektrum taraması yapılmış ve farklı dalga boylarına ait absorbans değeri kaydedilmiştir. Remazol Red RR boyasının maksimum absorbans değeri 540 nm olarak saptanmış ve bu doğrultuda UV cihazında yapılan tüm analizler maksimum absorbans değerinin göröldüğü 540 nm dalga boyunda gerçekleştirilmiştir.

Kalibrasyon eğrisinin çizilmesi

Kalibrasyon eğrisi, biyosorpsiyon deneylerindeki çözelti derişimlerinin belirlenmesi için gereklidir. UV cihazı ile boya için belirlenmiş olan maksimum absorbans değeri ölçölen absorbans değeri lerinden, derişim değeri lerinin hesaplanması için kullanılan bir metottur.

Bu amaçla, farklı derişimlerde (0-50 ppm) belirli aralıklarda boya çözeltileri hazırlanmış ve UV cihazında belirlenmiş olan dalga boyunda absorbans değeri okunmuştur. Okunan bu değeri ler kullanılarak bir kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur. Böylece yapılan analizler

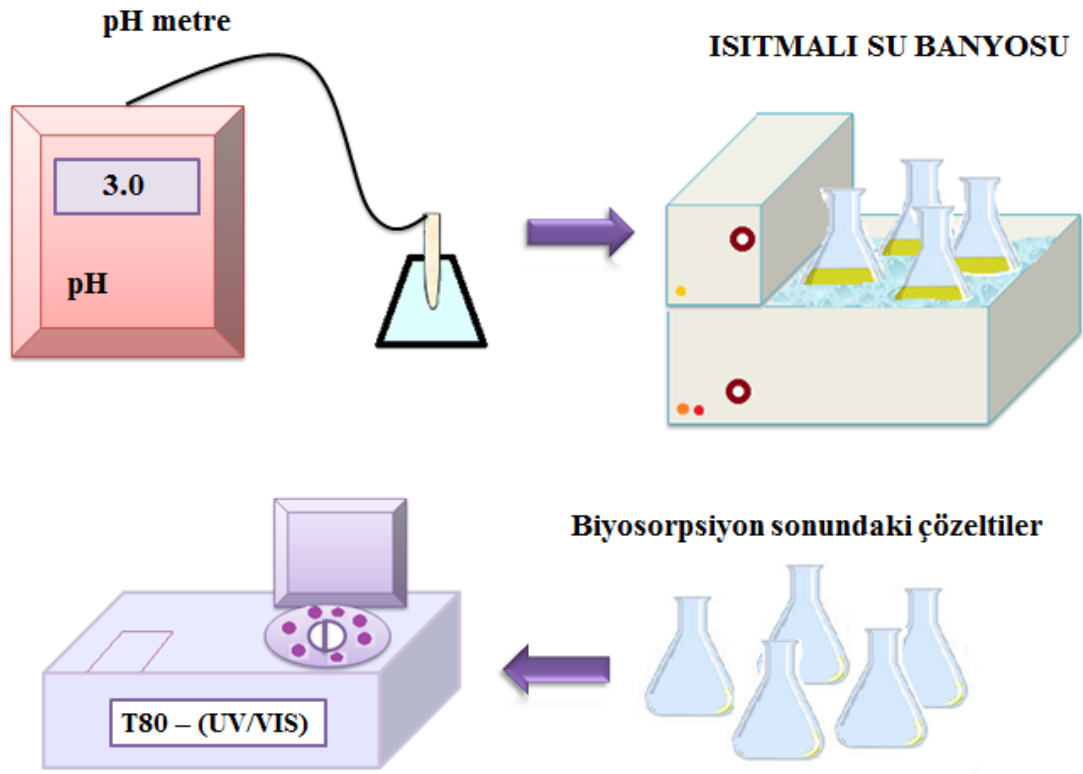
süresince kaydedilen absorbans değerlerinden bu kalibrasyon eğrisinin yardımıyla derişim değerleri hesaplanmıştır.

4.3.2. *S. cerevisiae* ile Remazol Red RR'nin biyosorpsiyonu

S. cerevisiae ile Remazol Red RR'nin biyosorpsiyonun en uygun koşullar altında gerçekleşmesi amacıyla biyosorpsiyona etki eden parametreler incelenmiş ve en uygun biyosorpsiyon şartları belirlenmiştir.

Biyosorpsiyon deneylerinde kullanılan çözeltiler, deionize su ve Remazol Red RR boyasının karıştırılması ile hazırlanmıştır. Bu çözeltilerin pH'ları, pH metre ile 0,1 M H₂SO₄ kullanılarak istenilen pH değerine ayarlanmıştır ve bu ayarlama esnasında eklenen H₂SO₄ hacmi ihmal edilmiştir. Biyosorpsiyon deneylerinin hepsi 130 rpm hızındaki sallamalı su banyosunda gerçekleştirilmiştir. Biyosorpsiyon deneyleri yapılırken, çözeltilerden farklı zamanlarda örnekler alınıp analizler yapılmıştır.

Biyosorpsiyon deneyinin proses basamakları ve deney düzeneği genel hatlarıyla Şekil 4.5'te gösterilmiştir.



Şekil 4.5. Biyosorpsiyon deneyi proses basamakları ve deney düzeneği

Denge süresinin belirlenmesi

S. cerevisiae ile Remazol Red RR biyosorpsiyonunda dengeye gelme süresinin belirlenmesi amacıyla, çözelti içinde bulunan boyanın temas süresi ile değişimi gözlemlenmiştir. Remazol Red RR boya derişimi çözelti içinde sabit kalana kadar geçen süre tespit edilerek dengeye gelme süresi belirlenmiştir. Yapılmış olan literatür çalışmalarından yararlanarak pH 2, sıcaklık 25 °C, başlangıç Remazol Red RR boya derişimi 100 ppm, biyokütle derişimi 2 g/L ve karıştırma hızı 130 rpm şeklinde ayarlanarak, deney sallamalı su banyosunda gerçekleştirilmiştir. Belirli zaman aralıklarında numuneler alınıp UV cihazı ile analiz edilerek Remazol Red RR boya derişiminin zamana karşı değişimi incelenmiştir.

pH'in Remazol Red RR biyosorpsiyonuna etkisi

S. cerevisiae ile Remazol Red RR boyasının biyosorpsiyonuna pH'ın etkisini incelemek amacıyla farklı pH değerlerinde çalışılmıştır. Biyosorpsiyon deneyleri sırasıyla pH 1; 2; 3;

4; 5 ve 6 değerlerinde gerçekleştirilmiştir. Çözeltilerin pH ayarlamalarında 0,1 M H₂SO₄ kullanılmış ve bu ayarlama esnasında eklenen H₂SO₄ hacmi ihmal edilmiştir. Yapılmış olan literatür araştırmaları doğrultusunda pH değerinin düşük olduğu durumlarda adsorpsiyon kapasitesinin daha yüksek olduğu tespit edilmiş ve dolayısıyla asidik ortamda çalışılmıştır. Farklı pH değerleri ile yapılan bu deneylerde, biyokütle derişimi 2 g/L, başlangıç boya çözeltisi derişimi 100 ppm ve sıcaklık 25°C olarak seçilerek biyosorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir.

Sıcaklığın Remazol Red RR biyosorpsiyonuna etkisi

S. cerevisiae ile Remazol Red RR boyasının biyosorpsiyonuna sıcaklığın etkisini incelemek amacıyla farklı sıcaklık değerlerinde çalışılmıştır. Biyosorpsiyon deneyleri sırasıyla 25°C, 35°C, 45°C, 50°C olmak üzere dört farklı sıcaklık değerinde gerçekleştirilmiştir. Sıcaklıklar su banyosu kullanılarak ayarlanmıştır. Farklı sıcaklıklarda yapılan bu deneylerde, biyokütle derişimi 1 g/L, başlangıç boya çözeltisi derişimi 100 ppm ve pH 3 olarak seçilerek biyosorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir.

Başlangıç Remazol Red RR derişiminin biyosorpsiyona etkisi

S. cerevisiae ile Remazol Red RR boyasının biyosorpsiyonuna Remazol Red RR derişiminin etkisini incelemek amacıyla farklı derişim değerlerinde çalışılmıştır. Biyosorpsiyon deneyleri, sırasıyla 50, 100, 200, 300 ve 400 ppm olmak üzere beş farklı başlangıç boya derişim değerinde gerçekleştirilmiştir. Farklı derişim değerleri ile yapılan bu deneylerde, biyokütle derişimi 2 g/L, sıcaklık 25 °C ve pH 2 olarak seçilerek biyosorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir.

Biyokütle derişiminin Remazol Red RR biyosorpsiyona etkisi

S. cerevisiae ile Remazol Red RR boyasının biyosorpsiyonuna biyokütle derişiminin etkisini incelemek amacıyla farklı biyokütle derişim değerlerinde çalışılmıştır. Biyosorpsiyon deneyleri, sırasıyla, biyokütle derişimi 0,5; 1; 2; 3 g/L olmak üzere dört farklı biyokütle derişim değerinde gerçekleştirilmiştir. Farklı biyokütle derişim değerleri ile yapılan bu deneylerde, başlangıç boya iyonu derişimi 100 ppm, sıcaklık 25 °C ve pH 3 olarak seçilerek biyosorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir.

Ön işlem uygulanmış mayaların Remazol Red RR biyosorpsiyonunda kullanımı

Biyosorpsiyon deneylerinde kullanılan *S. cerevisiae* mayasının giderim etkinliğini arttırmak amacıyla mikroorganizmaya bir takım ön işlemler uygulanmıştır. Bu amaçla mikroorganizma metanol, etanol, NaOH ve ısı ile muamele edilmiştir. Ön işleme tabi tutulmuş olan bu mikroorganizmalar, biyosorpsiyon için en uygun koşullar olan pH 3, 25 °C sıcaklık, 100 ppm başlangıç boya iyonu derişimi ve 1 g/L biyokütle derişimi değerleriyle biyosorpsiyon deneylerinde kullanılmışlardır.

Metanol ile işlem

S. cerevisiae mayasına metanol ile ön işlem uygulanmıştır. Bu amaçla, 1 g biyokütle üzerine 60 mL metanol eklenip karıştırılır. Hazırlanmış olan bu karışıma 0,6 mL derişik HCl eklenir. Reaksiyon karışımı, 130 rpm'deki sallamalı su banyosunda 6 saat karıştırılır ve daha sonra bu karışım filtre kağıdından süzülür. Süzme işleminden sonra filtre kağıdında kalan biyokütle önce deiyonize su, ardından 0,2 M sodyum karbonat ve tekrar deiyonize su ile yıkanır. Tüm bu işlemlerden sonra elde edilmiş olan biyokütle 70 °C'deki etüvde 10 saat boyunca kurutulur [130].

Isı ile işlem

S. cerevisiae mayası ısı ile ön işleme tabi tutulmuştur. Bu amaçla, 1 g biyokütle üzerine 20 mL deiyonize su eklenip karıştırılır. Hazırlanmış olan bu karışım 121 °C'ye ayarlanmış sterilizatörde 30 dakika boyunca sterilize edilir. Isı işleminden sonra, biyokütle 2500 rpm'de 20 dakika santrifüj edilerek ayrılır. Tüm bu işlemlerden sonra elde edilmiş olan biyokütle 70°C'deki etüvde 12 saat boyunca kurutulur [131].

Etanol ile işlem

S. cerevisiae mayasına etanol ile ön işlem uygulanmıştır. Bu amaçla, 1 g biyokütle 20 mL 700 g/L etanol çözeltisinde 20 dakika bekletilir. Etanol ile muamele işleminden sonra, biyokütle 2500 rpm'de 20 dakika santrifüj edilerek ayrılır. Tüm bu işlemlerden sonra elde edilmiş olan biyokütle 70°C'deki etüvde 12 saat boyunca kurutulur [131].

NaOH ile işlem

S. cerevisiae mayasına NaOH ile ön işlem uygulanmıştır. Bu amaçla, 1 g biyokütle üzerine 20 mL 1 M NaOH eklenerek karıştırılır. Hazırlanmış olan bu karışım 121 °C'ye ayarlanmış sterilizatörde 30 dakika boyunca sterilize edilir. NaOH ile muamele işleminden sonra, biyokütle 2500 rpm'de 20 dakika santrifüj edilerek ayrılır ve fazla NaOH'ı gidermek amacıyla deiyonize su ile birkaç defa yıkanır. Tüm bu işlemlerden sonra elde edilmiş olan biyokütle 70°C'deki etüvde 12 saat boyunca kurutulur [131].

Üreme eğrisinin farklı fazlarından alınan mayaların Remazol Red RR biyosorpsiyonuna etkisi

S. cerevisiae ile Remazol Red RR ile biyosorpsiyonuna maya yaşının etkisini incelemek amacıyla *S.cerevisiae*'nın üreme eğrisinin logaritmik ve durağan fazlarından mayalar alınmış ve bunlar biyosorpsiyon deneylerinde kullanılarak giderim etkinlikleri karşılaştırılmıştır. *S. cerevisiae*'nın üreme eğrisinde logaritmik faz 13 ile 25. saatler arasında değişim göstermektedir ve *S. cerevisiae* mayası için üreme eğrisi EK -5'de verilmiştir. Dolayısıyla logaritmik fazdan mayalar 18 ve 24. saatlerde, durağan fazdan ise mayalar ise 30. saatte alınmıştır.

S. cerevisiae üreme eğrisine göre farklı yaşlarda elde edilmiş olan bu mayalar, biyosorpsiyon için en uygun koşullar olan pH 3, 25 °C sıcaklık, 100 ppm başlangıç boya iyonu derişimi ve 1 g/L biyokütle derişimi değerleriyle biyosorpsiyon deneylerinde kullanılmışlardır [129].

Tuzun Remazol Red RR biyosorpsiyonuna etkisi

S. cerevisiae ile Remazol Red RR biyosorpsiyonuna tekstil atık sularında bulunması muhtemel olan tuz etkisini incelemek amacıyla farklı başlangıç boya derişimlerindeki çözültülere sırasıyla 10; 20; 50 g/L derişim değerinde olacak şekilde NaCl eklenmiştir. Tuz etkisini incelemek üzere bu deneylerde pH 3, 25 °C sıcaklık, sırasıyla 50-100-200 ppm başlangıç boya iyonu derişimi ve 1 g/L biyokütle derişim değeri seçilerek biyosorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir.

Biyosorpsiyonda kullanılan mayanın desorpsiyonu ve yeniden kullanımı

Remazol Red RR boyasının biyosorpsiyonunda kullanılan *S. cerevisiae* mayası ile mayanın yeniden kullanılabilirliğinin araştırılması amacıyla desorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Biyosorpsiyonda kullanılan maya sırasıyla 0,1 M'lık NaOH çözeltisi, % 20'lik metanol çözeltisi ve pH'ı 8'e ayarlanmış deiyonize su ile muamele edilerek desorpsiyon gerçekleştirilmiştir. Desorpsiyon işlem süresinin, dengeye gelme süresine eşit olduğu kabul edilmiştir.

Boyalarının biyosorbent yüzeyinden yüzde olarak desorpsiyon etkinliği, aşağıda verilen formül aracılığıyla bulunmuştur [132].

$$\text{Desorpsiyon } \% = \frac{C_{des}}{C_{ad}}$$

Burada;

C_{ad} ; Adsorplanan boya derişimi (mg/L)

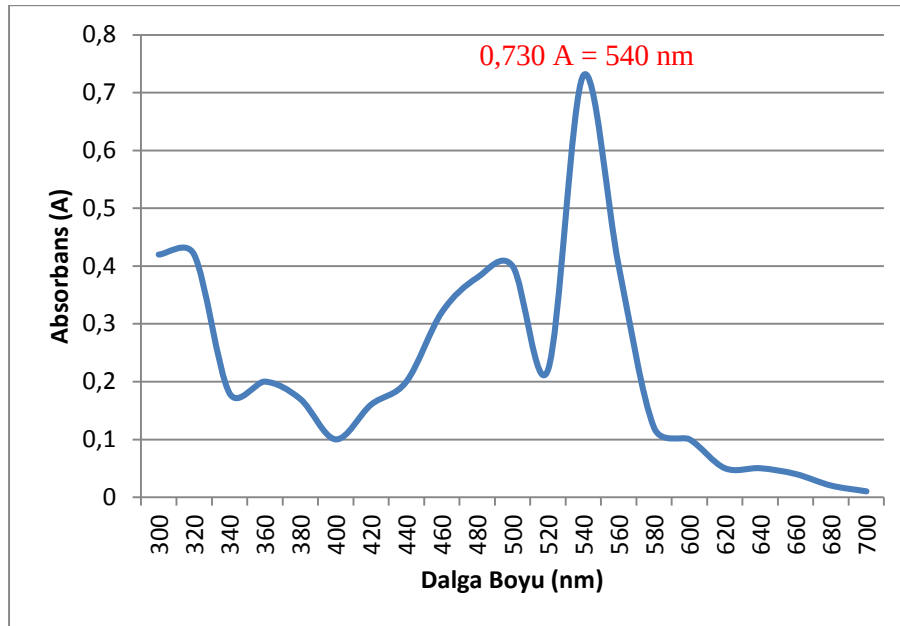
C_{des} ; Desorplanan boya derişimi (mg/L)

5. DENEYSEL BULGULAR VE DEĞERLENDİRME

5.1. Biyosorpsiyon Deneyleri ve Biyosorpsiyon Kinetiği Çalışması

5.1.1. Remazol Red RR boyasının dalga boyunun belirlenmesi

Remazol Red RR için maksimum dalga boyu PG Instruments Ltd. T 80+ UV/VIS Spektrometresi ile belirlenmiştir. UV cihazında spektrum taraması yapılarak, farklı dalga boylarında okunan absorbans değerleri kaydedilmiştir. Farklı dalga boylarında okunan bu absorbans değerleri EK-12’ de verilmiştir. Elde edilen bu verilerle Şekil 5.1’deki grafik elde edilmiştir. Remazol Red RR için maksimum absorbans değeri 540 nm dalga boyu olarak belirlenmiştir. UV spektrofotometresinde yapılan tüm analizler 540 nm dalga boyunda yapılmıştır.

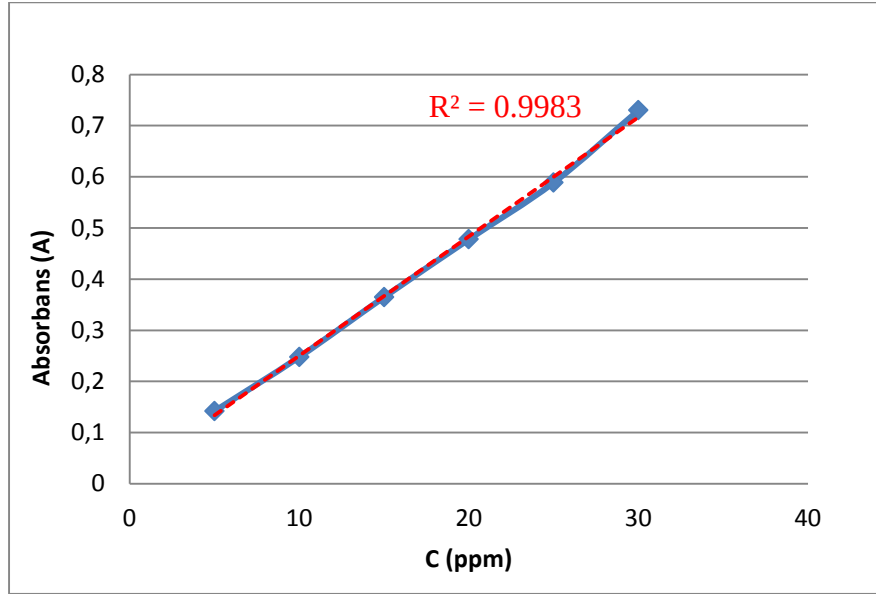


Şekil 5.1. Remazol Red RR için spektrum taraması

5.1.2. Remazol Red RR boyasının kalibrasyon grafiği

Biyosorpsiyon deneylerinde çözeltideki Remazol Red RR boya derişimleri UV spektrofotometresindeki absorbans ölçümüyle belirlenmiştir. Deney süresince elde edilecek olan verilerden derişim değerine ulaşabilmek amacıyla kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur. Bu amaçla 50 ppm’ lik boyar madde çözeltisinden sırası ile 5, 10, 15, 20,

25, 30, 35,40, 45 ppm' lik çözeltiler hazırlanmıştır. Farklı derişimlerdeki bu çözeltilere karşı okunan absorbans değerleri UV spektrofotometresinde elde edilmiştir (EK-13). Okunan bu absorbans değerlerine karşılık gelen boyar madde derişimleri Şekil 5.2' deki gibi grafiğe geçirilerek kalibrasyon grafiği elde edilmiştir. Kalibrasyon grafiğinin R^2 değeri ise 0,9983 olarak bulunmuştur.



Şekil 5.2. Remazol Red RR için kalibrasyon grafiği

5.1.3. Remazol Red RR'nin *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyonunda denge süresinin belirlenmesi

Yapılan bu çalışmada, Remazol Red RR'nin *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyonu sırasında çözeltideki Remazol Red RR derişiminin zaman içinde değişimi gözlenmiş ve böylece biyosorpsiyonun dengeye gelme süresi araştırılmıştır.

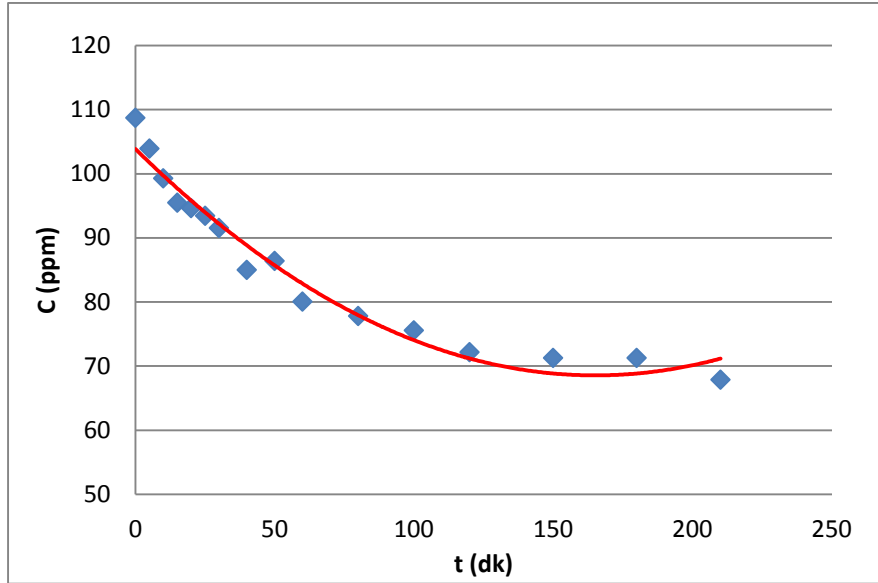
Bu amaç doğrultusunda, ilk olarak oluşabilecek hataları önlemek için, deney sırasında cam erlen kullanıldığında Remazol Red RR derişiminde azalma olup olmadığı, yani boyar maddenin cam tarafından adsorbe edilip edilmediği kontrol edilmiştir. Bu deney sonunda, cam erlende hazırlanan 100 ppm Remazol Red RR çözeltisinin derişiminin değişmediği görülmüştür. Ölçülen deneysel değerler Çizelge 5.1' de verilmiştir.

Çizelge 5.1. *S. cerevisiae* eklenmemiş Remazol Red RR kontrol çözeltilerinin başlangıç ve 210 dk sonundaki derişimleri

	$C_{t=0}$ (ppm)	$C_{t=210}$ (ppm)
Kontrol Çözeltisi I	94,99	90,54
Kontrol Çözeltisi II	91,55	89,99
Kontrol Çözeltisi III	93,79	91,28

Literatürden azo reaktif boyaların biyosorpsiyonu için uygun olan ortam koşulları araştırılmış ve ortalama olarak belirlenen koşullarda bir deney yapılarak biyosorpsiyonun dengeye gelme süresi belirlenmiştir. Bu amaçla literatürdeki yapılmış çalışmalardan yararlanılarak ortam koşulları; pH 2, sıcaklık 25 °C, başlangıç Remazol Red RR boya derişimi 100 ppm, biyokütle derişimi 2 g/L ve karıştırma hızı 130 rpm şeklinde ayarlanmış ve deney sallamalı su banyosunda gerçekleştirilmiştir. Literatür araştırmasına göre, sallama hızı 0 ile 200 rpm arasında arttırıldığı zaman biyosorpsiyon kapasitesi de artmaktadır. Sallama hızı daha fazla arttırıldığı zaman ise mayanın biyosorpsiyon kapasitesinde düşüş gözlenmektedir. Yüksek sallama hızlarında kapasitenin düşük olması, yüksek hızın hücre yüzeyine tutunmuş olan boyayı yüzeyden ayırmakta etkili olduğu şeklinde yorumlanmıştır [9, 111]. Bu çalışma boyunca gerçekleştirilen tüm biyosorpsiyon deneyleri, deneylerde kullanılan sallamalı su banyosunun en yüksek hız değeri olan 130 rpm’ de gerçekleştirilmiştir.

Biyosorpsiyon deneyinde 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 biyosorpsiyon deneyi başlamış ve farklı zamanlarda çözeltiden örnekler alınarak UV’ de analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçlar EK-14’ de verilmiştir. Elde edilen bu veriler yardımıyla çizilen zamana karşı çözelti derişimindeki değişim grafiği Şekil 5.3’ te görülmektedir. Ayrıca bu veriler ile Remazol Red RR biyosorpsiyonu için % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi değerleri hesaplanmıştır.



Şekil 5.3. Remazol Red RR çözeltisi biyosorpsiyonu için zamana bağlı olarak derişim değışimi (pH=2; T=25 °C; C₀=100 ppm; C_b=2 g/L; Karıştırma hızı=130 rpm)

Şekil 5.3'e göre Remazol Red RR boya derişimi ilk 100 dk içinde hızlı bir düşüş göstermiş ve bu aşamadan sonraki süreçte ise biyosorpsiyon, yavaşlayan hızda devam etmiştir. Remazol Red RR biyosorpsiyonunda 210. dakikadan sonra değışimin çok az olduğu saptanmış ve *S. cerevisiae* ile Remazol Red RR boyasının gideriminde dengeye gelme süresi 210 dk olarak belirlenmiştir.

Biyosorpsiyon deneyleri 100 mL' lik erlenlerde, belirlenen koşullarda yapılmıştır. Biyosorpsiyon deneyi sonucunda elde edilen % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi (q_e) değerleri aşağıdaki eşitlikler yardımıyla hesaplanır.

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

$$\% \text{ Giderim} = \frac{108,72 - 67,86}{108,72}$$

$$\% \text{ Giderim} = \% 37,58$$

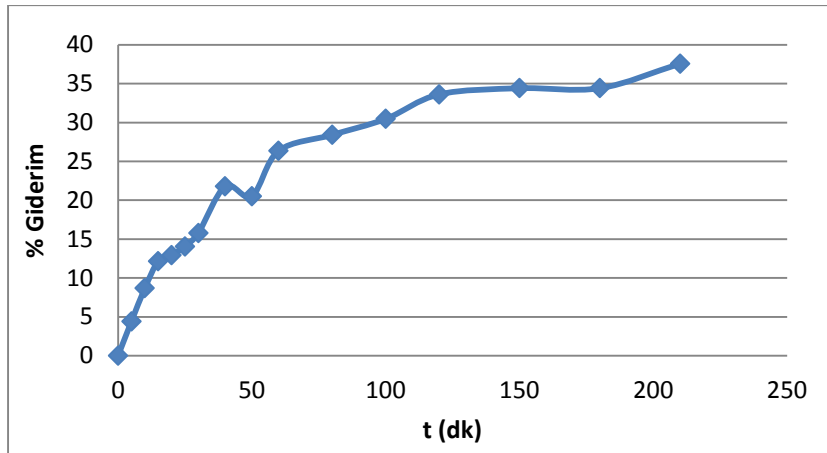
$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (5.2)$$

$$q_e = \frac{(108,72 - 67,86) \times (0,1 L)}{0,2 g}$$

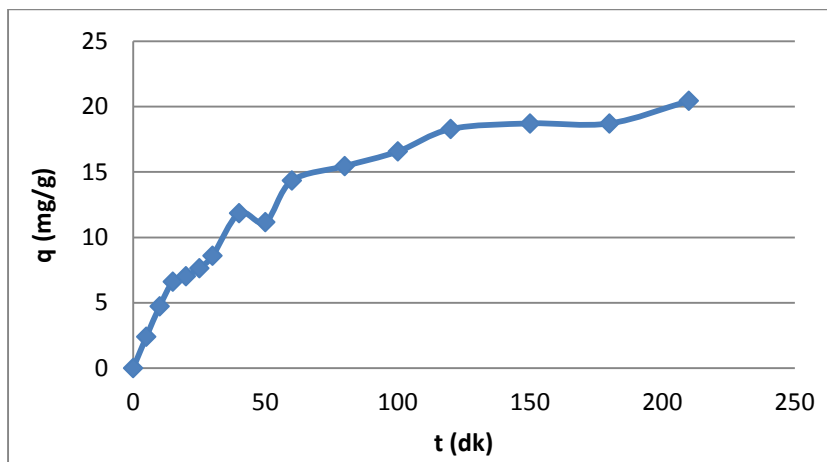
$$q_e = 0,43 \text{ mg/g}$$

% giderim ve biyosorpsiyon kapasitesinin zamana karşı değişimi Şekil 5.4.'te ve hesaplanan % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi verileri EK-14'de verilmiştir.

a)



b)

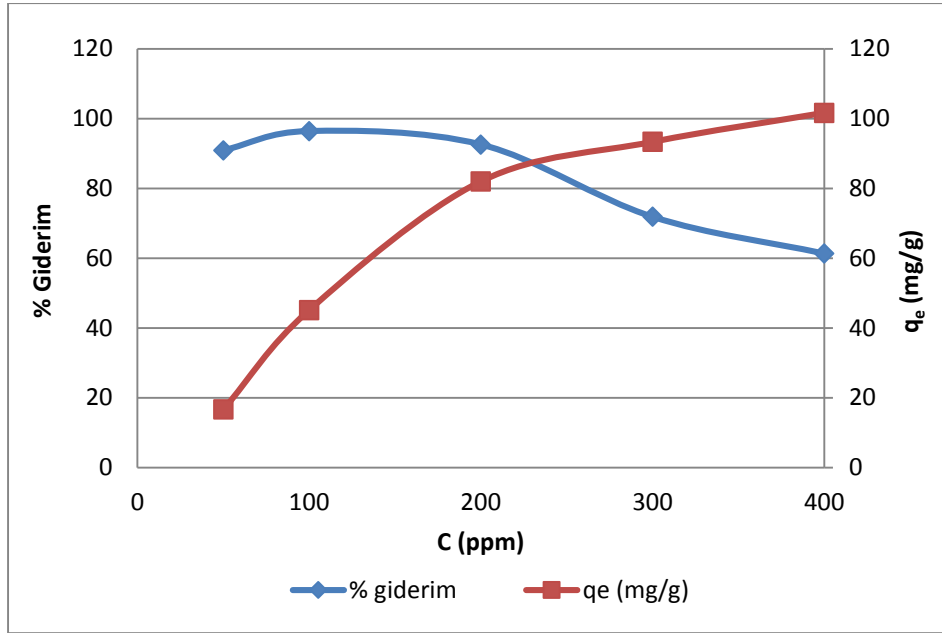


Şekil 5.4. Remazol Red RR çözeltisi biyosorpsiyonu için (a) % giderim ve (b) biyosorpsiyon kapasitesi değerleri

5.1.4. Remazol Red RR'nin *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyonunda başlangıç boya derişiminin etkisi

Remazol Red RR boyasının *S. cerevisiae* ile gerçekleşen biyosorpsiyonuna, başlangıç boya derişiminin etkisini incelemek amacıyla bu çalışma gerçekleştirilmiştir. Biyosorpsiyon deneyleri, başlangıç boya derişimi olarak 50, 100, 200, 300 ve 400 ppm olmak üzere beş farklı değerle gerçekleştirilmiştir. Bu deneyler esnasında ortam koşulları ise, pH 2, sıcaklık 25 °C, biyokütle derişimi 2 g/L ve karıştırma hızı 130 rpm şeklindedir.

EK-15'de verilmiş olan 25°C'deki farklı başlangıç boya iyonu derişimi değerleri için elde edilen denge verileri kullanılarak, her bir başlangıç Remazol Red RR derişim değeri için % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi değerleri hesaplanmıştır. 25°C'deki beş farklı başlangıç boya iyonu derişimi değerleri için % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi grafiği Şekil 5.5'de verilmiştir.



Şekil 5.5. Farklı başlangıç boya derişimi değerlerinde Remazol Red RR çözeltisi biyosorpsiyonu için % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi değerleri (pH=2; $C_b=2$ g/L; $T=25$ °C; Karıştırma hızı=130 rpm)

Şekil 5.5'de görüldüğü üzere başlangıç boya derişimi arttıkça % giderim azalırken, adsorplama kapasitesinin arttığı gözlenmiştir. Sayısal verilerle ele alacak olursak, başlangıç boya derişimi 50 ppm'den 400 ppm'e kadar arttırıldığı zaman Remazol Red RR

boya iyonu için % giderim 90,95'den 61,36'ya düşerken; birim biyokütle başına düşen boya iyonu derişiminin 16,65 mg/g'dan 101,72 mg/g'a arttığı gözlenmiştir. Derişimlerin artmasıyla Remazol Red RR boya 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 [88]. Elde edilen tüm bu sonuçlar doğrultusunda 100 ppm'den daha yüksek derişimlerde % giderim kapasitesinin azalmaya başladığı gözlemlenmiştir. Bu durum, biyokütle üzerindeki adsorpsiyonun doygunluğa ulaşması ile açıklanmaktadır. Remazol Red RR boyasının *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyonunda maksimum boya giderimini sağlamak amacıyla, Remazol Red RR boyasının optimum başlangıç çözelti derişimi 100 ppm olarak belirlenmiştir.

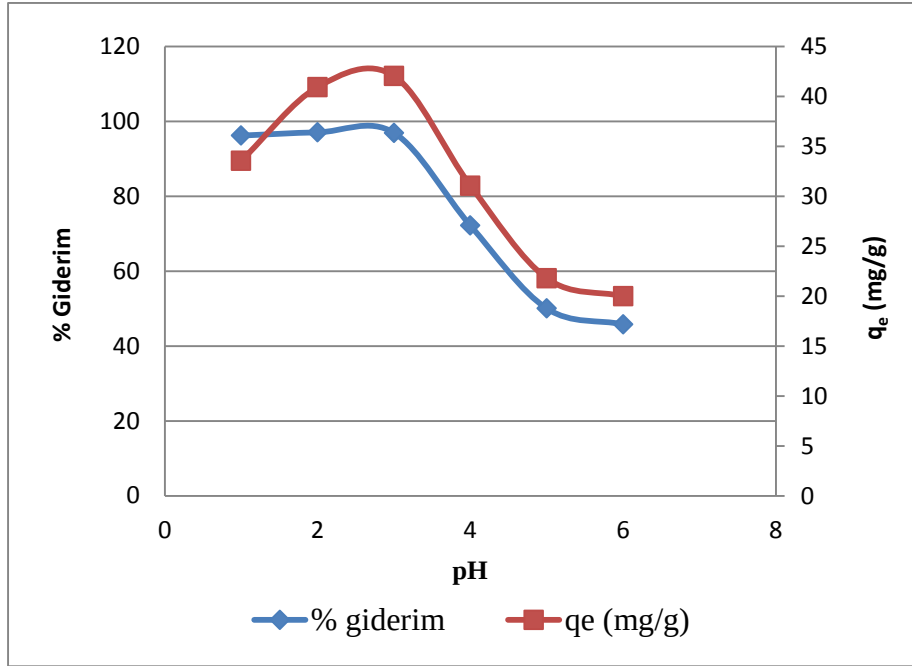
Biyosorpsiyon çalışmalarında, adsorpsiyon verimine başlangıç boya derişiminin önemli bir etkisi vardır. Başlangıç derişimi, sıvı ve katı fazlar arasındaki boyanın tüm kütle aktarımı dirençlerinin üstesinden gelmek için önemli bir itici güç sağlar. Bu nedenle, yüksek başlangıç derişimlerinde adsorpsiyon prosesleri geliştirilmelidir [133].

5.1.5. Remazol Red RR'nin *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyonunda en uygun ortam pH'nın belirlenmesi

Remazol Red RR boyasının *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyonunda pH'ın etkisini incelemek amacıyla farklı pH değerlerinde biyosorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Bu deneyler pH 1; 2; 3; 4; 5 ve 6 değerlerinde gerçekleştirilmiştir. Çözeltileri istenen pH değerine ayarlama işlemi 0,1 M H₂SO₄ ile yapılmıştır. pH ayarlaması sırasında eklenen H₂SO₄'ün hacmi ihmal edilmiştir. Bu deneylerde biyokütle derişimi 2 g/L, başlangıç boya çözeltisi derişimi 100 ppm, sıcaklık 25°C ve karıştırma hızı 130 rpm olarak seçilmiştir.

EK-16'te verilen Çizelge 16.1'de farklı pH (1-6) değerlerinde biyosorpsiyon sonrası elde edilen Remazol Red RR derişimleri gösterilmiştir.

Farklı pH değerleri için elde edilen zamana karşı derişim değerleri kullanılarak her pH değeri için % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi değerleri hesaplanmıştır (EK-16). Bu veriler yardımıyla çizilen farklı pH değerlerinde boya çözeltisi biyosorpsiyonu için % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi grafiği Şekil 5.6'da verilmiştir.



Şekil 5.6. Farklı pH değerlerinde Remazol Red RR çözeltisi biyosorpsiyonu için % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi değerleri ($C_0=100$ ppm; $C_b=2$ g/L; $T=25$ °C; Karıştırma hızı=130 rpm)

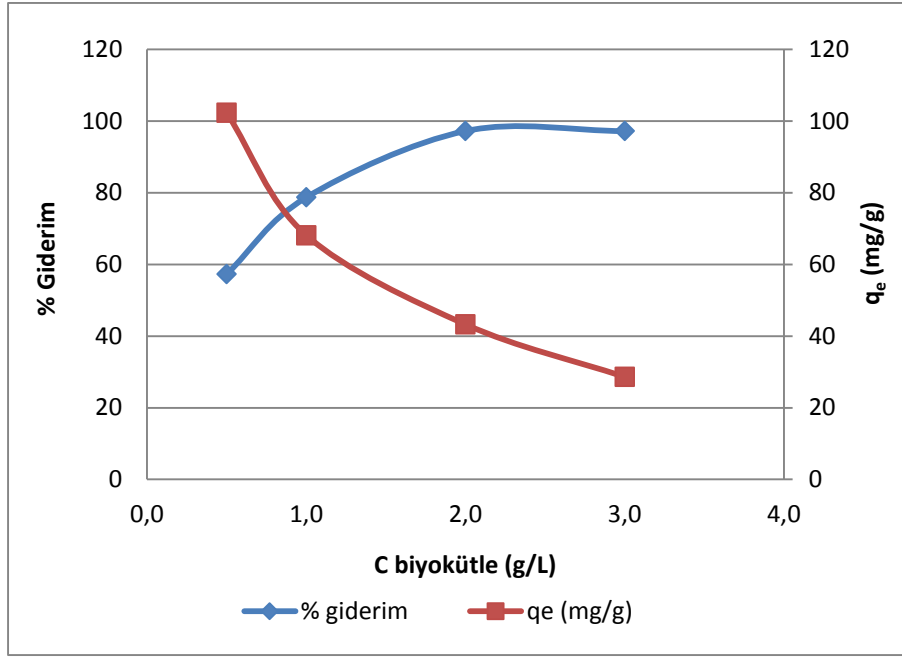
Remazol Red RR boyasının *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyonunda pH'ın etkisini incelemek amacıyla yapılan deneyler sonunda, maya üzerine % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi (q_e) değerleri incelendiğinde, en yüksek değerlerin pH 3' te gerçekleştiği görülmüştür. Bu nedenle, *S. cerevisiae* ile Remazol Red RR biyosorpsiyonu için en uygun pH değeri 3 olarak belirlenmiştir. pH'ın biyosorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisi, hidronyum iyonları ile boyar madde iyonlarının bağlayıcı siteler için rekabetiyle açıklanabilir.

210 dakikalık süre sonunda pH' ın 3 olduğu durumda Remazol Red RR derişimi 2,63 mg/L iken pH'ın 6 olduğu durumda 47,26 mg/L olduğu belirlenmiştir. pH'ın 2 olduğu durumda yüzde giderimin %97,09 ve bisorpsiyon kapasitesinin 40,94 mg/g olduğu tespit edilirken, pH'ın 3 olduğu durumda ise yüzde giderimin %96,97 ve biyosorpsiyon kapasitesinin de 42,06 mg/g olduğu görülmüştür. Bu durumda biyosorpsiyon kapasitesinin en yüksek değeri (42,06 mg/g) pH 3'te gerçekleştiği için ve yüzde giderim oranları pH 2 ve pH 3'te birbirine çok yakın olduğu için en yüksek giderimin (%96,97) olduğu kabul edilerek en uygun pH değeri 3 kabul edilmiştir. Her ne kadar katyonik (bazik) boya biyosorpsiyonu 3' ten büyük pH değerlerinde başarılı olsa da, anyonik (reaktif ve asidik) boyaların biyokütle ile biyosorpsiyonu asidik koşullarda dikkate değer seviyelerdedir [9].

pH'ın, biyosorpsiyon kapasitesini etkileyen en önemli parametrelerden biri olmasının yanı sıra boyanın çözünürlüğü ve renk vermesini etkilediğinden literatürde pH' ın etkisi üzerine çeşitli araştırmalar mevcuttur. *S. cerevisiae* ile Remazol Red RR biyosorpsiyonu için en uygun ortam pH' ını belirlemeden önce, yapılan literatür taraması sonucu, azo reaktif boyaların biyosorpsiyonunda daha düşük pH' larda tutunumların yüksek olduğu görülmüştür. Negatif yüklü boya iyonları ve pozitif yüklü hücre yüzeyi arasındaki elektrostatik çekim nedeniyle daha düşük pH değerlerinde daha yüksek tutulum olabilir. Hidrojen iyonları da maya hücre duvarı ve boya molekülü arasında bir köprü ligantı olarak rol almaktadır [134]. Bu çalışmada pH' ın 3 olarak belirlenmesi sonucun literatürle uyumlu olduğunu göstermektedir.

5.1.6. Remazol Red RR'nin *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyonunda biyokütle derişiminin etkisi

Remazol Red RR boyasının *S. cerevisiae* ile gerçekleşen biyosorpsiyonuna, biyokütle derişimin etkisini incelemek amacıyla biyokütle derişimi 0,5; 1; 2; 3 g/L olacak şekilde dört farklı değerde biyosorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu deneyler esnasında ortam koşulları ise, pH 3, sıcaklık 25 °C, başlangıç boya iyonu derişimi 100 ppm ve karıştırma hızı 130 rpm şeklindedir. EK-17'de verilmiş olan veriler yardımı ile çizilen Şekil 5.7'de, farklı biyokütle derişimlerine karşı Remazol Red RR boya iyonunun % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi değişimleri verilmiştir.



Şekil 5.7. Farklı başlangıç biyokütle derişimi değerlerinde Remazol Red RR çözeltisi biyosorpsiyonu için % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi değerleri (pH=3; $C_0=100$ ppm; $T=25$ °C; Karıştırma hızı=130 rpm)

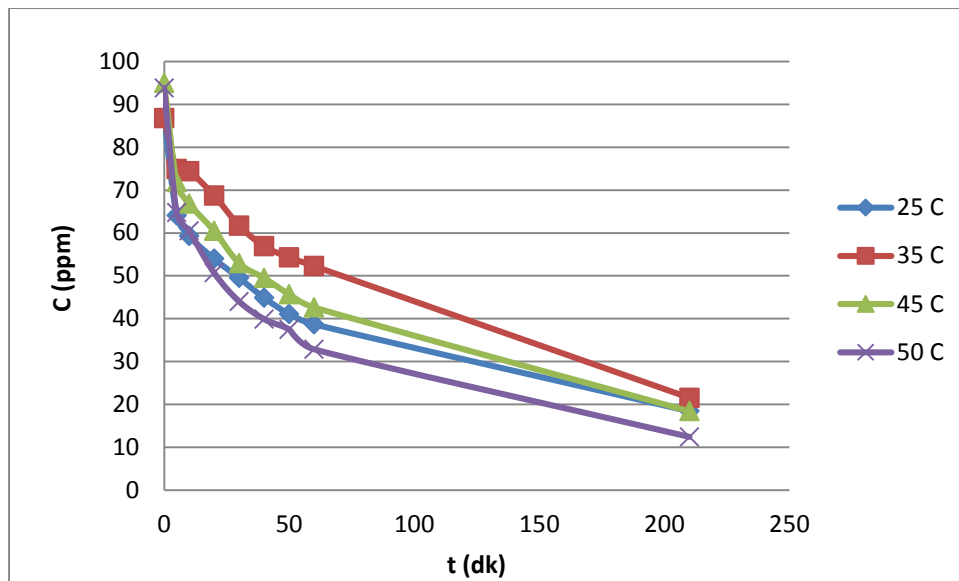
Şekil 5.7’de görüldüğü üzere biyokütle miktarları arttıkça % giderim artarken, adsorplama kapasitesinin azaldığı gözlenmiştir. Biyokütle derişimi 0,5 g/L’den 3 g/L’ye arttırıldığında % giderim 57,27’den 97,22’ye yükselirken, birim biyokütle başına düşen boya iyonu derişiminin de 102,32 mg/g’dan 28,61 mg/g’a düştüğü gözlenmiştir. 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 [68].

Yapılan bu çalışmanın sonuçları incelendiğinde biyokütle derişimi 1g/L iken % giderimin 78,72 ve adsorpsiyon kapasitesinin de 68,15 mg/g görülmüştür. Biyokütle derişimi 2g/L ve 3g/L’de iken daha yüksek giderim sağlamasına karşın, adsorpsiyon kapasitesinin daha düşük olduğu gözlemlenmiştir. Tüm bu sonuçlar göz önüne alındığında ve endüstriyel açıdan düşünüldüğünde işletme giderlerinin artmasını önlemek amacıyla biyokütle derişimi 1 g/L olarak belirlenmiştir.

5.1.7. Remazol Red RR'nin *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyonunda en uygun sıcaklığın belirlenmesi

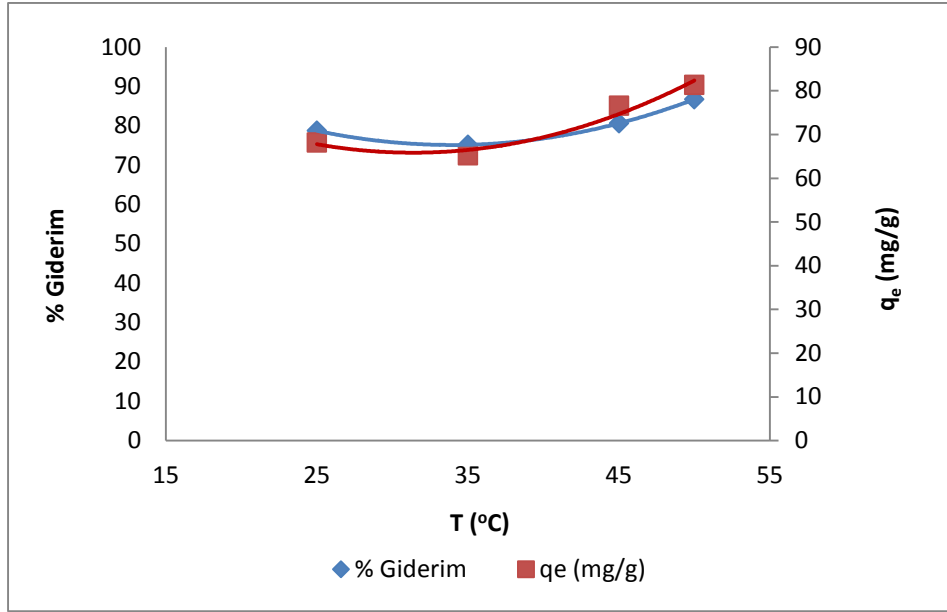
Remazol Red RR boyasının *S. cerevisiae* ile gerçekleşen biyosorpsiyonuna sıcaklığın etkisini incelemek amacıyla bu çalışma gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon izotermelerinin oluşturulabilmesi ve biyosorpsiyon ısısının hesaplanabilmesi için 25°C, 35°C, 45°C, 50°C olmak üzere dört farklı sıcaklık değerinde biyosorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deney için gerekli olan diğer parametreler ise literatürden bakılmış ve ortalama değerler baz alınarak belirlenmiştir. Bu değerler; başlangıç boya çözeltisi derişimi 100 ppm, biyokütle derişimi 1 g/L, pH 3 ve karıştırma hızı 130 rpm olarak seçilmiştir.

Farklı sıcaklık değerlerinde Remazol Red RR boyasının biyosorpsiyonu için zamana bağlı olarak derişim grafiği Şekil 5.8'de verilmiştir.



Şekil 5.8. Farklı sıcaklık değerlerinde Remazol Red RR biyosorpsiyonu için zamana bağlı olarak derişim değışimleri (pH=3; $C_0=100$ ppm; $C_b=1$ g/L; Karıştırma hızı=130 rpm)

Farklı sıcaklıklarda elde edilen zamana karşı derişim değerleri kullanılarak her sıcaklık değeri için ayrı ayrı % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan bu değerler EK-18'de verilmiştir. Şekil 5.9'da 210 dakikalık denge süresi sonunda % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesinin farklı sıcaklıklardaki değışimi gösterilmiştir.



Şekil 5.9. Farklı sıcaklık değerlerinde Remazol Red RR çözeltisi biyosorpsiyonu için % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi değerleri (pH=3; C_0 =100 ppm; C_b =1 g/L; Karıştırma hızı=130 rpm)

Yapılan deneylerin sonuçlarına göre, % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi değerleri incelendiğinde, biyosorpsiyon deneylerinde ortam sıcaklığının artmasıyla birlikte, biyokütle tarafından adsorplanan boya miktarının da arttığı ve en yüksek değerlerin 50°C’de elde edildiği görülmüştür. Böylece bu prosesin endotermik olduğu belirlenmiştir. Sıcaklık artışının, adsorplanan moleküllerin difüzyon hızını arttırdığı ve çözeltinin viskozitesini de düşürdüğü bilinmektedir.

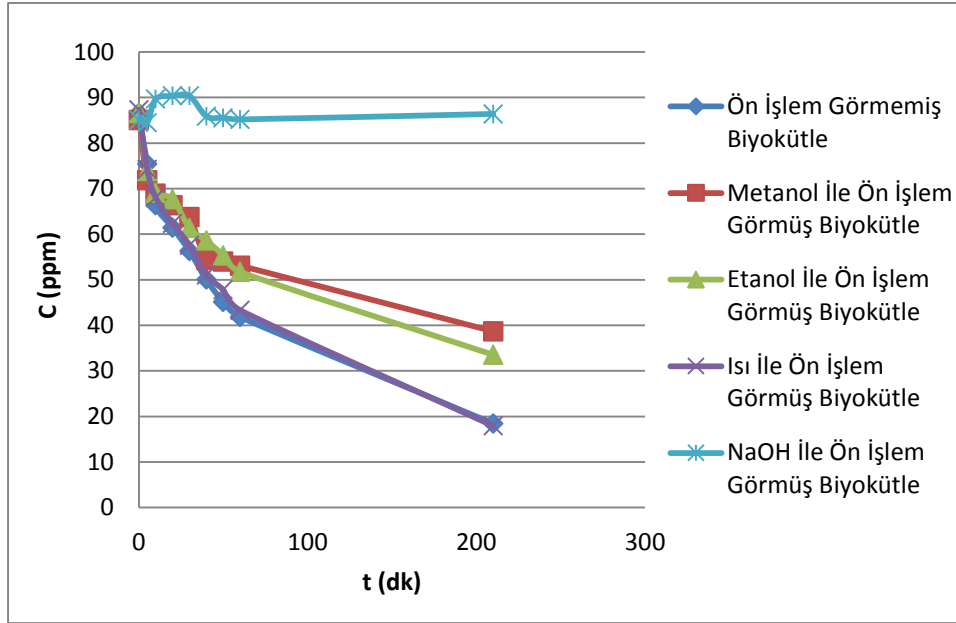
Gelecekte biyokütle tarafından gerçekleştirilen biyosorpsiyonun gerçek uygulamalarında, sıcaklık biyosorpsiyon kapasitesini etkileyen en önemli tasarım parametresi olacaktır. Biyosorpsiyon işlemi, artan sıcaklık ile artan endotermik ya da artan sıcaklık ile azalan ekzotermik bir prosestir. Literatürde sıcaklığın biyosorpsiyona olan etkisini belirlemek amacıyla birçok mikroorganizma türleri ve çeşitli boyalarla yapılan pek çok çalışma mevcuttur. Yapılan bu çalışmalar incelendiğinde, bir kısmının sıcaklık artışıyla birlikte adsorpsiyon kapasitesi ve % giderim artarken, bir kısmının sıcaklık artışıyla birlikte adsorpsiyon kapasitesi ve % giderim azaltmakta, bir kısmında ise sıcaklığın boya biyosorpsiyonu üzerine kayda değer bir etkisinin olmadığı görülmektedir [9,119, 135,136]. *S. cerevisiae* ile Remazol Red RR boyasının giderimi için gerçekleştirilen biyosorpsiyon deneylerinde aynı derişim değerindeki boyaların 25°C, 35°C, 45°C, 50°C sıcaklıklarda sırasıyla %78,20 ; %75,31; %80,21; %86,77 değerlerinde yüzde gideriminin sağlandığı

tespit edilmiştir. Bu sonuçlardan da görüldüğü üzere 100 ppm’lik boya çözeltisindeki boyaların 50°C sıcaklık değerinde, pH 3’te ve 1g/L biyokütle kullanılarak tamamına yakınının (%86,77) uzaklaştırılabildiği görülmüştür. Deney sonuçları bu çerçeveden incelenecek olunursa, sıcaklık 50 °C’den sonra arttırılmaya devam edildiği sürece, biyokütlenin de boya adsorplama kapasitesinin artacağı düşünülmektedir. Deney sonuçlarına göre maksimum % giderim ve adsorplama kapasitesi 50 °C’de gerçekleşmiş olmasına rağmen endüstriyel açıdan düşünüldüğünde, işletme giderlerinin artmasını önlemek amacıyla, bu çalışmada optimum sıcaklık 25 °C olarak belirlenmiştir.

Sonuç olarak, Remazol Red RR boyasının *S.cerevisiae* mikroorganizması ile biyosorpsiyonuna etki eden dört parametre (pH, sıcaklık, başlangıç boya çözeltisi derişimi ve biyokütle derişimi) incelenerek en uygun ortam koşulları; pH 3, sıcaklık 25 °C, başlangıç Remazol Red RR boya çözeltisi derişimi 100 ppm ve biyokütle derişimi 1 g/L olarak belirlenmiştir. Bu koşullarda, biyokütlenin giderim etkinliği değeri % 78,72 ve biyosorpsiyon kapasitesi değeri ise 68,15 mg/g olarak bulunmuştur.

5.1.8. Ön işlem uygulanmış mayaların Remazol Red RR biyosorpsiyonunda kullanımı

Remazol Red RR boyasının *S. cerevisiae* ile gerçekleşen biyosorpsiyonuna, ön işlem uygulanmış mayaların etkisini incelemek amacıyla bu çalışma gerçekleştirilmiştir. Biyosorpsiyonda kullanılan *S. cerevisiae* mayasının giderim etkinliğini arttırmak için mayaya bir takım ön işlemler uygulanmıştır. Bu amaç doğrultusunda metanol, etanol, ısı, NaOH ile ayrı ayrı muamele edilerek, belirlenmiş olan en uygun ortam koşullarında biyosorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Ön işleme tabi tutulan mayalar, Remazol Red RR boyasının *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyonunda en uygun koşullar olan pH 3, 25°C sıcaklık, 100 ppm başlangıç boya çözeltisi derişimi, 1 g/L biyokütle derişimi değerleriyle biyosorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Biyosorpsiyonda kullanılan bu biyokütlelerden elde edilen sonuçlar ön işlem uygulanmamış biyokütlenin kullanımından elde edilen sonuçlar ile karşılaştırılmıştır. Ön işlem uygulanmamış biyokütlenin ve ön işleme tabi tutulmuş bu biyokütlelerin biyosorpsiyonda kullanımları sonucu, derişimin zamana bağlı olarak değışimini gösteren grafik Şekil 5.10’da verilmiştir.



Şekil 5.10. Ön işlem uygulanmış biyokütlelerin belirlenen en uygun ortam koşullarında Remazol Red RR biyosorpsiyonunda kullanım sonuçları (pH=3; T=25 °C; C₀=100 ppm; C_b = 1 g/L; Karıştırma hızı = 130 rpm)

Ön işleme tabi tutulan bu biyokütlelerin belirlenmiş olan en uygun ortam koşullarında biyosorpsiyonda kullanımı sonucu elde edilen zamana karşı derişim verileri kullanılarak, biyokütlelerin % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi değerleri hesaplanmıştır (EK-19).

Elde edilen sonuçlar doğrultusunda metanol ile ön işleme tabi tutulmuş biyokütlenin giderim etkinliğinden olumlu bir sonuç alınamamıştır. *S. cerevisiae* mayasında boya bağlayıcı olarak bulunan karboksilik gruplar vardır ve maya metanol ile muamele edildiğinde hücrede bulunan bu karboksilik asitlerin esterleşmesine neden olmaktadır. Dolayısıyla karboksilik grupların boya bağlama yeteneği esterleşme sonucunda düşmüştür. Metanol ile yapılan biyosorpsiyon sonucu etkin bir verim alınamayarak % giderimin % 78,72'ten % 54,51'e düştüğü gözlemlenmiştir [130].

Literatürde maya hücrelerinde bulunan ve boya iyonu ile kompleks oluşturan çözünebilir proteinlerin, ısı ve etanol gibi bazı denatürasyon prosesleriyle onarıldığı ve böylece biyosorpsiyon prosesinin giderim etkinliğini arttırdığı belirtilmektedir [131]. Fakat bu tez çalışması kapsamında, etanol ile yapılan biyosorpsiyonda % giderimin % 78,72'ten % 61,27'ye düştüğü gözlemlenmiş ve literatür ile uyuşmadığı sonucu çıkarılmıştır.

NaOH ile muamele edilmiş olan biyokütlenin giderim etkinliğinden olumlu bir sonuç alınamamıştır. Alkali uygulaması ile yüzeydeki negatif yükün arttırılması, biyokütlenin giderim etkinliğini olumsuz etkilemiştir.

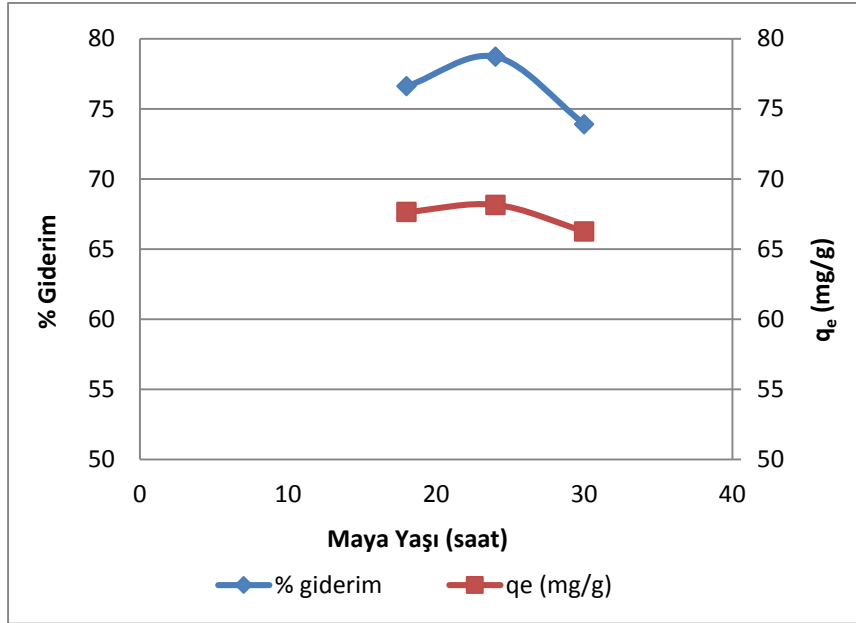
Ön işleme tabi tutulan biyoküteller arasında en iyi sonuç ısı ile muamele gören *S. cerevisiae* mayasından elde edilmiş ve literatür ile uyum sağladığı gözlemlenmiştir. Isı ile muamele edilen biyokütle giderim etkinliğini % 78,72'den % 79,48'e yükselmiştir [131].

Metanol ve etanol ile ön işleme tabi tutulmuş mayaların giderim etkinliğinin yaklaşık olarak aynı olduğu, NaOH ile ön işlem görmüş mayanın biyosorpsiyona önemli dozajda bir etkisinin olmadığı ve ısı ile ön işleme tabi tutulan mayanın ise biyosorpsiyonun giderim etkinliğini arttırdığı söylenebilir.

5.1.9. Üreme eğrisinin farklı fazlarından alınan mayaların Remazol Red RR biyosorpsiyonunda kullanımı

Remazol Red RR boyasının *S. cerevisiae* ile gerçekleşen biyosorpsiyonuna, maya yaşının etkisini incelemek üzere *S. cerevisiae* mayasının üreme eğrisinin farklı fazlarından maya alınmıştır. Belirlenen en uygun ortam koşullarında biyosorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiş, biyosorpsiyon kapasitesi ve giderim etkinlikleri karşılaştırılmıştır. Bu deneyler için, *S. cerevisiae*'nin logaritmik ve durağan fazlarından maya alınmıştır. *S. cerevisiae*'nin üreme eğrisinde logaritmik faz 13. ile 25. saatler arasında değişmektedir [129]. Bu nedenle, logaritmik fazdan 18. ve 24. saatlerde, durağan fazdan ise 30. saatte mayalar alınmıştır. Farklı yaşlardaki bu mayalar ile Remazol Red RR boyasının *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyonunda en uygun koşullar olan pH 3, 25°C sıcaklık, 100 ppm başlangıç boya çözeltisi derişimi, 1 g/L biyokütle derişimi değerleriyle biyosorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. *S. cerevisiae* mayası için üreme eğrisi EK-5'te verilmiştir.

Üreme eğrisinin logaritmik ve durağan fazlarından alınmış olan biyokütellerin en uygun ortam koşullarında biyosorpsiyon deneylerinde kullanımı sonucu elde edilen zamana karşı derişim verileri kullanılarak, biyokütellerin % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi değerleri hesaplanmıştır. Bu değerler Ek- 20'de yer almaktadır. Bu değerler sonucu elde edilen grafik ise, Şekil 5.11'de verilmiştir.



Şekil 5.11. 25 °C’de farklı maya yaşı değerlerinde Remazol Red RR çözeltisi biyosorpsiyonu için % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi değerleri (pH=3; T=25 °C; C₀=100 ppm; C_b = 1 g/L; Karıştırma hızı = 130 rpm)

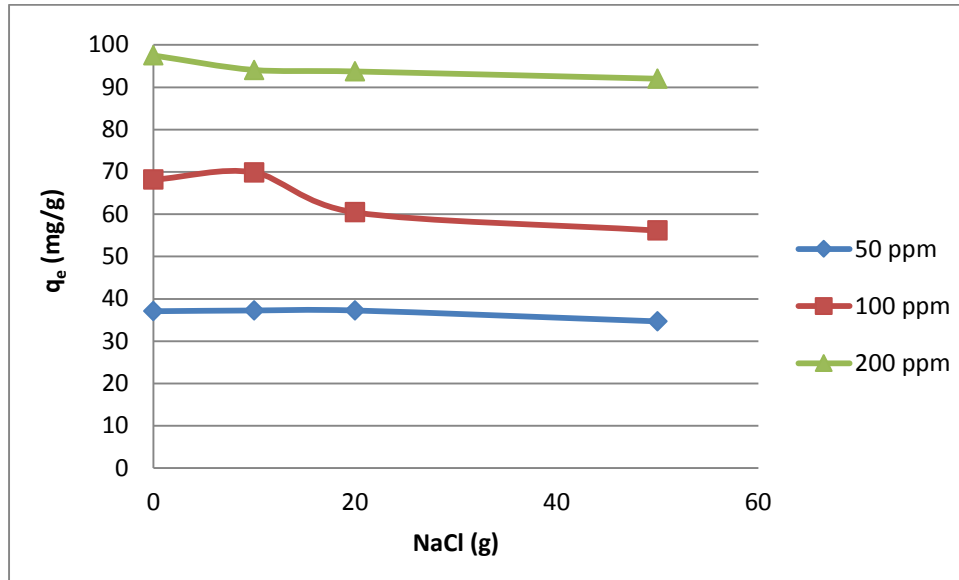
Yapılan bu çalışmanın sonuçları incelendiğinde, üreme eğrisinin logaritmik fazından alınan 18. saatteki mayanın boya giderim etkinliği % 76,61 iken, 24. saatte alınan mayanın boya giderim etkinliği % 78,72’tür. Üreme eğrisinin durağan fazından alınan 30. saatteki mayanın boya giderim etkinliği ise % 73,90’dır. En yüksek giderimin 24. saatte alınan maya ile yapıldığı gözlemlenmiştir. Her üç mikroorganizma (18. saat, 24. saat ve 30. saat) ile gerçekleşen biyosorpsiyon deneyleri sonucu % boya gideriminin birbirine yakın olduğu ve maya yaşının boya giderimi üzerine önemli bir etkisi olmadığı gözlemlenmiştir.

5.1.10. Remazol Red RR’nin *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyonuna tuz etkisi

Tekstil boyar maddelerinin kumaşa iyi tutunmasını sağlamak için boyama banyosuna oldukça yüksek miktarda tuz eklenmektedir. Böylece tekstil sanayi inorganik tuzlarla epeyce yüklenmiş oldukça renkli büyük miktarda atık su üretmektedir [137, 138]. Bu nedenle boya atık suyunun içindeki tuz derişimi biyosorpsiyon kapasitesini etkileyen en önemli faktörlerden biridir [9].

Remazol Red RR boyasının *S. cerevisiae* ile gerçekleşen biyosorpsiyonuna, tekstil atık suyu içerisinde bulunması muhtemel olan tuzun etkisini incelemek amacıyla farklı

başlangıç boya derişimlerindeki çözeltilere 10; 20; 50 g/L derişimlerde NaCl eklenmiştir. Biyosorpsiyon deneyleri 25 °C sıcaklık, 50- 100- 200 ppm ve pH 3'te gerçekleştirilmiştir. Remazol Red RR gideriminin çözeltideki tuz derişimine bağılı olarak değışimi grafikleri, EK-21'de verilen veriler yardımıyla çizilmiştir ve elde edilen grafik, şekil 5.12'de verilmiştir.



Şekil 5.12. 25 °C'de farklı boya derişimlerinde, tuz derişiminin Remazol Red RR çözeltisi biyosorpsiyonu için biyosorpsiyon kapasitesi değerleri (pH=3; T=25 °C; $C_b = 1$ g/L; Karıştırma hızı = 130 rpm)

Tekstil atık suundaki tuzun biyosorpsiyon deneylerine etkisini incelemek amacıyla yapılmış literatür araştırmalarında, çözeltideki tuz derişimi arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin düştüğü gözlemlenmiştir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde, 50 ppm boya derişimindeki çözeltide tuz bulunmadığı takdirde % 84,27 giderim sağlanıyorken, aynı koşullardaki çözeltide 50 g/L derişiminde tuz eklenmiş ise % 73,37 giderim sağlanabilmektedir. Ayrıca, tuzun bulunmadığı durumda biyosorpsiyon kapasitesi 37,08 mg/g iken, 50 g/L tuz eklendiği durumda 34,67 mg/g' a düşmektedir. Benzer durumlar 100 ppm ve 200 ppm boya derişimleri için de geçerlidir. Boya derişimi arttıkça tuzun biyosorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisi artmaktadır.

Deneyler sonucunda, maya üzerine % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi değerleri (EK-21) incelendiğinde, çözeltideki tuzun varlığının adsorpsiyon kapasitesini olumsuz etkilediği görülmektedir. Ek olarak, tuz derişiminin sabit olduğu durumlarda boya derişimi arttırıldığında, % giderimin azaldığı, biyosorpsiyon kapasitesinin arttığı görülmektedir.

Artan tuz derişimi ile mikroorganizmanın biyosorpsiyon yeteneğindeki azalma biyosorpsiyon mekanizmasının bir sonucu olabilir. Klorür iyonları ile boya iyonlarının biyosorbent yüzeyindeki aynı bağlanma sitelerine bağlanma konusundaki rekabeti nedeniyle tuz derişimi biyosorpsiyonu önemli derecede etkileyebilir. Diğer bir neden ise iyonik kuvvet artar ve biyosorbentın aktif sitelerinin ve boyanın aktivitesi düşer. Böylece biyosorbentın adsorplama kapasitesi düşmektedir [139]. Tüm bu sonuçlardan, çözeltide bulunması muhtemel klorür gibi bazı anyonların boya iyonları ile kompleks oluşturduğu ve bu nedenle adsorpsiyon prosesinin ters yönde etkilendiğı düşünölmektedir.

5.1.11. Elde edilen verilerin denge izotermlerine uygulanması

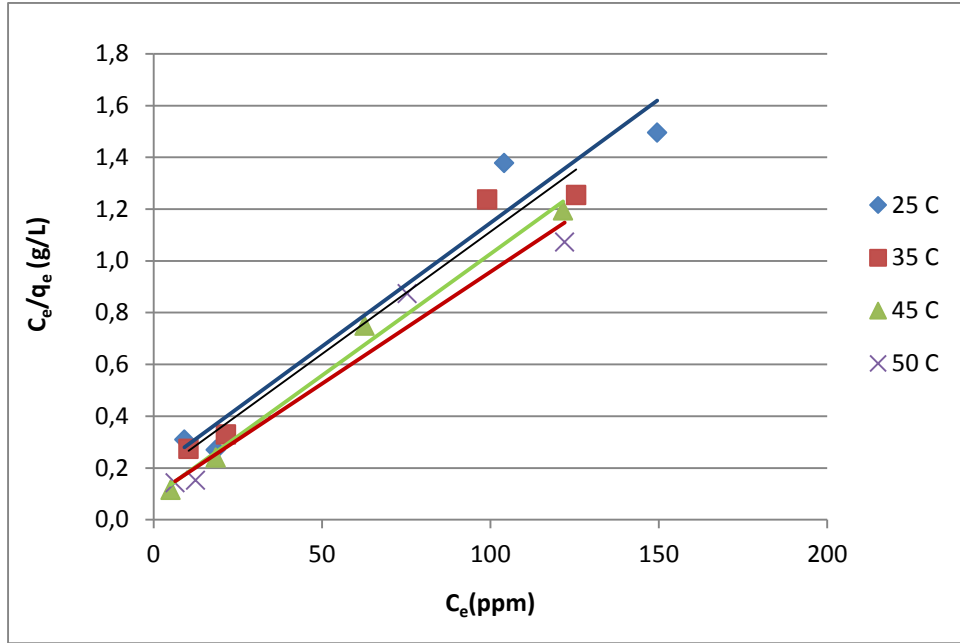
Remazol Red RR boyasının *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyonunun uyumlu olduğı adsorpsiyon izotermelerini incelemek amacıyla pH 3 ve 1 g/L biyosorbent derişimi şartlarında; 50, 100, 200 ve 250 ppm başlangıç boya derişimlerinde; 25, 35, 45 ve 50°C sıcaklıklarında deneyler yapılmıştır.

Biyosorpsiyon deney sonuçlarından (EK-22) elde edilen veriler Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermlerine uygulanmıştır. Biyosorpsiyon sistemine en uygun izotermin belirlenebilmesi için korelasyon katsayısı (R^2) ve ortalama hataların karesi (Mean Square Error-MSE) yöntemiyle sonuçlar değeriendirilmiştir.

Remazol Red RR biyosorpsiyonu için en uygun olan denge izotermi belirlenirken öncelikle her üç izoterm (Langmuir, Freundlich ve Temkin) için elde edilen veriler verilecek daha sonra bu üç izoterme olan uygunluk karşılaştırmalı olarak incelenecektir.

Langmuir izotermi

Şekil 5.13'te Langmuir izotermi için elde edilmiş olan verilerle, çözelti denge derişimine karşı elde edilmiş olan C_e/q_e değeri grafiğı geçirilmiştir.



Şekil 5.13. Remazol Red RR boyası için farklı sıcaklıklardaki (25, 35, 45 ve 50 °C) Langmuir izotermi

EK-23'te verilmiş olan veriler yardımıyla, Langmuir izotermi için çizilen bu denge eğrilerinden elde edilen Langmuir model parametreleri Çizelge 5.2'de, Langmuir modeli ile hesaplanan $q_{e,calc}$ değerleri Çizelge 5.3'te verilmiştir.

Çizelge 5.2. Remazol Red RR boyası için farklı sıcaklıklarda hesaplanan Langmuir model parametreleri

T (°C)	a	b	q_s (mg/g)	R^2	q_e
25	5,17	0,04	105,26	0,95	68,15
35	5,92	0,05	106,38	0,96	65,24
45	11,37	0,10	106,38	0,98	76,57
50	10,65	0,09	116,27	0,96	81,37

Tüm sıcaklıklarda (25, 35, 45 ve 50 °C) elde edilmiş olan korelasyon katsayıları Langmuir modeli ile çok iyi uyum sağlamıştır ($R^2 = 0,95; 0,96; 0,98; 0,96$).

Dört farklı sıcaklık değeri için (25, 35, 45 ve 50 °C) Langmuir izotermi üzerinden elde edilmiş olan q_s değerleri, deneysel olarak belirlenen q_e değerlerinden tüm sıcaklıklarda

büyük çıkmıştır. Bu durum, mikroorganizma yüzeyinin boya iyonları tarafından tamamen kaplanmadığını sonucunu göstermektedir [68].

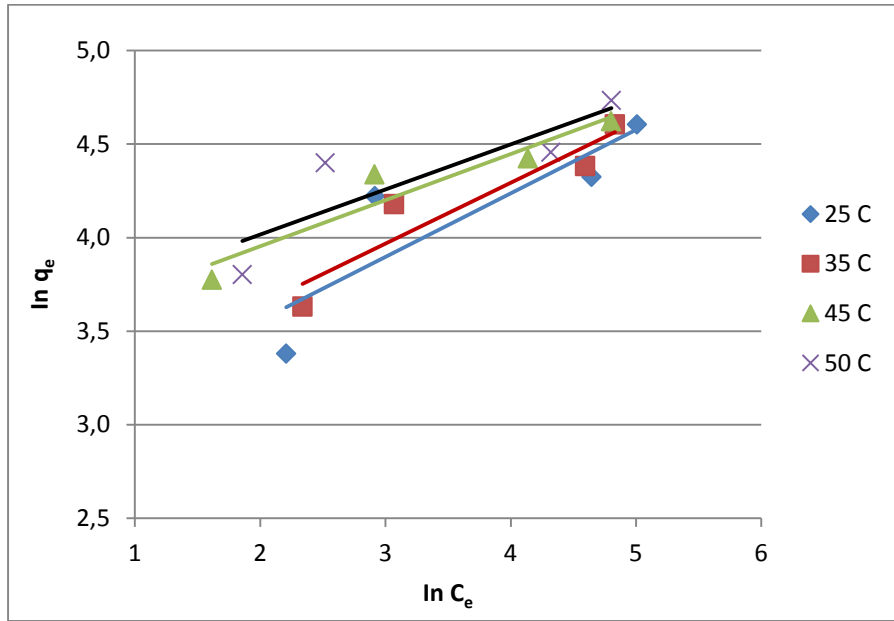
Çizelge 5.3. Remazol Red RR boyası için farklı sıcaklıklarda Langmuir modeli ile hesaplanan $q_{e,calc}$ değerleri

C_0 (ppm)	C_e (ppm)	q_e (mg/g)	$q_{e,cal}$ (mg/g)
25 °C			
50	9,09	29,35	32,52
100	18,43	68,15	50,05
200	104,08	75,55	88,05
250	149,46	99,93	92,65
35 °C			
50	10,35	37,77	38,90
100	21,51	65,24	57,99
200	98,99	80,00	90,10
250	125,45	100,00	93,12
45 °C			
50	5,03	43,61	37,21
100	18,42	76,57	70,58
200	62,59	83,43	92,58
250	121,59	101,72	98,81
50 °C			
50	6,40	44,81	43,00
100	12,41	81,37	61,89
200	75,30	86,18	101,64
250	122,02	113,73	106,82

Farklı sıcaklıklarda, deneysel olarak bulunan q_e değerleri ile Langmuir modeli ile hesaplanan $q_{e,calc}$ değerlerinin genel olarak birbirine yakın olduğunu gözlenmiştir.

Freundlich izotermi

25, 35, 45 ve 50 °C’de Freundlich izotermelerini çizebilmek için, EK-24’te verilmiş olan veriler yardımıyla, $\ln C_e$ ’ye karşı $\ln q_e$ değerleri grafiğe geçirilmiştir (Şekil 5.14.).



Şekil 5.14. Remazol Red RR boyası için farklı sıcaklıklardaki (25, 35, 45 ve 50 °C) Freundlich izotermi

Çizilen bu denge eğrilerinden elde edilmiş olan Freundlich model parametreleri Çizelge 5.4.’te, Freundlich modeli ile hesaplanan $q_{e,calc}$ değerleri ise Çizelge 5.5.’da verilmiştir.

Çizelge 5.4. Remazol Red RR boyası için farklı sıcaklıklarda hesaplanan Freundlich model parametreleri

T (°C)	R^2	K_f	n
25	0,75	17,75	2,94
35	0,88	19,96	3,08
45	0,90	31,82	4,06
50	0,75	34,31	4,15

Burada K_f ve n sırasıyla adsorpsiyon kapasitesini ve verimliliği ifade eder. K_f , adsorpsiyon verimliliği için göreceli olarak kullanılan önemli bir sabittir ve n 'in önemi ise adsorpsiyonun uygunluğunun göstergesidir. $n>1$ olması adsorpsiyonun uyumlu doğasının göstergesidir [140].

Korelasyon katsayılarının ($R^2=0,75; 0,88; 0,90; 0,75$) Freundlich modeli için her sıcaklık değerinde çok iyi uyum sağlamadığı görülmüştür. Freundlich modeline en yüksek uygunluk ($R^2=0,90$) 45 °C'de gözlenirken en düşük uygunluk ($R^2=0,75$) 25°C ve 50°C'de gözlenmiştir. Ancak, K_f ve n değerlerinin yüksek olması istenen düzeyde adsorpsiyonun gerçekleşmiş olduğuna işaret etmektedir.

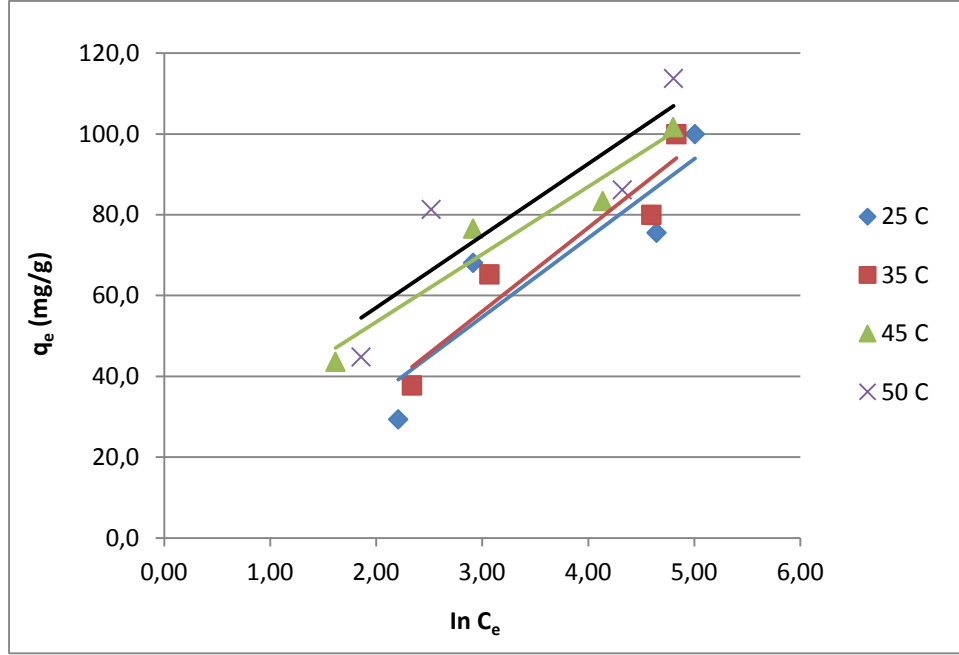
Çizelge 5.5. Remazol Red RR boyası için farklı sıcaklıklarda Freundlich modeli ile hesaplanan $q_{e,calc}$ değerleri

C_0 (ppm)	C_e (ppm)	q_e (mg/g)	$q_{e,cal}$ (mg/g)
25 °C			
50	9,09	29,35	37,60
100	18,43	68,15	47,82
200	104,08	75,55	86,17
250	149,46	99,93	97,46
35 °C			
50	10,35	37,77	42,68
100	21,51	65,24	54,14
200	98,99	80,00	88,94
250	125,45	100,00	96,07
45 °C			
50	5,03	43,61	47,39
100	18,42	76,57	65,27
200	62,59	83,43	88,24
250	121,59	101,72	103,94
50 °C			
50	6,40	44,81	53,64
100	12,41	81,37	62,91
200	75,30	86,18	97,08
250	122,02	113,73	109,05

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

Temkin izotermi

25, 35, 45 ve 50 °C’de Temkin izotermelerini çizebilmek için, EK-25’te verilen veriler yardımıyla, $\ln C_e$ ’ye karşı q_e değerleri grafiğe geçirilmiştir (Şekil 5.15.).



Şekil 5.15. Remazol Red RR boyası için farklı sıcaklıklardaki (25, 35, 45 ve 50 °C) Temkin izotermi

Çizilen bu denge eğrilerinden elde edilmiş olan Temkin model parametreleri Çizelge 5.6’de, Temkin modeli ile hesaplanan $q_{e,calc}$ değerleri Çizelge 5.7’de verilmiştir.

Çizelge 5.6. Remazol Red RR boyası için farklı sıcaklıklarda hesaplanan Temkin model parametreleri

T (°C)	R^2	A_T	B_T
25	0,80	0,81	126,80
35	0,90	0,74	123,69
45	0,93	3,30	158,03
50	0,78	3,34	150,97

Çizelge 5.7. Remazol Red RR boyası için farklı sıcaklıklarda Temkin modeli ile hesaplanan $q_{e,calc}$ değerleri

C_0 (ppm)	C_e (ppm)	q_e (mg/g)	$q_{e,cal}$ (mg/g)
25 °C			
50	9,09	29,35	39,20
100	18,43	68,15	53,02
200	104,08	75,55	86,85
250	149,46	99,93	93,92
35 °C			
50	10,35	37,77	42,36
100	21,51	65,24	57,51
200	98,99	80,00	89,11
250	125,45	100,00	94,02
45 °C			
50	5,03	43,61	47,03
100	18,42	76,57	68,75
200	62,59	83,43	89,22
250	121,59	101,72	100,33
50 °C			
50	6,40	44,81	54,51
100	12,41	81,37	66,29
200	75,30	86,18	98,36
250	122,02	113,73	106,94

Hesaplanan korelasyon katsayılarının ($R^2=0,80$; $0,90$; $0,93$; $0,78$) Temkin modeli için her sıcaklık değerinde çok iyi uyum sağlamadığı görülmüştür. Temkin modeline en yüksek uygunluk ($R^2=0,93$) 45 °C’de gözlenirken, en düşük uygunluk ($R^2=0,78$) 50°C’de gözlenmiştir. Temkin izoterm eşitliklerinden elde edilen q_e değerlerinin deneysel veriler ile

örtüşmemektedir. Remazol Red RR biyosorpsiyonun Temkin izotermi ile açıklanması zordur.

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

S. cerevisiae ile Remazol Red RR biyosorpsiyonu için en uygun adsorpsiyon izoterminin belirlenmesi için Şekil 5.13 Şekil 5.14 ve Şekil 5.15’de verilen izoterm korelasyon katsayıları ve ortalama hataların karesi yöntemiyle değerlendirilmiştir.

Çizelge 5.8. Çeşitli sıcaklıklardaki denge modellerinin korelasyon katsayısı

	25°C	35°C	45°C	50°C
Langmuir Modeli	0,95	0,96	0,98	0,96
Freundlich Modeli	0,75	0,88	0,90	0,75
Temkin Modeli	0,80	0,90	0,93	0,78

Çizelge 5.9. Çeşitli sıcaklıklardaki denge modelleri için ortalama hataların karesi yöntemiyle hata hesabı

	25°C	35°C	45°C	50°C
Langmuir Modeli	136,76	40,79	42,21	147,37
Freundlich Modeli	150,06	60,67	42,51	139,99
Temkin Modeli	122,47	49,92	37,05	129,05

Çizelge 5.8’den görüldüğü üzere Langmuir, Freundlich ve Temkin denge modellerinin bütün sıcaklıklar için korelasyon katsayıları değerlendirildiğinde tüm sıcaklıklar için en yüksek uyumun Langmuir modeliyle sağlandığı görülmektedir. Ortalama hataların karesi yönteminde ise düşük sonuçlar yüksek uyumu işaret etmektedir. Bu durum göz önünde bulundurularak, tüm sıcaklıklar için bir değerlendirme yapıldığında mevcut biyosorpsiyonun Temkin modeli ile iyi bir şekilde açıklanacağı düşünülmüştür. Fakat ortalama hataların karesi yönteminde her üç model için de çıkan sonuçların birbirine

yakınlığı göz önünde bulundurulursa korelasyon katsayılarının daha belirleyici olacağı düşünülmüştür. Dolayısıyla *S. cerevisiae* ile Remazol Red RR biyosorpsiyonunun Langmuir modeliyle daha iyi açıklanacağı düşünülmüştür.

Lagmuir izoterm modeli, absorplanan moleküller arasındaki etkileşimin ihmal edildiği homojen yüzeyler üzerindeki adsorpsiyonda yaygın olarak kullanılan bir modeldir [141]. Böylece, adsorplayıcı üzerinde aynı enerjiye sahip, sabit sayıda aktif bölge bulunduğu, 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 [85,88].

Deniz ve Saygıdeğer tarafından yapılan çalışmada, doğal bir biyosorbent olan *Paulownia tomentosa*'nın yaprak tozu üzerine Acid Oranj 52 biyosorpsiyonunun denge, kinetik ve termodinamik çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Söz konusu çalışmada, Lagmuir ve Temkin izoterm modelleri için korelasyon katsayıları sırasıyla 0,963 ve 0,974 rapor edilirken MSE değerleri de 7,84 ve 3,06 olarak bulunmuştur. Korelasyon sayılarının yüksek oluşu ve MSE düşük oluşu göz önünde bulundurulduğunda biyosorpsiyon sisteminin hem Lagmuir hem de Temkin izoterm modeliyle açıklanabileceği vurgulanmıştır [115].

Suteu ve arkadaşları tarafından yürütülen bir çalışmada, Brilliant Red HE-3B boyasının *S. cerevisiae* biyokütlesi üzerine biyosorpsiyonunda, korelasyon katsayılarının ve MSE değerlerinin değerlendirilmesi sonucu biyosorpsiyon işleminin hem Freundlich and Langmuir modelleriyle açıklanabileceği söylenmiştir. 20 °C'de Freundlich and Langmuir modelleri için korelasyon katsayıları sırasıyla 0,999; 0,994 iken MSE değerleri de sırasıyla 21,67; 5,16'dır. Freundlich model sabiti (n) $n > 1$ olması bisorpsiyonun uygunluğunu gösterirken, Langmuir modelinde ise sıcaklığın atmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin (q) artmasının biyosorpsiyon sitelerinin daha kolay ulaşılabilirliğinin bir göstergesi olarak yorumlanmıştır [120].

Farah ve El-Gendy tarafından yürütülen bir çalışmada, Acid Red anyonik boyasının *S. cerevisiae* biyokütlesi üzerine biyosorpsiyonundaki kinetik ve denge performansını araştırmışlardır. Çalışılan biyosorpsiyon sisteminde denge modelinin belirlenmesi için Langmuir, Freundlich, Temkin, ve Halsey modelleri kullanılmıştır. Bu modeller için korelasyon katsayıları (R^2) sırasıyla 0,989; 0,899; 0,966; 0,899 ve standart sapma değerleri

0,099; 0,398; 0,305; 0,734 olarak belirlenmiştir. Bu değerler doğrultusunda biyosorpsiyon sistemini en iyi açıklayan modelin, sorpsiyon sitelerinin aynı özellikte ve eşit enerji değerinde olduğu düşünülen homojen adsorbent üzerine tek tabakalı adsorpsiyonu baz alan Langmuir modeli ile açıklanacağı söylenmiştir [121].

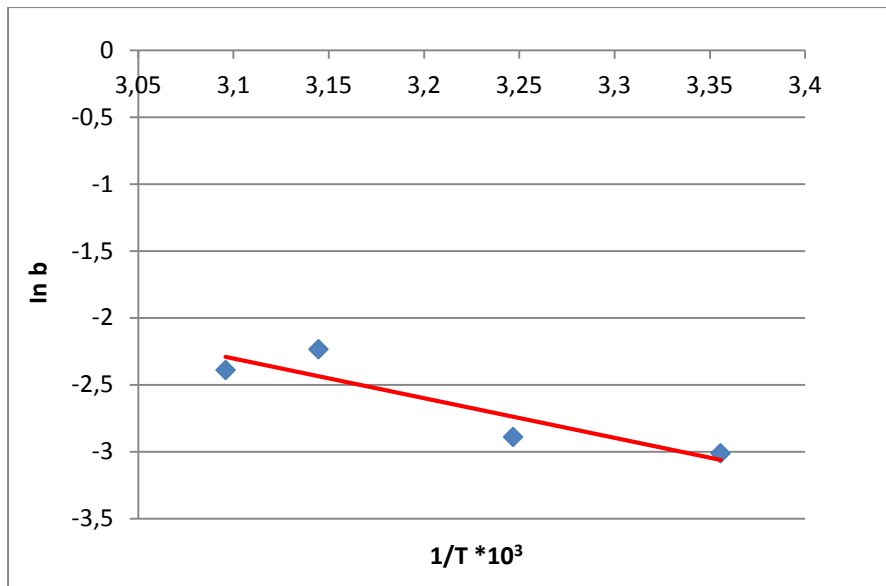
5.1.12. Remazol Red RR boyasının *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyon ısısının belirlenmesi

Remazol Red RR boyasının *S. cerevisiae* ile gerçekleşen biyosorpsiyonunda, 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 ($1,987 \text{ kcal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) ve T sıcaklık (K) tır. EK-26'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. Remazol Red RR boyası için Langmuir modelinden elde edilen b sabitleri kullanılarak çizilen biyosorpsiyon ısısı grafiği

Bu grafik kullanılarak, biyosorpsiyon ısısı (ΔH) 5,889 kcal/mol, b_0 sabiti ise 976,23 olarak belirlenmiştir.

Remazol Red RR boyasının *S. cerevisiae* ile gerçekleşen biyosorpsiyonunda, hesaplanan ΔH değerinin pozitif olması biyosorpsiyon prosesinin endotermik olduğunu kanıtlamaktadır ve artan sıcaklık ile biyosorpsiyonun arttığını göstermektedir. Böylece, sıcaklığın biyosorpsiyona etkisi belirlemek amacıyla daha önce yapılmış olan deneyden elde edilen sonuç ile uyum sağlamaktadır. Genel olarak, fiziksel adsorpsiyon ısısı 1 kcal/mol'den büyük değildir. Kimyasal adsorpsiyon ısısı 20 – 50 kcal/mol arasındadır [68]. Bu çalışma sonucu, biyosorpsiyon ısısı yaklaşık 5,889 kcal/mol olarak belirlendiği için biyosorpsiyonun, kısmen fiziksel adsorpsiyonu, kısmen de kimyasal adsorpsiyonu içerdiği düşünülmektedir.

Kim ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, kurşun, bakır ve kadmiyumun *S. cerevisiae* üzerine biyosorpsiyonu incelenmiştir. Yapılan hesaplamalar sonucu, kurşun, bakır ve kadmiyum için biyosorpsiyon ısıları sırasıyla 4,06; 3,30 ve 5,35 kcal.mol⁻¹ olarak bulunmuştur. Biyosorpsiyon ısıları değerleri reaksiyonların endotermik olduğunu göstermektedir. Genel olarak, fiziksel adsorpsiyon ısısı 1 kcal.mol⁻¹'den büyük değil iken kimyasal adsorpsiyon ısısı da 20 – 50 kcal.mol⁻¹ arasındadır. Bu biyosorpsiyon sisteminde, adsorpsiyon ısıları 3,3–5,4 kcal.mol⁻¹ arasında olduğu için, biyosorpsiyonun hem fiziksel hem de kimyasal adsorpsiyonu içerdiği düşünülmektedir [142].

Literatürde bulunan biyosorpsiyon denge verileriyle yapılmış adsorpsiyon izoterm çalışmaları incelendiğinde rapor edilen sonuçların mevcut çalışma kapsamında elde edilen sonuçlarla uyumlu olduğu görülmüştür.

5.1.13. Elde edilen verilerin kinetik modellere uygulanması

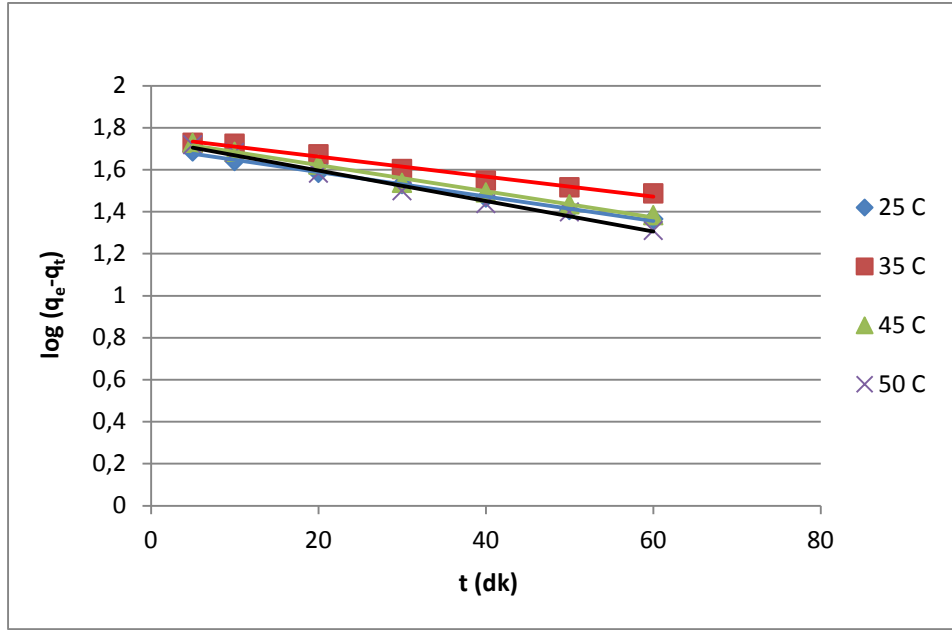
S. cerevisiae ile Remazol Red RR boyasının biyosorpsiyonu için en uygun ortam koşullarının belirlenmesi amacıyla yapılmış olan deneylerden elde edilen veriler, birinci derecemi kinetik model, ikinci derecemi kinetik model ve partikül içi difüzyon modeline uygulanmıştır.

S. cerevisiae ile Remazol Red RR boyasının biyosorpsiyonunda sıcaklığın biyosorpsiyon kinetiğine etkisini incelemek amacıyla farklı sıcaklıklarda (25°C, 35°C, 45°C ve 50°C), başlangıç boya derişimi 100 mg/L'lik boya çözeltileri kullanarak, pH 3'de, 1 g/L biyokütle derişiminde deneyler gerçekleştirilmiş ve zamana karşı Remazol Red RR derişim değişimi elde edilmiştir.

Remazol Red RR biyosorpsiyonunun hangi kinetik model ile uyumlu olduğu belirlenirken, öncelikle her üç model (birinci derecemi kinetik model, ikinci derecemi kinetik model, partikül içi difüzyon modeli) için elde edilen sonuçlar verilecektir. Daha sonra bu üç modele olan uygunluk karşılaştırmalı olarak değerlendirilecektir. En uygun modelin belirlenebilmesi için R^2 değerleri ve MSE sonuçları göz önünde bulundurulmuştur.

S. cerevisiae ile Remazol Red RR biyosorpsiyonu için birinci derecemi kinetik modelin uygulanması

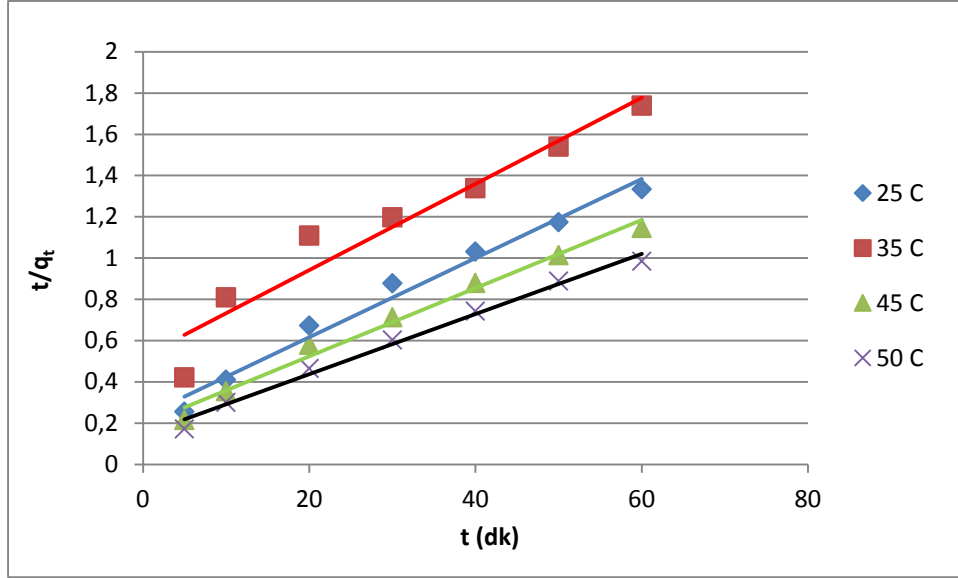
Remazol Red RR biyosorpsiyonunu birinci derecemi kinetik modele uygulamak üzere elde edilen veriler EK-27'de verilmiştir. EK-27'deki veriler ile zamana(t) karşı $\log (q_e - q_t)$ değerleri grafiğe geçirilerek Şekil 5.17 elde edilmiştir. Bu modelden elde edilen hız sabitleri ve hesaplanan q_e değerleri ise diğer modellerle karşılaştırmalı olarak Çizelge 5.10'da verilmiştir.



Şekil 5.17. Remazol Red RR boyası için farklı sıcaklık değerlerinde (25, 35, 45, 50°C) birinci derecemsi kinetik modeli

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

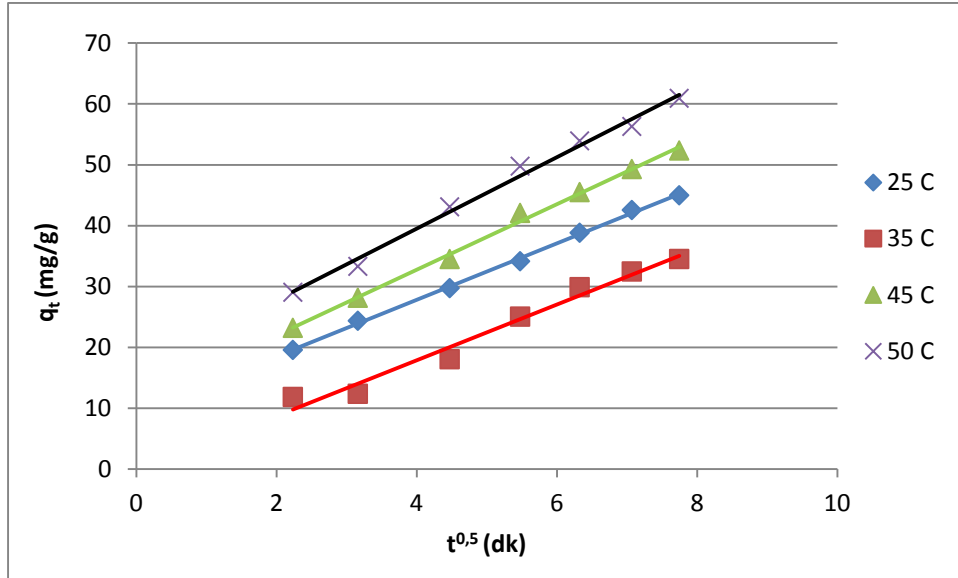
Remazol Red RR biyosorpsiyonunu ikinci derecemsi kinetik modele uygulamak üzere elde edilen veriler EK-28’de verilmiştir. EK-28’deki veriler ile zamana(t) karşı t/q_t değerleri grafiğe geçirilerek Şekil 5.18 elde edilmiştir. Bu modelden elde edilen hız sabitleri ve hesaplanan q_e değerleri ise diğer modellerle karşılaştırmalı olarak Çizelge 5.10’da verilmiştir.



Şekil 5.18. Remazol Red RR boyası için farklı sıcaklık değerlerinde (25, 35, 45 ve 50°C) ikinci derecemsi kinetik modeli

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

Remazol Red RR biyosorpsiyonunu partikül içi difüzyon modele uygulamak üzere elde edilen veriler EK-29’de verilmiştir. EK-29’daki veriler ile $t^{0,5}$ değerlerine karşı q_t değerleri grafiğe geçirilerek Şekil 5.19 elde edilmiştir. Bu modelden elde edilen hız sabitleri diğer modellerle karşılaştırmalı olarak Çizelge 5.10’da verilmiştir.



Şekil 5.19. Remazol Red RR boyası için farklı sıcaklık değerlerinde (25, 35, 45 ve 50°C) partikül içi difüzyon modeli

Çizelge 5.10. Remazol Red RR boyası için farklı sıcaklık değerlerinde kinetik model hız sabitlerinin karşılaştırılması

		Birinci Derecems Kinetik Modeli		İkinci Derecems Kinetik Modeli		Partikül İçi Difüzyon
T (°C)	$q_{e,exp}$	$q_{1,e}$	$k_1 \cdot 10^3$	$q_{2,e}$	$k_2 \cdot 10^4$	k_i
25	68,15	50,72	13,35	52,08	12,09	4,64
35	65,24	57,28	11,05	47,85	8,35	4,58
45	76,57	55,83	14,27	60,61	14,11	5,39
50	81,37	55,26	16,81	68,49	14,68	5,87

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

Bu çalışma kapsamında biyosorpsiyon verilerinin değerlendirilmesi amacıyla, adsorpsiyon reaksiyon modellerinden birinci derecems kinetik model ve ikinci derecems kinetik model kullanılmıştır. Ayrıca adsorpsiyon difüzyon modellerinden de partikül içi difüzyon modeli kullanılmıştır.

S. cerevisiae ile Remazol Red RR biyosorpsiyonu için en uygun kinetik modelin araştırıldığı bu çalışmada incelenen kinetik modeller için hesaplanan MSE ve R^2 değerleri Çizelge 5.11’de verilmiştir.

Çizelge 5.11. İncelenen kinetik modeller için R^2 ve MSE değerleri

T °C	Birinci Derecemi Kinetik Model	İkinci Derecemi Kinetik Model	Partikül İçi Difüzyon Modeli
Korelasyon Katsayıları (R^2)			
25	0,99	0,98	0,99
35	0,98	0,93	0,97
45	0,99	0,98	0,99
50	0,98	0,99	0,99
Ortalama Hataların Karesi Yöntemi (MSE)			
	369,76	245,34	70,35

S. cerevisiae ile Remazol Red RR biyosorpsiyonunun incelenmiş olduğu bu çalışmada, söz konusu biyosorpsiyonun uyumlu olduğu kinetik modeller araştırılmıştır. Çizelge 5.11’ de görüldüğü üzere, birinci derecemi ve ikinci derecemi kinetik modeller için oldukça yüksek R^2 değerleri elde edilmiştir (0,93-0,99). Söz konusu biyosorpsiyonun birinci derecemi kinetik model ve ikinci derecemi kinetik model için MSE değerleri de sırasıyla 369,76 ve 245,34 olarak bulunmuştur. Her iki modelde de korelasyon katsayıları yüksek bulunmuştur. Dolayısıyla iki model arasından MSE değeri düşük olan model göz önünde bulundurulduğunda, Remazol Red RR’nin *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyonunun ikinci derecemi kinetik modele daha uygun olduğu gözlenmiştir.

Ayrıca, elde edilen verilerin hangi kinetik model ile daha uyumlu olduğunu görmek için, deneysel q_e verileri ile kinetik modellerle hesaplanan q_e değerleri kıyaslanmıştır.

Çizelge 5.12. Remazol Red RR boyası için deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması

T °C	$q_{e,exp}$	$q_{1,e}$	% hata	$q_{2,e}$	% hata
25	68,15	50,72	25,58	52,08	23,58
35	65,24	57,28	12,20	47,85	26,66
45	76,57	55,83	27,08	60,61	20,85
50	81,37	55,26	32,09	68,49	15,83

Çizelge 5.12'ye bakıldığında, ikinci derecemsi kinetik modelinden hesaplanan $q_{2,e}$ değerleri deneysel q_e değerleriyle daha yakın bulunmuştur. İkinci derecemsi kinetik model, biyokütle üzerine boya iyonlarının bağlanma hızının boş adsorpsiyon sitelerinin sayısının karesiyle orantılı olduğuna işaret etmektedir [88].

Suteu ve ark. tarafından yapılan çalışmada, sucul ortamlardan Brilliant Red HE-3B reaktif boyasının *S. cerevisiae* ölü biyokütlesi ile kesikli sistemdeki biyosorpsiyonun kinetiği incelenmiştir. Yüksek korelasyon katsayıları ile düşük MSE değerlerinin olması ve ayrıca deneysel olarak bulunan q ile ikinci derecemsi kinetik modelden hesaplanan q değerlerinin arasında iyi bir uyumun olmasının gözlenmesi üzerine, bu biyosorpsiyon prosesinin ikinci derecemsi kinetik modele daha uygun olarak ilerlediği rapor edilmiştir. Böylece, biyosorbent yüzeyinin aktif siteleri tarafından BRed boyasının bağlanmasının biyosorpsiyon prosesinin hız sınırlandırıcı basamağı olabileceği vurgulanmıştır [120].

Remazol Red RR biyosorpsiyonunda, difüzyon modellerinden partikül içi difüzyon modeli kullanılmıştır. Çizelge 5.11'de görüldüğü üzere partikül içi difüzyon modeli için oldukça yüksek R^2 değerleri (0,97–0,99) elde edilmiştir ve tüm sıcaklıklar için hesaplanan MSE değeri 70,35 olarak bulunmuştur. Söz konusu biyosorpsiyon işlemi için R^2 değerinin yüksek ve MSE değerinin düşük bulunması göz önüne alındığında partikül içi difüzyon modelinin biyosorpsiyon sürecinde rol aldığı sonucuna ulaşılabilir.

Suteu ve ark. tarafından yapılan çalışmada, boyanın biyosorpsiyon hızının genellikle ya sıvı faz kütle aktarımı ya da partikül içi kütle aktarımı tarafından yönetildiği belirtilmiştir. Difüzyon mekanizması hakkında bilgi almak için partikül içi difüzyon modeli (Weber –Morris) baz alınarak kinetik veriler işlenmiştir. Eğer partikül içi difüzyon

modelinde (q 'ya karşı $t^{1/2}$ doğrusu lineer ise ve çizgi orijinden geçiyorsa, hız sınırlandırıcı basamağın yalnız partikül içi difüzyon modeli olduğu söylenir. Ancak çoğu zaman bu durum gerçekleşmemekte ve adsorpsiyon kinetiği aynı anda hem sıvı film difüzyonu hem de partikül içi difüzyon modelleriyle kontrol edilmektedir [120]. Buradan hareketle, Remazol Red RR biyosorpsiyonundaki partikül içi difüzyon modeli için çizilen $q_t t^{1/2}$ doğrusunun orijinden geçmediği Şekil 5.19'da görülmektedir. Dolayısıyla, biyosorpsiyon kinetiğinin sadece partikül içi difüzyon modeliyle açıklanamayacağı yorumu yapılabilmektedir.

Remazol Red RR boyasının *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyon kinetiğinin belirlenmesinde, deneysel veriler kullanılarak birinci derecemsi kinetik modele, ikinci derecemsi kinetik modele ve partikül içi difüzyon modeline uygulanmıştır. Biyosorpsiyon sürecinin, yüksek korelasyon katsayısı ve düşük hata değeri göz önünde bulundurularak ikinci derecemsi kinetik model kullanılarak daha iyi açıklanabileceği öngörülmüştür. Elde edilen sonuçların literatürdeki çalışmalarla uyumlu olduğu görülmektedir [120].

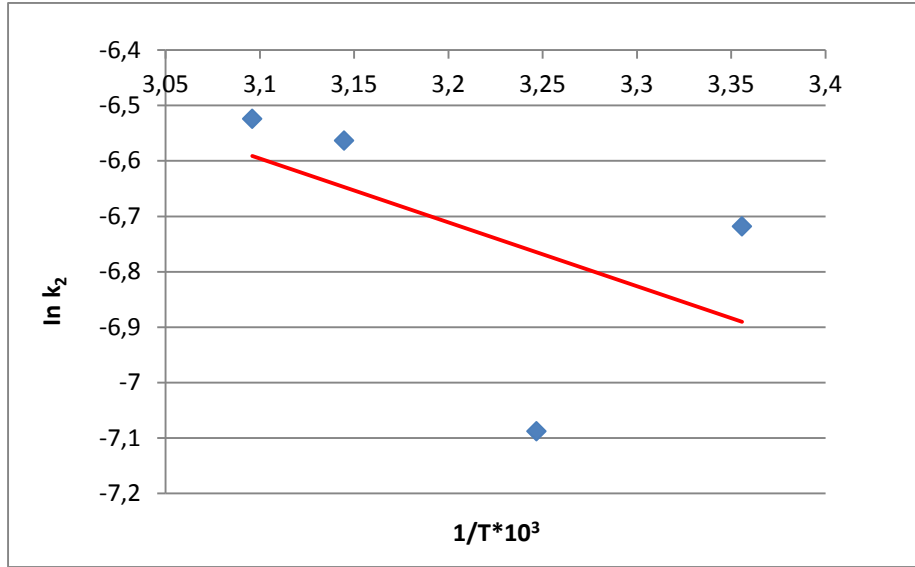
5.1.14. Remazol Red RR boyasının *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyonunda aktivasyon enerjisinin belirlenmesi

İkinci derecemsi kinetik modelinden elde edilen k_2 sabiti, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ifade edilebilir. Elde edilen bu hız sabitleri kullanılarak Arrhenius tipi bir eşitlikle aktivasyon enerjisi hesaplanabilir.

$$k_2 = k_0 \exp \frac{-E_a}{RT} \quad (5.5)$$

$$\ln k_2 = \ln k_0 \frac{-E_a}{RT} \quad (5.6)$$

Burada; k_0 sabit ($\text{g.mg}^{-1}.\text{dk}^{-1}$), E_a aktivasyon enerjisi (kcal.mol^{-1}), R gaz sabiti ($1,987 \text{ kcal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) ve T sıcaklık (K) tir. EK-30' da verilen veriler yardımıyla, $1/T \times 10^3$ 'e karşı $\ln k_2$ değerleri grafiğe geçirildiğinde, eğim ($-E_a/R$)'yi, kayma ise $\ln k_0$ 'ı verir (Şekil 5.20).



Şekil 5.20. Remazol Red RR boyası için ikinci derecemsi kinetik modelinden elde edilen k_2 sabitleri kullanılarak çizilen aktivasyon enerjisi grafiği

Bu grafik kullanılarak, aktivasyon enerjisi $2,29 \text{ kcal.mol}^{-1}$, k_0 sabiti ise $4,84 \cdot 10^{-2} \text{ g.mg}^{-1}.\text{dk}^{-1}$ değerinde elde edilmiştir. Aktivasyon enerjisinin büyüklüğü biyosorpsiyon sisteminin türü hakkında bilgi verir. Genel olarak, fiziksel adsorpsiyonda aktivasyon enerjisi 1 kcal/mol ' den büyük değildir. Fiziksel adsorpsiyon için, enerji ihtiyacı az olduğundan denge genellikle hızla ve kolayca geri dönüşümlü olarak elde edilebilir. Kimyasal adsorpsiyonda ise aktivasyon enerjisi $5 - 100 \text{ kcal/mol}$ arasındadır [68]. Bu çalışma sonucu, aktivasyon enerjisi $2,29 \text{ kcal/mol}$ olarak belirlendiği için, biyosorpsiyonun hem fiziksel hem de kısmen kimyasal adsorpsiyonu içerdiği düşünülmektedir.

Aksu ve Tezer tarafından yapılan çalışmada, yeşil alg *Chlorella vulgaris* ile Remazol Black RR boyasının biyosorpsiyonu incelenmiş ve *C. vulgaris* üzerine RB boyasının biyosorpsiyon sistemi için aktivasyon enerjisi, birinci derecemsi kinetik modelden elde edilen $\ln k_1$ 'e karşı sıcaklık aralığı ($25 - 35 \text{ }^\circ\text{C}$ olan) $1/T$ doğrusunun eğiminden $10,34 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Bu değer, kimyasal adsorpsiyon aktivasyon enerjisinin alt değer limitinden çok az yüksek olduğu dolayısıyla da biyosorpsiyon sürecinin hem fiziksel hem de kimyasal adsorpsiyonla açıklanabileceği vurgulanmıştır [40].

Suteu ve ark. tarafından gerçekleştirilen çalışma sonucunda, biyokütle tarafından gerçekleştirilen reaktif boya biyosorpsiyonunun biyokütlenin pozitif yüzey yükü ve anyonik karakterdeki boya molekülleri arasındaki elektrostatik çekiminin neden olduğu

endotermik karakterdeki fiziksel-kimyasal proseslerden kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. Biyosorpsiyon mekanizması FT-IR spektroskopisi ve mikroskopik analizlerle doğrulanmıştır [120].

Farah ve El-Gendy tarafından yapılan çalışmada *S. cerevisiae* ile Acid Red 14 anyonik boyasının biyosorpsiyondaki kinetik ve denge performansını araştırmışlardır. Deneysel veriler, pseudo-birinci ve pseudo-ikinci derece kinetik modelleriyle incelenmiştir. Mevcut sistemin yüksek korelasyon katsayısı ve düşük standart sapma değerleriyle pseudo-ikinci derece kinetik modeliyle daha iyi açıklanabildiği savunmuşlardır. Aktivasyon enerjisi (E_a) değerinin 10,44 kJ/mol olarak bulunduğu biyosorpsiyon sisteminde, prosesinin kimyasal bir adsorpsiyon olduğu ve endotermik karakterde olduğunu belirtmişlerdir [121].

Yukarıda verilen çalışmalar doğrultusunda, düşük aktivasyon enerjisi gerektiren biyosorpsiyon işlemleri fiziksel adsorpsiyonla açıklanırken, yüksek aktivasyon enerjisinin gerekli olduğu biyosorpsiyon işlemleri de kimyasal adsorpsiyonla açıklanabilir. Bu tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen biyosorpsiyon işleminin, kısmen fiziksel kısmen de kimyasal adsorpsiyonla açıklanabileceği ve bulunan sonuçların literatürdeki boya biyosorpsiyon proseslerindeki sonuçlarla uygunluk gösterdiği söylenebilir.

5.1.15. Remazol Red RR boyasının *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyonunda kullanılan biyokütleden boya desorpsiyonu

Remazol Red RR boyasının biyosorpsiyonunda kullanılan *Saccharomyces cerevisiae* mayası üzerinde desorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmada, biyokütleden boyanın desorpsiyonu ve dolayısıyla biyokütlenin yeniden kullanımı önem taşımaktadır. Böylece, proses ekonomisinin iyileştirilmesi mümkün olacaktır.

Bu amaç doğrultusunda, pH 3, 100 ppm başlangıç boya çözeltisi derişimi, 1 g/L biyokütle derişimi ve 35°C sıcaklıkta gerçekleştirilen biyosorpsiyon deneyleri sonunda elde edilmiş olan Remazol Red RR yüklenmiş biyokütle sırasıyla 0,1 M NaOH çözeltisi, %20 metanol çözeltisi ve pH'ı 8'e ayarlanmış deiyonize su ile desorplanmıştır. Ancak desorplanma verimi düşük bulunmuştur. Bu nedenle, biyokütlenin biyosorpsiyon çalışmasında verimli olamayacağı düşünülerek, yeniden kullanılmamıştır.

Desorpsiyon çalışmalarında biyokütle, 0,1 M NaOH çözeltisi, %20 metanol çözeltisi ve pH 1-8'e ayarlanmış deiyonize su ile muamele edilmiştir. Remazol Red RR boyasının *S. cerevisiae* ile gerçekleşen desorpsiyonu sonucu elde edilen desorpsiyon verimi sırasıyla % 51,71; % 18,59; % 30,89 olarak belirlenmiştir. En iyi desorpsiyon verimi 0,1 M'lık NaOH ile 35 °C sıcaklıkta % 51,71 olarak bulunmuştur. Kimyasal adsorpsiyon sebebiyle hücre yüzeyinde birtakım aktif siteler oluşmaktadır ve bu siteler desorplanamamaktadır. Dolayısıyla biyokütlenin desorpsiyon sonrasında yeniden kullanımı pek verimli değildir. Çünkü maya-boya sisteminde etkili olduğu düşünülen kimyasal adsorpsiyon, yüzey moleküllerinin değerlik kuvvetleri nedeniyle yüzey üzerinde adsorplanan maddenin monomoleküler tabakası ile bir kimyasal bağın oluşmasından kaynaklanır ve termodinamik anlamda tersinir değildir [86]. Yeterli desorpsiyonu sağlayabilmek için adsorban yüzeyi ile miseller arasındaki itmeden ziyade yüzey ile boya arasındaki etkileşimi zenginleştirmek daha önemli bir faktördür [143].

Patel ve Suresh tarafından yapılan çalışmada, *Aspergillus foetidus* ile gerçekleştirilen Reactive Black 5 boyasının biyosorpsiyonundaki kinetik, denge ve desorpsiyon çalışmaları incelenmiştir. RB5 boyasının desorpsiyonunda pH değerinin arttırılmasıyla (pH=3-10) desorpsiyon yüzdesinin de arttığını görülmüştür. Ayrıca, boya yüklü mantar biyokütlesinden RB5 boyasının desorpsiyonu 0,1 M ve 1M NaOH kullanılarak gerçekleştirildiğinde sırasıyla desorpsiyon yüzdelerinin % 90 ve % 32 olduğu görülmüştür. Dolayısıyla yüksek derişimlerde NaOH kullanılmasının desorpsiyon için verimli olmadığı belirtilmiştir. Yüksek pH değerlerinde desorpsiyonun, mantar biyokütlesi üzerindeki negatif siteler (yüksek pH değerlerinde artan) ile anyonik boya molekülleri arasındaki elektrostatik çekim ile açıklanabileceği vurgulanmıştır [122]. Literatürde yer alan bu çalışma doğrultusunda RB5 boyasının *A. foetidus* biyokütlesinden desorpsiyonunda 0,1 M NaOH kullanılarak % 90 bir verim elde edilmesine karşın, Remazol Red RR boyasının *S. cerevisiae* ile gerçekleşen desorpsiyonu sonucu % 51,71 verim elde edilmiştir. Dolayısıyla desorpsiyonun beklenen düzeydeki verimle gerçekleşmediği sonucu çıkarılabilir.

5.2. İmmobilizasyon Çalışmaları

5.2.1. Ponza taşı ile biyosorpsiyon

İmmobilizasyon çalışmalarına başlamadan önce ponza taşının biyosorpsiyon verimini gözlemlemek amacıyla biyosorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu doğrultuda, Remazol Red RR boyasının ponza taşı ile biyosorpsiyonunu incelemek amacıyla farklı ponza çaplarında biyosorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Bu deneyler esnasında ortam koşulları pH 3, sıcaklık 25 °C, başlangıç boya iyonu derişimi 100 ppm, adsorbent derişimi 1 g/L ve karıştırma hızı 130 rpm şeklindedir.

Çizelge 5.13’de farklı çaplarda ponza taşı kullanılarak gerçekleştirilen biyosorpsiyon sonrası elde edilen Remazol Red RR derişimleri gösterilmiştir.

Çizelge 5.13. Farklı ponza çaplarında biyosorpsiyon sonrası elde edilen Remazol Red RR derişimleri

t (dk)	C (ppm)		
	150 - 300 µm	300 - 425 µm	425 - 850 µm
0	91,21	94,30	94,30
210	80,74	89,32	86,40

Farklı çaplarda ponza taşı kullanılarak gerçekleştirilen biyosorpsiyon sonrası elde edilen zamana karşı derişim değerleri kullanılarak her çap değeri için % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi değerleri hesaplanmıştır. Denge anındaki % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi değerleri Çizelge 5.14’de gösterilmiştir.

Çizelge 5.14. Remazol Red RR boya çözeltisinin farklı ponza çaplarına bağlı olarak % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi değerleri

Ponza Çapı	% Giderim	q _e (mg/g)
150 - 300 µm	11,48	10,47
300 - 425 µm	5,28	4,98
425 - 850 µm	8,37	7,90

Remazol Red RR boyasının sulu çözeltilerden gideriminde kullanılan ponza taşının biyosorpsiyon verimi oldukça düşük bulunmuştur. En yüksek değer, çapı (150 - 300 µm) aralığında olan ponza taşlarıyla elde edilmiştir ve % giderim 11,48, biyosorpsiyon kapasitesi değeri de 10,47 mg/g olarak bulunmuştur.

Bassari ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, biyosorpsiyon için avantajlı olması, geniş yüzey alanına sahip olması ve doğal zeolitlere alternatif bir adsorplayıcı olduğu düşünülmesi sebebiyle, ponza taşı kullanılarak Sr, Cs ve Th iyonlarının sulu çözeltiden ayrılması incelenmiştir. Biyosorpsiyon sisteminde, iyonların çözeltiden uzaklaştırılmasında çözelti pH sınırı oldukça etkili olduğu ve Th iyonlarının tutunma miktarının daha yüksek olduğu söylenmiştir [144].

Yapılan literatür araştırması doğrultusunda, ponza taşı ile bazı elementlerin sulu çözeltilerden giderilmesinde oldukça yüksek verim elde edilmesine karşın Remazol Red RR boyası ile biyosorpsiyonundaki verimi oldukça düşük bulunmuştur. Dolayısıyla Remazol Red RR biyosorpsiyonu için ponza taşının verimli bir adsorbent olmadığı sonucu çıkarılmıştır.

5.2.2. Dehidratasyon ile immobilizasyon

Bu tez çalışması kapsamında, *S. cerevisiae* mayası ponza taşı kullanılarak dehidratasyon metoduyla immobilize edilmiştir. Üç farklı çapta alınan ponza taşlarıyla (150-300 µm, 300-425 µm, 425-850 µm) immobilizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir.

Remazol Red RR boyasının elde edilen immobilize biyosorbent ile gerçekleşen biyosorpsiyonunda, biyosorpsiyon verimini ve kapasitesini incelemek amacıyla bu çalışma yürütülmüştür. Bu amaç doğrultusunda biyosorpsiyon deneyleri, immobilize biyosorbent derişimi 1 g/L ve 2 g/L olacak şekilde iki farklı değerde gerçekleştirilmiştir. Bu deneyler esnasında ortam koşulları ise, pH 3, sıcaklık 25 °C, başlangıç boya iyonu derişimi 100 ppm ve karıştırma hızı 130 rpm şeklindedir.

Çizelge 5.15 ve 5.16’de sırasıyla, immobilize biyosorbent derişimi 1 g/L olacak şekilde gerçekleştirilen biyosorpsiyon deneyi sonrasında elde edilen zamana karşı Remazol Red RR derişimleri ile % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi değerleri gösterilmiştir.

Çizelge 5.15. Farklı çaplarda ponza taşlarına immobilize edilmiş mikroorganizma derişiminin 1 g/L olduğu biyosorpsiyon sonrasında elde edilen Remazol Red RR derişimleri

C (ppm)				
t (dk)	150 - 300 µm ve <i>S. cerevisiae</i>	300 - 425 µm ve <i>S. cerevisiae</i>	425 - 850 µm ve <i>S. cerevisiae</i>	S.
0	93,96	92,07	93,27	
210	50,70	53,10	54,99	
270	47,61	51,21	51,73	
330	46,58	49,84	50,52	

Çizelge 5.16. Farklı çaplarda ponza taşlarına immobilize edilmiş mikroorganizma derişiminin 1 g/L olduğu biyosorpsiyon sonrası elde edilen % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi değerleri

İmmobilize Biyosorbent	% Giderim	q _e (mg/g)
150 - 300 µm ve <i>S. cerevisiae</i>	50,43	47,38
300 - 425 µm ve <i>S. cerevisiae</i>	45,87	42,23
425 - 850 µm ve <i>S. cerevisiae</i>	45,83	42,75

Çizelge 5.17 ve 5.18’de sırasıyla, immobilize biyosorbent derişimi 2 g/L olacak şekilde gerçekleştirilen biyosorpsiyon deneyi sonrasında elde edilen zamana karşı Remazol Red RR derişimleri ile % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi değerleri gösterilmiştir.

Çizelge 5.17. Farklı çaplarda ponza taşlarına immobilize edilmiş mikroorganizma derişiminin 2 g/L olduğu biyosorpsiyon sonrası elde edilen Remazol Red RR derişimleri

C (ppm)			
t (dk)	150 - 300 µm ve <i>S. cerevisiae</i>	300 - 425 µm ve <i>S. cerevisiae</i>	425 - 850 µm ve <i>S. cerevisiae</i>
0	86,58	87,61	87,95
210	20,31	25,29	35,93
270	16,36	22,03	31,64
330	15,85	18,08	29,24

Çizelge 5.18. Farklı çaplarda ponza taşlarına immobilize edilmiş mikroorganizma derişiminin 2 g/L olduğu biyosorpsiyon sonrası elde edilen % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi değerleri

İmmobilize Biyosorbent	% Giderim	q _e (mg/g)
150 - 300 µm ve <i>S. cerevisiae</i>	81,70	35,36
300 - 425 µm ve <i>S. cerevisiae</i>	79,37	34,76
425 - 850 µm ve <i>S. cerevisiae</i>	66,76	29,36

Yapılan çalışmalar sonucu, 150 - 300 µm çap büyüklüğünde bulunan ponza taşlarıyla *S. cerevisiae* mayasına yapılan immobilizasyon sonucu elde edilen biyosorbentin daha büyük çaplardaki (300 - 425 µm, 425 - 850 µm) dehidratasyonla immobilizasyon yapılmış olanlara kıyasla daha iyi sonuçlar verdiği gözlenmiştir. Dolayısıyla deneysel çalışmalara 150 - 300 µm ve *S. cerevisiae* immobilize biyosorbent ile devam edilmiştir.

İmmobilize biyosorbent derişimi 2 g/L olacak şekilde gerçekleştirilen biyosorpsiyon deneyleri, immobilize biyosorbent derişimi 1 g/L olacak şekilde gerçekleştirilen deneylerden daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. 150 - 300 µm ve *S. cerevisiae* immobilize

biyosorbent ile yapılan biyosorpsiyon sonrasında % giderim 81,70 iken biyosorpsiyon kapasitesi değeri ise 35,46 mg/g olarak bulunmuştur. Dolayısıyla aynı miktar maya kullanılarak yapılan biyosorpsiyonda % giderim 78,72 iken aynı miktar immobilize maya sistemi kullanılarak gerçekleşen biyosorpsiyonda % giderim'in 81,70'e çıktığı gözlemlenmiş ve immobilizasyonun başarılı olduğu kanısına varılmıştır. Elde edilen tüm bu veriler immobilize maya sisteminin Remazol Red RR boyasının sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında kullanılabileceğini göstermektedir [11].

5.2.3. Ön işlem uygulanmış Ponza taşıyla oluşturulan immobilize biyosorbentin Remazol Red RR biyosorpsiyonunda kullanımı

Remazol Red RR boyasının immobilize biyosorbent ile gerçekleşen biyosorpsiyonuna, ön işlem uygulanmış ponza taşlarıyla oluşturulan immobilize biyosorbentin etkisini incelemek amacıyla bu çalışma gerçekleştirilmiştir. Biyosorpsiyonda kullanılan 150-300 µm ve *S. cerevisiae* immobilize biyosorbentin giderim etkinliğini arttırmak için ponzaya bir takım ön işlemler uygulanmıştır. Bu amaç doğrultusunda, öncelikle ponzaya su, HCl ve NaOH ile ayrı ayrı muamele edilerek *S. cerevisiae* ile immobilize edilmiştir. Daha sonra belirlenmiş olan en uygun ortam koşullarında biyosorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Ön işleme tabi tutulan ponza ile immobilize edilmiş mayalarla biyosorpsiyon deneyleri, derişimi 1 g/L ve 2 g/L olacak şekilde iki farklı değerde gerçekleştirilmiştir. Bu deneyler esnasında ortam koşulları ise, pH 3, sıcaklık 25 °C, başlangıç boya iyonu derişimi 100 ppm ve karıştırma hızı 130 rpm şeklindedir. Ön işlem uygulanmış ponza taşlarıyla oluşturulan immobilize biyosorbentler ile gerçekleştirilen biyosorpsiyon sonrası elde edilen sonuçlar, ön işlem uygulanmamış ponza taşlarıyla oluşturulan immobilize biyosorbentlerden elde edilen sonuçlar ile karşılaştırılmıştır.

Çizelge 5.19 ve 5.20'de sırasıyla, ön işlem uygulanmış ponza taşıyla oluşturulan immobilize biyosorbentin derişimi 1 g/L olacak şekilde gerçekleştirilen biyosorpsiyon deneyi sonrasında elde edilen zamana karşı Remazol Red RR derişimleri ile % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi değerleri gösterilmiştir.

Çizelge 5.19. Ön işlem uygulanmış ponza ile oluşturulan immobilize biyosorbent derişiminin 1 g/L olduğu biyosorpsiyon sonrası elde edilen Remazol Red RR derişimleri

C (ppm)			
t (dk)	Su ve İmmobilize Biyosorbent	HCl ve İmmobilize Biyosorbent	NaOH ve İmmobilize Biyosorbent
0	85,55	86,40	87,61
210	42,80	39,19	40,22
270	38,68	33,87	37,99
330	36,27	33,18	37,30

Çizelge 5.20. Ön işlem uygulanmış ponza ile oluşturulan immobilize biyosorbent derişiminin 1 g/L olduğu biyosorpsiyon sonrası elde edilen % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi değeri

Ön İşlem Görmüş Ponza İle İmmobilize Biyosorbent	% Giderim	q _e (mg/g)
Su ve İmmobilize Biyosorbent	57,60	49,27
HCl ve İmmobilize Biyosorbent	61,59	53,22
NaOH ve İmmobilize Biyosorbent	57,42	50,30

Çizelge 5.21 ve 5.22’de sırasıyla, ön işlem uygulanmış ponza taşıyla oluşturulan immobilize biyosorbentin derişimi 2 g/L olacak şekilde gerçekleştirilen biyosorpsiyon deneyi sonrasında elde edilen zamana karşı Remazol Red RR derişimleri ile % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi değeri gösterilmiştir.

Çizelge 5.21. Ön işlem uygulanmış ponza ile oluşturulan immobilize biyosorbent derişiminin 2 g/L olduğu biyosorpsiyon sonrası elde edilen Remazol Red RR derişimleri

C (ppm)			
t (dk)	Su ve İmmobilize Biyosorbent	HCl ve İmmobilize Biyosorbent	NaOH ve İmmobilize Biyosorbent
0	87,95	88,12	86,40
210	26,49	17,91	17,73
270	22,37	14,64	14,30
330	19,11	12,07	11,73

Çizelge 5.22. Ön işlem uygulanmış ponza ile oluşturulan immobilize biyosorbent derişiminin 2 g/L olduğu biyosorpsiyon sonrası elde edilen % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi değerleri

Ön İşlem Görmüş Ponza ile İmmobilize Biyosorbent	% Giderim	q _e (mg/g)
Su ve İmmobilize Biyosorbent	78,27	34,42
HCl ve İmmobilize Biyosorbent	86,30	38,03
NaOH ve İmmobilize Biyosorbent	86,43	37,34

Ön işlem uygulanmış ponza taşıyla ile oluşturulmuş immobilize biyosorbent derişimi 2 g/L olacak şekilde gerçekleştirilen biyosorpsiyon deneyleri, derişimi 1 g/L olacak şekilde gerçekleştirilen deneylere kıyasla daha üstün başarı sağlamıştır. Su, HCl ve NaOH ile ön işlem görmüş ponza ile oluşturulan immobilize biyosorbentlerle gerçekleştirilen biyosorpsiyon deneyleri sonucunda her üçünün de % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi değerleri birbirine oldukça yakın bulunmuştur. Maksimum giderim, HCl ile ön işleme tabi tutulan ponza taşıyla oluşturulan immobilize biyosorbentten elde edilmiştir.

Ön işleme tabi tutulmuş ponza taşıyla oluşturulan immobilize biyosorbentler ile gerçekleştirilen biyosorpsiyon sonrası elde edilen sonuçlar, ön işlem uygulanmamış 150-300 µm ve *S. cerevisiae* immobilize biyosorbent ile gerçekleştirilen biyosorpsiyon

sonrasında elde edilen sonuçlar ile karşılaştırılmıştır. Su ile ön işleme tabi tutulmuş ponza taşıyla oluşturulan immobilize biyosorbentin biyosorpsiyon verimliliğini arttırmadığı % giderimi, % 81,70'ten % 78,27'ye ve biyosorpsiyon kapasitesini de 35,36 mg/g'dan 34,42 mg/g'a düşürdüğü gözlenmiştir. HCl ve NaOH ile önleme tabi tutulmuş ponza taşıyla oluşturulan biyosorbentlerin ise biyosorpsiyon verimliliğini arttırdığı % giderimi, % 81,70'ten sırasıyla % 86,30 ve % 86,43'e arttırdığı, biyosorpsiyon kapasitesini de 35,36 mg/g'dan sırasıyla 38,03 ve 37,34 mg/g'a arttırdığı gözlenmiştir.

Lale ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, kolon yöntemi kullanılarak Fe^{2+} iyonlarının *S. cerevisiae* immobilize edilmiş ponza taşına adsorpsiyon şartları araştırılmıştır. Ortamın pH'sı arttıkça metal iyonlarının adsorpsiyonu da artmaktadır ve maksimum adsorpsiyon pH 5 iken sağlanmıştır. Optimum pH değerinde ve 60 µg/mL başlangıç derişim değerinde adsorbsiyon kapasitesi 1,81 mg/g olarak belirlenmiştir. Biyosorpsiyon sistemi, Freundlich izoterm modeli ile açıklanmıştır. Ayrıca kolonda yapılan biyosorpsiyon çalışmalarında kullanılan adsorbanın tekrar tekrar kullanılabilmesinin ekonomiklik ve pratiklik açısından oldukça önemli olduğu vurgulanarak, *S. cerevisiae* immobilize edilmiş ponza taşının adsorban olarak yeniden kullanılmasının Fe^{2+} iyonu adsorpsiyonuna etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla beş kez adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemi tekrarlanmış ve adsoplanan metal miktarlarının birbirlerine oldukça yakın olduğu görülmüştür. Buda bize adsorbanın tekrar kullanılma potansiyeline sahip olduğunu göstermiştir. Elde edilen veriler, adsorbanın Fe^{2+} iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında verimli bir adsorban olarak kullanılabileceğini göstermiştir [11].

Lale ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, ponza taşı üzerine immobilize edilmiş *S. cerevisiae* ile çapraz bağlı olan formaldehit üzerine bakır (Cu), çinko (Zn) ve nikelin (Ni) adsorpsiyonu araştırılmıştır. Maksimum adsorpsiyonun tüm elementler için pH 6'da gerçekleştiği görülmüştür. Immobilize biyosorbentin adsorpsiyon kapasitesi Zn, Cu ve Ni için sırasıyla 2,09; 2,24 ve 3,18 mg g⁻¹ olarak bulunmuş ve biyosorpsiyon sistemi Freundlich izoterm modeli ile açıklanmıştır. Elde edilen veriler doğrultusunda, ponza taşı üzerine immobilize edilmiş *S. cerevisiae* ile çapraz bağlı olan formaldehitin etkili bir biyosorbent olduğu, tekrar kullanımının mümkün olduğu ve adsorpsiyon kapasitesinin oldukça yüksek olduğu sonucu vurgulanmıştır [128].

Peyvandi ve Faghihian tarafından yapılan çalışmada, klinoptilolit üzerine immobilize edilen *S. cerevisiae* hücreleri tarafından sulu çözeltilerden uranil iyonlarının biyosorpsiyonunu araştırılmıştır. Biyosorpsiyon 4 saatte dengeye ulaşmış, optimum pH değeri 4,5 olarak belirlenmiş ve sıcaklığın uranil biyosorpsiyonuna çok önemli bir etkisinin olmadığı gözlenmiştir. Deneysel verilerin, Langmuir izoterm modeli ve ikinci derecemsi kinetik model ile uyumlu olduğu görülmüştür. İmmobilize klinoptilolit'in serbest halde bulunan klinoptilolit'e göre daha fazla alım kapasitesinin olduğu gözlenmiştir. Ucuz maliyetli, kolay elde edilebilir ve adsorplama kapasitesinin iyi olması sebebiyle sulu çözeltilerden uranil iyonlarının uzaklaştırılmasında potansiyel bir modifiye biyosorbent olabileceği vurgulanmıştır [145].

Bu tez çalışması kapsamında farklı çap büyüklüğündeki ponza taşlarıyla oluşturulan immobilize biyosorbentlerle gerçekleşen biyosorpsiyon deneyleri sonucunda, *S. cerevisiae* mayasına 150-300 µm çaplarındaki ponza taşlarıyla oluşturulan immobilize biyosorbentin, 300-425 µm ve 425-800 µm çaplarındaki ponza taşlarıyla oluşturulan immobilize biyosorbentlere göre daha yüksek bir verim elde edildiği gözlenmiştir. Ayrıca, 150-300 µm çaplarındaki ponza taşları su, HCl ve NaOH ile ön işleme tabi tutularak immobilize biyosorbentler oluşturulmuştur. Bunların arasından en yüksek verimin HCl ve NaOH ile ön işlem uygulanmış ponza taşlarıyla oluşturulan immobilize biyosorbentlerde olduğu görülmüş ve % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi değerlerini arttırdığı sonucu elde edilmiştir. Dolayısıyla aynı miktar *S. cerevisiae* mayası kullanılarak yapılan biyosorpsiyon sonrası elde edilen % giderim değeri 78,72 iken, immobilize biyosorbent ile gerçekleştirilen biyosorpsiyon sonrası elde edilen % giderim değerinin ise % 81,70'e çıktığı görülmüştür. Tüm bu sonuçlar doğrultusunda yapılan literatür araştırması da göz önünde bulundurularak, ponza taşı kullanılarak elde edilen immobilize biyosorbentin Remazol Red RR boyasının sulu çözeltilerden giderilmesinde etkin bir verim elde edildiği gözlenmiş ve avantajlı bir biyosorbent olarak kullanılabileceği sonucu çıkarılmıştır.

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yapılmış olan bu tez çalışması kapsamında, tekstil endüstrisinde boyama prosesi sonucu ortaya çıkan atık sularda rastlanmakta olan reaktif boyalardan Remazol Red RR'nin *S.cerevisiae* ve ponza taşına immobilize edilmiş *S.cerevisiae* ile biyosorpsiyonu incelenmiştir. Gerçekleştirilen deneysel çalışmalar neticesinde elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

Remazol Red RR boyasının *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyonunda dengeye gelme süresi 25 °C sıcaklıkta yaklaşık 210 dakika olarak belirlenmiştir. İmmobilize biyosorbent ile gerçekleştirilen biyosorpsiyonun dengeye gelme süresinin belirlenmesi amacıyla, deneyler 330 dakika boyunca yürütülmüş fakat çok belirgin bir değişim olmaması nedeniyle yalnız *S. cerevisiae* ile gerçekleşen biyosorpsiyondaki dengeye gelme süresiyle aynı kabul edilerek yaklaşık 210 dakika olarak belirlenmiştir.

Remazol Red RR boyasının *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyonuna etki eden parametreler incelenmiştir. Bu parametreler sırasıyla pH, sıcaklık, başlangıç boya çözeltisi derişimi, biyokütle derişimidir.

Parametrik incelemeler sonucunda, Remazol Red RR boyasının *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyonu için en uygun ortam koşulları; pH 3, sıcaklık 25°C, başlangıç boya çözeltisi derişimi 100 ppm ve biyokütle derişimi 1 g/L olarak belirlenmiştir. Bu koşullarda altında yürütülen deneylerde, biyokütlenin giderim etkinliği % 78,72 ve biyosorpsiyon kapasitesi 68,15 mg/g olarak bulunmuştur.

Remazol Red RR boyasının biyosorpsiyonunda, giderim etkinliğini arttırmak amacıyla *S. cerevisiae* mikroorganizması üzerine birtakım ön işlemler uygulanmıştır. Isı ile ön işleme tabi tutulmuş biyokütlenin boya tutma kapasitesini arttırdığı gözlenirken, etanol ve metanol ile ön işleme tabi tutulmuş biyokütlelerin boya tutma kapasitesini yaklaşık olarak aynı miktarda etkilediği ve azalttığı gözlenmiş, NaOH ile muamele edilen biyokütlenin ise boya giderim kapasitesini oldukça olumsuz etkileyerek azalttığı gözlenmiştir.

Remazol Red RR boyasının biyosorpsiyonunda, maya yaşının giderim etkinliğine etkisini belirlemek amacıyla *S. cerevisiae* mayasının üreme eğrisinin logaritmik ve durağan fazlarından farklı yaşlarla biyokütleler alınmıştır. Buna göre, logaritmik fazdan alınan biyokütleler, durağan fazdan alınan biyokütleye göre daha yüksek boya giderim etkinliği göstermiştir. Fakat aralarında çok büyük bir farkın olmadığı sonucuna dayanarak Remazol Red RR'nin biyosorpsiyonunda maya yaşının giderim etkinliği üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı söylenebilir.

Remazol Red RR'nin *S. cerevisiae* mayası ile biyosorpsiyonun dengesinin tanımlanmasında, Langmuir modelinin çok uygun olduğu belirlenmiş ve biyosorpsiyon kinetiği de ikinci derecemsi hız modeli ile çok iyi açıklanmıştır. Böylece, adsorplayıcı üzerinde aynı enerjiye sahip, sabit sayıda aktif bölge bulunduğu, 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.

Remazol Red RR boyasının *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyonunda, biyosorpsiyon ısısı 5,889 kcal/mol olarak belirlenmiştir. Bu durum, biyosorpsiyon prosesinin endotermik olduğunu göstermektedir. Aktivasyon enerjisi ise, 2,29 kcal/mol olarak belirlenmiştir.

Tekstil endüstrisi boya atık sularının içerisinde bulunması muhtemel olan tuzun, Remazol Red RR' nin *S. cerevisiae* ile gerçekleşen biyosorpsiyonunu olumsuz yönde etkilediği gözlenmiştir. Ayrıca çözelti içerisinde bulunan tuzun derişimi arttıkça, boya giderim kapasitesinin ve % giderimin azaldığı gözlenmiştir.

Remazol Red RR yüklenmiş *S. cerevisiae* mayasından boyanın desorpsiyonu için bir takım desorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmaların sonucunda boyanın biyokütleden uzaklaştırılmasının güç olduğu gözlenmiş ve desorpsiyon verimi, düşük bulunmuştur. Denenen farklı kimyasallar içerisinde en iyi desorpsiyon verimi 0,1 M' lık NaOH ile 35 °C sıcaklıkta % 51,71 olarak bulunmuştur.

Çalışmanın ikinci kısmında Remazol Red RR'nin biyosorpsiyonu, sadece ponza taşı ve ponza taşına immobilize edilmiş *S. cerevisiae* ile belirlenen en uygun koşullarda gerçekleştirilmiştir.

Remazol Red RR boyasının ponza taşı ile biyosorpsiyonunda, biyosorpsiyon verimliliğine etkisini gözlemlemek amacıyla üç farklı çap büyüklüğünde deneyler gerçekleştirilmiştir. En yüksek değer, çapı (150-300 μm) aralığında bulunan ponza taşı ile elde edilmiştir ve % giderim 11,48 iken biyosorpsiyon kapasitesi değeri ise 10,47 mg/g olarak bulunmuştur. Dolayısıyla ponza taşının tek başına kullanıldığında Remazol Red RR biyosorpsiyonu için verimli bir adsorbent olmadığı sonucu çıkarılmıştır.

S. cerevisiae mayasına, üç farklı çapta ponza taşı (150-300 μm , 300-425 μm , 425-850 μm) kullanılarak dehidratasyonla immobilizasyon metoduyla immobilizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. En yüksek biyosorpsiyon verimi, 150-300 μm ponza taşı ve *S. cerevisiae* immobilize biyosorbent ile yapılan biyosorpsiyon sonrasında elde edilmiş ve % giderim 81,70 iken biyosorpsiyon kapasitesi değeri ise 35,46 mg/g olarak bulunmuştur. Dolayısıyla aynı miktar maya kullanılarak yapılan biyosorpsiyonda % giderim 78,72 iken aynı miktar immobilize biyosorbent kullanılarak gerçekleşen biyosorpsiyonda % giderim'in 81,70'e çıktığı gözlemlenmiş ve immobilizasyonun başarılı olduğu kanısına varılmıştır.

Remazol Red RR boyasının 150-300 μm ponza taşı ve *S. cerevisiae* immobilize biyosorbenti ile gerçekleşen biyosorpsiyonuna giderim etkinliğini arttırmak amacıyla 150-300 μm ponza taşının üzerine birtakım ön işlemler uygulanmıştır. Ponza taşı, su, HCl ve NaOH ile ön işleme tabi tutulmuştur. Su ile ön işleme tabi tutulan ponza taşı ile oluşturulan immobilize biyosorbentin, biyosorpsiyon verimliliğini arttırmadığı % giderimi, % 81,70'ten % 78,27'ye ve biyosorpsiyon kapasitesini de 35,36 mg/g'dan 34,42 mg/g'a düşürdüğü gözlemlenmiştir. HCl ve NaOH ile önleme tabi tutulan ponza taşı ile oluşturulan immobilize biyosorbentlerin ise biyosorpsiyon verimliliğini arttırdığı % giderimi, % 81,70'ten sırasıyla % 86,30 ve % 86,43'e arttırdığı, biyosorpsiyon kapasitesini de 35,36 mg/g'dan sırasıyla 38,03 ve 37,34 mg/g'a arttırdığı gözlemlenmiştir. Dolayısıyla HCl ve NaOH ile muamele görmüş ponza taşı ile oluşturulan immobilize biyosorbentin biyosorpsiyon verimliliğini oldukça olumlu etkilediği gözlenmiştir.

Bu tez çalışması kapsamında atık su olarak, laboratuvar koşullarında hazırlanan ve içerisinde tek çeşit boyarmaddenin bulunduğu yapay atık su kullanılmıştır. Dolayısıyla, bundan sonraki çalışmalarda arıtım için tekstil endüstrisinden temin edilen gerçek atık suların veya tekstil endüstrisi atık sularının birden fazla boyar madde içereceği göz önünde bulundurularak, tek bir boya çözeltisi yerine birbirinden farklı iki, üç ya da daha fazla

boyar madde içeren çözeltilerin biyosorpsiyon yöntemi ile temizlenmesi araştırılabilir. Ayrıca tekstil endüstrisi açısından düşünüldüğünde tonlarca atıksuyun arıtılması söz konusudur. Dolayısıyla, daha sonraki çalışmalarda gerçek atıksuların sürekli düzende çalışan dolgulu kolon veya karıştırmalı kap gibi sistemlerde arıtımı araştırılabilir. Bu yaklaşımın pratikte uygulanabilirliğinin daha uygun olacağı düşünülmektedir.

Daha sonra yapılacak çalışmalarda biyosorpsiyon işleminin mali yönünün göz önünde bulundurulması ve bu amaç doğrultusunda maliyetlerin azaltılmasına yönelik çalışmaların yapılması gerekmektedir. Dolayısıyla daha ucuz farklı biyosorbentler denenebilir ya da sürdürülebilirlik açısından herhangi bir işlem sonucunda ortaya çıkan biyolojik atıklar biyosorpsiyon işlemlerinde kullanılabilir. Ayrıca immobilizasyon çalışmalarına önem verilerek immobilizasyonda farklı maddeler kullanılabilir ve biyosorpsiyon verimliliğini arttırmak üzerine çalışmalar yapılabilir.

Sonuç olarak, yapılan tüm bu çalışmalar *S. cerevisiae* mayası'nın ve ponza taşına immobilize edilen *S. cerevisiae*'nin özellikle yüksek sıcaklık ve düşük pH koşullarında Remazol Red RR'nin biyosorpsiyonu için çevre dostu, düşük maliyetli, verimli ve yüksek kapasiteli bir biyosorbent olduğunu göstermektedir.

KAYNAKLAR

1. Bagatin, R., Klemes, J. J., Reverberi, A. P. and Huisinigh, D. (2014). Conservation and improvements in water resource management: a global challenge. *Journal of Cleaner Production*, 77, 1-9.
2. UNIDO, (2012). United Nations Joint Program on Harnessing Sustainable Linkage for SMEs in Turkey's Textile Sector. *Tecnology Development Foundation of Turkey*, Turkey.
3. Deniz, F. ve Karaman, Ş. (2014). *Pinus brutia* Ten. (Kızılçam) Kozalak ve Yaprak Biyomasının Boya Biyosorpsiyon/Desorpsiyon Potansiyeli. *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Doğa Bilimleri Dergisi*, 17 (3).
4. Prasad, A. and Rao, K. V. B. (2011). Physico Chemical Analysis of Textile Effluent and Decolorization of Textile Azo Dye By *Bacillus Endophiticus* Strain VİTABR13. *The Institute of Integrative Omics and Applied Biotechnology Journal*.
5. Husain, Q. (2006). Potential applications of the oxidoreductive enzymes in the decolorization and detoxification of textile and other synthetic dyes from polluted water: a review. *Critical Reviews in Biotechnology*, 26, 201–221.
6. Han, R., Ding, D., Xu, Y., Zou, W., Wang, Y., Li, Y. and Zou, L. (2008). Use of rice husk for the adsorption of congo red from aqueous solution in column mode. *Bioresource Technology*, 99, 2938–2946.
7. Garabaghi, F. H. (2014). *Amin Grubu ile Modifiye Edilmiş Reçine Kullanarak Sucul Ortamlardan Boya (Reaktif Yeşil 19) Giderimi*. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
8. Bayramoğlu, G., Çelik, G. and Arıca, M. Y. (2006). Studies on accumulation of uranium by fungus *Lentinus sajorajju*. *Journal of Hazardous Materials*, 136, 343-351.
9. Aksu, Z. (2005). Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. *Process Biochemistry*, 40, 997–1026.
10. Hamutoğlu, R., Dinçsoy, A. B., Cansaran-Duman, D. ve Aras, S. (2012). Biyosorpsiyon, adsorpsiyon ve fitoremediasyon yöntemleri ve uygulamaları. *Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi*, 69, 235-53.
11. Lale, M., Şahin, N. ve Temoçin. Z. (2005). Adsorption of Fe²⁺ Ions with *Saccharomyces cerevisiae* Immobilized Pumice Stone. *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 18 (3), 365-373.
12. Uslu, O. ve Türkman, A. (1987). Su Kirliliği ve Kontrolü. *Türkiye Cumhuriyeti Başbakanlık Çevre Genel Müdürlüğü Yayınları*, 1, 331-336.
13. Karaca, A. (2010). Su Kirliliği Çevre Sorunları Ders Notları. *Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi*.

14. Gündüz, T. (1998). *Çevre Sorunları*. Ankara: Gazi Kitapevi.
15. Pekin, B. (1980). Biyokimya Mühendisliği (Temel İlkeler) II. Kısım. *Ege Üniversitesi Kimya Fakültesi Yayınları*, İzmir, 401-635.
16. Atımtay, A. ve Yetiş, Ü. (1992). Atıksu Özellikleri ve Analizleri Endüstriyel Atıksu Arıtım Kitabı. Ankara: TMMOB Kimya Mühendisleri Odası.
17. Sincero, A. P. and Sincero, G. A. (2003). Physical-Chemical Treatment of Water and Wastewater. *CRC Press*.
18. İnternet: Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği. URL: <http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.csb.gov.tr%2Fdb%2Fcygm%2Feditordosya%2FYON-25687SKKY.docx>. Son Erişim Tarihi: 10.12.2015
19. Liu, D. H. F. and Liptak, B.G (1999). Wastewater Treatment. *CRC Press LLC*, Chapter 7.
20. Akın, A. B. (2006). *Farklı Yöntemlerle Hazırlanmış Aktif Çamur Biyosorbentleriyle Reaktif Boyarmaddelerin Gideriminde Adsorpsiyon Hız ve Verimliliklerinin Karşılaştırılması*. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
21. Gurnham, C. F. (1965). Industrial Waste Water Control. *Academic Press*, New York, 168-357.
22. Tünay, O., Kabdaşlı, I., Orhon, D. and Eremektar, G. (1996). Color removal from textile wastewater. *Water Science Technology*, 34(11), 9-16.
23. Rajaguru, P., Kalaiselvi, K., Palanivel, M. and Subburam, V. (2000). Biodegradation of Azo Dyes in a Sequential Anaerobic-Aerobic System. *Applied Microbiology Biotechnology*, 54, 268-273.
24. Pagga, U. and Brown, D. (1986). The Degradation of Dyestuffs: Part II Behaviour of Dyestuffs in Anaerobic Biodegradation Tests. *Chemosphere*, 15(4), 479-491.
25. Kocaer, F. O. ve Alkan, U. (2002). Boyar Madde İçeren Tekstil Atık Sularının Arıtım Alternatifleri. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 7(1), 47-55.
26. Kaykioğlu, G. and Debik, E. (2006). Color Removal From Textile Wastewater with Anaerobic Treatment Processes, *Journal of Engineering and Natural Sciences*, 59- 68.
27. Manu, B. and Chaudhari, S. (2002). Anaerobic Decolorisation of Simulated Textile Wastewater Containing Azo Dyes, *Bioresource Technology*, 82, 225-231.
28. Gönen, F. (2006). *Atıksulardaki Tekstil Boyarmaddeleri ve Metal İyonlarının Tekli ve İkili Karışımlarının Serbest ve Tutuklanmış Mikroorganizma Sistemleri ile Biyogideriminin Kesikli ve Sürekli Sistemlerde İncelenmesi*. Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

29. Okur, M. (2013). Tekstil Atıksularındaki Metal Kompleks Boyarmaddelerin Yumurta Kabukları İle Giderimi. *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 28(4), 777-785.
30. Vandevivere, P. C., Bianchi, R. and Verstraete, W. (1998). Treatment and Reuse of Wastewater From The Textile Wet-Processing Industry: Review of Emerging Technologies. *Journal of Chemical Technology Biotechnology*, 72, 289–302.
31. Kirk-Othmer, (1970). *Encyclopedia of Chemical Technology*. John Wiley&Sons Inc., 22, 180.
32. Ullmann's, (1987). *Encyclopedia of Chemical Technology*. Fifth Edition, VHC Verlagsgesellschaft, Weinheim, Federal Republic of Germany, A7, 11.
33. Metcalf, L. and Eddy, H. P. (1991). Wastewater Engineering, 3 rd. Ed. *Mc Graw Hill*, New York, 48-126.
34. Morais, L. C., Freitas, O. M., Gonçalves, E. P., Vasconcelos, L. T. and Gonzalez Beça, C. G. (1999). Reactive dyes removal from wastewaters by adsorption on eucalyptus Bark: Variables that define the process. *Water Research*, 33, 979-988.
35. Nigam, O., Armour, G., Banat, I. M., Singh, D. and Marchant, R. (2000). Physical removal of dyes from effluents and solid-state fermentation of dye-adsorbed agricultural residues. *Bioresource Technology*, 72, 219-226.
36. Robinson, T., Chandran, B. and Nigam, P. (2001). Removal of dyes from a synthetic textile dye effluent by biosorption on apple pomace and wheat straw. *Water Research*, 36, 2824-2830.
37. Dönmez, G. (2002). Bioaccumulation of the reactive textile dyes by *Candida tropicalis* growing in molasses medium. *Enzyme Microbial Technology*, 30, 363-366.
38. Aksu, Z. (2003). Reactive dye bioaccumulation by *Saccharomyces cerevisiae*. *Process Biochemistry*, 38, 1437-1444.
39. Ölmez, T. (1999). *Tekstil Endüstrisinde Reaktif Boya Banyolarında Ozon ile Renk Giderimi*. Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi İnşaat Fakültesi*, İstanbul.
40. Aksu, Z. and Tezer, S. (2005). Biosorption of reactive dyes on the green alga *Chlorella vulgaris*. *Process Biochemistry*, 40, 1347- 1361.
41. Yakartepe, M. (1997). Genel Tekstil Terbiyesi. *Tekstil Konfeksiyon Araştırma Merkezi Yayınları*, 12, 520-600.
42. Savcı, S. (2005). *Basic Blue 41 Boyar Maddesinin Canlı ve İnaktif Sucul Bitki *Myriophyllum Spicatum* Tarafından Adsorplanabilirliğinin İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 37-38, Adana, Türkiye.
43. Eren, Z. (2002). *Tekstil boyar maddesi içeren sulu ortamdan renk giderimi*. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, 51.

44. Başer, İ. ve İnanıcı, Y. (1990). Boyarmadde Kimyası. *Marmara Üniversitesi Yayınları*, İstanbul, 482.
45. Öztürk, M. (2004). *Pamuklu örme kumaşların reaktif boyalarla boyanması*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
46. Eren, H. A., Kurcan, P. ve Anış, P. (2007). Boyamada kullanılan yardımcı kimyasal maddelerin reaktif boyama atık sularının ozonlanmasına etkileri. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 12(2), 53-60.
47. Clarke, E. A. and Anliker R. (1980). *Organic Dyes and Pigments, The Handbook of Environmental Chemistry, Anthropogenic Compounds*. New York: Springer-Verlang, 3(3A), 181-215.
48. Soleimani-Gorgani, A. and Taylor, J. A (2006). Dyeing of Nylon with Reactive Dyes Part 1. The Effect of Changes in Dye Structure on the Dyeing of Nylon with Reactive Dyes. *Dyes and Pigments*, 68, 109-117.
49. Koca, M. (2006). *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.
50. Georgiou, D., Melidis, P., Aivasidis, A. and Gimouhopoulos, K. (2002). Degradation of azo reactive dyes by ultraviolet radiation in the presence of hydrogen peroxide. *Dyes and Pigments*, 52, 69-78.
51. Yörükoğulları, E. (1997). Doğal Zeolitlerde Fiziksel Adsorpsiyon Uygulamaları. *Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları*, 58.
52. Pekin, B. (1986). *Fizikokimya II*. İstanbul: Çağlayan Kitabevi.
53. Crini, G. (2006). Non-Conventional Low-Cost Adsorbents for Dye Removal: a Review. *Bioresource Technology*, 97, 1061–1085.
54. Kobya, M. (2001). *Su ve Atıksu Arıtımında Proses Kimyası*. Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Bilimleri Enstitüsü.
55. Tatlı, İ. A. (2003). *Çesitli Tekstil Boyar Maddelerin Desorpsiyonun/Biyosorpsiyonun Karşılaştırılmalı Olarak Kesikli Sistemde İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü, Ankara.
56. Yıldırım, E. (2003). *Tekstil Atıksularından Adsorpsiyon Yöntemiyle Boyarmadde Giderimi*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
57. Pattersen, S. and Murray, H. (1970). Clays, Industrial Minerals and Rocks. *American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineering*, 33, 185-200.
58. Babel, S. and Kuriniawon, T. A. (2003). Low-Cost Adsorbents for Heavy Metals Aptolce from Contaminated Water: A Review. *Journal of Hazardous Materials*, 97 (1-3), 219-243.

59. Sencan, S. (2001). *Düşük Maliyetli Adsorbent ile Nikel İyonu Giderimi*. Yüksek Lisans Tezi, Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
60. Büker, N. (2014). *Alum Çamuru Kullanılarak Reaktif Boyarmadde Giderimi*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
61. Gazigil, L. (2014). *Düşük Maliyetli Sanayi Atıklarından Ayçekirdeği Kabuğu ile Boyarmadde Gideriminin İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
62. Pollard, S. T. J., Fowler, G. D., Sollars, C. J. and Perry, R. (1992). Low-cost adsorbents for waste and wastewater treatment a review. *The Science of Total Environment*, 116, 31-52.
63. Aksu, Z., Ertuğrul, S. and Dönmez, G. (2010). Methylene Blue biosorption by *Rhizopus arrhizus*: Effect of SDS (sodium dodecylsulfate) surfactant on biosorption properties. *Chemical Engineering Journal*, 158, 474-481.
64. Kodal, P. S. (2010). *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, 2-18.
65. Günhan, G. (2006). *Bazı boyarmaddelerin sepiyolit üzerindeki adsorpsiyonunun incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 7.
66. Bayramoglu M., Kobya M., Can O. T. and Sozbir M. (2004). Operating cost analysis of electrocoagulation of textile dye wastewater. *Separation and Purification Technology*, 37, 117-125.
67. Aslan, S., Bozkurt, Z. ve Tekeli, A. N. (2007). Cu (II), Ni (II), Cd (II) ve Cr (VI) İyonlarının Sulu Çözeltilerden Biyosorpsiyon Yöntemi İle Giderilmesi. *Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, 25(2).
68. Akçelik, Ö. (2008). *Ağır Metallerin S. cerevisiae Mikroorganizmasıyla Biyosorpsiyonunun Ortam Koşullarına Bağlı Olarak İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
69. Bozanta, E. ve Ökmen, G. (2011). Biyosorpsiyon ve mikroorganizmalar. *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, 4(2), 69-77.
70. Özvardarlı, A. (2006). *Sulu Ortamlardan Metal İyonları Gideriminde Kullanılan Biyosorpsiyon Metodu*. Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi, Tekirdağ.
71. Pekin, B. (1983). Biyokimya mühendisliği (Biyoteknoloji). *Ege Üniversitesi Kimya Fakültesi Yayınları* 4., İzmir, 2, 409.
72. Walker, G. M. (2000). Yeast physiology and biotechnology. *Wiley and Sons*, England.

73. Türker, M. (2005). *Biyoreaksiyon Mühendisliği*. Kocaeli: Su Vakfı Yayınları, 31-40.
74. Özercan, S. (2010). *Saccharomyces cerevisiae Mikroorganizması ile Ağır Metal Biyosorpsiyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
75. Paşaoğlu, G. (2009). *Tekli ve İkili Ağır Metal İyonu İçeren Sistemlerde Çeşitli Candida Türlerinin Büyüme Kinetiğinin ve Metal Biyobirikiminin İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
76. Aksu, Z. and Donmez G. (2000). The use of molasses copper (II) containing wastewaters effects on growth and bioaccumulation properties of *Kluyveromyces marxianus*. *Process Biochemistry*, 36, 451-458.
77. Campbell, N. A. and Reece, J. B. (2006). *Biyoloji*. (Çev. E. Gündüz, A. Demirsoy ve G. Türkan). Ankara: Palme Yayıncılık. 626 – 627.
78. Klis, F. M, Boorsma, A. and Groor, P. W. J. (2006). Cell wall construction in *Saccharomyces cerevisiae*. *John Wiley & Sons*, 23(3), 185-202.
79. Okur, O. (2006). *Peynir Altı Atık Suyundan Etil Alkol Üretilmesinin Modellenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
80. Sarıkaya, A. (1998). *Fermentasyonla Etil Alkol Üretimi*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 1-25.
81. Kargı, F. (1993). Çevre Mühendisliğinde Biyoprosesler. *Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Yayınları*, İzmir, 234.
82. Yılmaz, P. (2006). *Sulu ortamlardan ağır metallerin mikroorganizmalar yoluyla giderimi*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 1-17.
83. Kocabıyık, B. (2013). *Atık Biyomateryallerden Elde Edilen Aktif Karbon Üzerinde Tekstil Boyarmaddelerinin Adsorpsiyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
84. Hawari, A. H. and Mulligan, C. N. (2006). Biosorption of lead(II), cadmium(II), copper(II) and nickel(II) by anaerobic granular biomass. *Bioresource Technology*, 97, 692–700.
85. Alyüz, B. and Veli, S. (2009). Kinetics and equilibrium studies for the removal of nickel and zinc from aqueous solutions by ion exchange resins. *Journal of Hazardous Materials*, 167, 482–488.
86. Çoban, Ç. (2011). *S. cerevisiae Mayasıyla Reactive Blue 222 Biyosorpsiyonunun Kinetik ve Termodinamiği*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

87. Karacanlı, S. (2011). *Haşhaş Sapı İle Bazı Ağır Metallerin Uzaklaştırılması*. Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, 8-25.
88. Bağcı, G. (2012). *Atık Sulardan Reactive Red 239'un Biyosorpsiyonun Kinetik ve Termodinamiği*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
89. Benefield, L. D., Judkins, J. F. and Weand B. L. (1982). *Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment*. New Jersey: Prentice-Hall, Englewood Cliffs.
90. Rajappa, A., Ramesh, K., Nandhakumar, V. and Ramesh, H. (2014). Equilibrium and Isotherm Studies Of Congo Red Adsorption Onto Commercial Activated Carbon. *International Journal of Current Research in Chemistry and Pharmaceutical Sciences*, 1(3), 43-48.
91. Aksu, Z., (1988). *Atıksulardaki ağır metal iyonlarının yeşil alglerden Chlorella vulgaris'e adsorpsiyonunun kesikli düzende karıştırmalı ve akışkan yatak tepkime kaplarında incelenmesi*. Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara (1988).
92. Aydoğan, N. (2011). *Saccharomyces Cerevisiae Mayasının Atıksulardan Toksik Metallerin Uzaklaştırılmasındaki Etkinliğin İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
93. Ho, Y. S. and McKay, G. (1998). Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chemical Engineering Journal*, 70, 115-124.
94. Öcal B. L. (2007). *Poli(vinil alkol) - kalsiyum aljinat, poli(n-izopropilakrilamit)-kalsiyum aljinat kürelerine β -galaktosidaz immobilizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2 (3), 10-11.
95. Munjal N. and Sawhney S. K. (2002). Stability and properties of mushroom tyrosinase entrapped in alginate, polyacrylamid, and gelatin gels. *Enzyme and Microbial Technology*, 30, 613-619.
96. Önal S. Ç. (2000). *Karpuz (Citrullus Vulgaris) α -galaktosidazının doğal ve sentetik polimerlerde immobilizasyonu*. Doktora Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 39-41.
97. Bağcı, Z. N. (2013). *Bazı Furfural Türevlerinin (Aminometil) Polistiren'e Takılması ve Enzim İmmobilizasyon Özelliklerinin İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
98. Kalkan, N. A. (2013). *Kitosan Kaplı Manyetik Nanoparçacıkların Lakkaz İmmobilizasyonunda ve Reaktif Boyarmadde Adsorpsiyonunda Kullanılması*. Yüksek Lisans Tez, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
99. Hızır M. (2006). *Poli(2-hidroksietil metakrilat-itakonik) asit taneciklerine kovalent bağlanma ile invertazın immobilizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 4-12.

100. Zaborsky O. R. (1973). *Immobilized Enzymes*. Cleveland: CRC Press.
101. Bickerstaff G. F. (1997). *Immobilization of Enzymes and Cells*. New Jersey: Humana Press, 1-12.
102. Şahin E. (2007). *Poli(metil metakrilat-2-hidroksietilmetakrilat) mikroboncuklarına kovalent bağlanma ile glukoz izomerazın immobilizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 15-22.
103. Temoçin, Z. (2000). *Bazı Ağır Metallerin Mikroorganizma İmmobilize Edilmiş Ponza Taşında Adsorpsiyon Şartlarının Araştırılması*. Yüksek Lisans Tezi, Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırıkkale.
104. Çetinkaya, M. (2015). *Co(II), Cr(III) ve Ni(II) Metal İyonlarının Sulu Ortamlarda Mucor Pusillus İmmobilize edilmiş Aktif Al₂O₃ Biyokompozitte Zenginleştirilme Şartlarının Araştırılması ve Alevli AAS ile Tayini*. Yüksek Lisans Tezi, Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Nevşehir.
105. Erciyes, N., Gürten, A. A., Abdullah, M. and Ayar, A. (2004). Adsorption of indole and 2-methylindole on ligand-exchange matrix. *Journal of Colloid and Interface Science*, 278, 91–95.
106. Baytak, S., Kendüzler, E., Türker, A. R. and Gök, N. (2008). Penicillium digitatum immobilized on pumice stone as a new solid phase extractor for preconcentration and/or separation of trace metals in environmental samples. *Journal of Hazardous Materials*, 153, 975–983.
107. Demirel, G. (2003). *Tutuklanmış Aspergillus niger kullanılarak sitrik asit üretimi ve sitrik asit üretimi üzerine çeşitli etkilerin incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
108. Scragg, A. H. (1988). *Biotechnology for engineers*. John Wiley and Sons, England, 322-337.
109. Kitis, M., Kaplan, S. S., Karakaya, E., Yigit, N. O. and Civelekoglu, G. (2007). Adsorption of natural organic matter from waters by iron coated pumice. *Chemosphere*, 66, 130–138.
110. Safarikova., M., Ptackova, L., Kibrikova I. and Safarik, I. (2005). Biosorption of water-soluble dyes on magnetically modified Saccharomyces cerevisiae subsp. uvarum cells. *Chemosphere*, 59, 831–835.
111. Aksu, Z. and Dönmez, G. (2003). A comparative study on the biosorption characteristics of some yeasts for Remazol Blue reactive dye. *Chemosphere*, 50, 1075–1083.
112. Patel, R. and Suresh, S. (2008). Kinetic and equilibrium studies on the biosorption of reactive black 5 dye by Aspergillus foetidus. *Bioresource Technology*, 99, 51–58.

113. Ergene, A., Ada, K., Tan, S. and Katırcıoğlu, H. (2009). Removal of Remazol Brilliant Blue R dye from aqueous solutions by adsorption onto immobilized *Scenedesmus quadricauda*: Equilibrium and kinetic modeling studies. *Desalination*, 249, 1308–1314.
114. Mahony, T. O., Guibal, E. and Tobin, J.M. (2002). Reactive dye biosorption by *Rhizopus arrhizus* biomass. *Enzyme and Microbial Technology*, 31, 456–463.
115. Deniz, F. and Saygideger, S.D. (2010). Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of Acid Orange 52 dye biosorption by *Paulownia tomentosa* Steud. leaf powder as a low-cost natural biosorbent. *Bioresource Technology*, 101, 5137–5143.
116. Tunali, S., Ozcan, A., Kaynak, Z., Ozcan, A.S. and Akar, T. (2007). Utilization of the *Phaseolus vulgaris* L. Waste biomass for decolorization of the textile dye Acid Red 57: determination of equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters. *Taylor & Francis Group Journal of Environmental Science and Health Part A*, 42, 591–600.
117. Padmesh, T. V. N., Vijayaraghavan, K., Sekaran, G. and Velan, M. (2006). Biosorption of Acid Blue 15 using fresh water macroalga *Azolla filiculoides*: Batch and column studies. *Dyes and Pigments*, 71, 77 – 82.
118. Bireller, E. S., Aytar, P., Gedikli, S. and Cabuk, A. (2012). Removal of some reactive dyes by untreated and pretreated *Saccharomyces cerevisiae*, an alcohol fermentation waste. *Journal of Scientific & Industrial Research*, 71, 632 – 639.
119. Korhan, H., Halipçi, H. N., Kertmen, M. ve Dıġrak, M. (2012). *Saccharomyces cerevisiae* Biyokütlesi ile Remazol Navy Blue Boyar Maddesinin Biyosorpsiyonu. *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Doġa Bilimleri Dergisi*, 15(3).
120. Suteu, D., Blaga, A. C., Diaconu, M. and Malutan, T. (2013). Biosorption of reactive dye from aqueous media using *Saccharomyces cerevisiae* biomass. Equilibrium and kinetic study. *Central European Journal of Chemistry*, 11(12), 2048-2057.
121. Farah, J. Y. and El-Gendy, N. S. (2013). Performance, kinetics and equilibrium in biosorption of anionic dye Acid Red 14 by the waste biomass of *Saccharomyces cerevisiae* as a low-cost biosorbent. *Turkish Journal of Engineering & Environmental Sciences*, 37, 146–161.
122. Peng, Q., Liu, Y., Zeng, G., Xu, W., Yang, C., and Zhanga, J. (2010). Biosorption of copper(II) by immobilizing *Saccharomyces cerevisiae* on the surface of chitosan-coated magnetic nanoparticles from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 177, 676–682.
123. Mack, C. L., Wilhelmi, B., Duncan, J. R. and Burgess, J. E. (2008). A kinetic study of the recovery of platinum ions from an artificial aqueous solution by immobilized *Saccharomyces cerevisiae* biomass. *Minerals Engineering*, 21, 31–37.

124. Godjevargova, T., Mihova, S. and Gabrovska, K. (2004). Fixed-bed biosorption of Cu^{2+} by polyacrylonitrile-immobilized dead cells of *Saccharomyces cerevisiae*. *World Journal of Microbiology & Biotechnology*, 20, 273–279.
125. Ming, L., Yun-guo L., Xin-jang H., Yue B., Xiao-xia Z., Ting-ting L. and Hui W. (2013). Competitive adsorption of Cu(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions by Ca-alginate immobilized activated carbon and *Saccharomyces cerevisiae*. *Springer*, 20, 2478-2488.
126. Wang, X., Peng, G., Yang, Y., Wang, Y. and He, T. (2012). Uranium adsorption by dry and wet immobilized *Saccharomyces cerevisiae*. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 291, 825–830.
127. Zan, F., Huo, S., Xi, B. and Zhao X. (2012). Biosorption of Cd^{2+} and Cu^{2+} on immobilized *Saccharomyces cerevisiae*. *Frontiers of Environmental Science Engineering*, 6, 51-58.
128. Lale, M., Temoçin, Z. and Bag, H. (2001). Sorption Behaviour of Copper(II), Zinc(II) and Nickel(II) on Formaldehyde Cross-Linked *Saccharomyces Cerevisiae* Immobilized on Pumice Stone. *Fresenius Environmental Bulletin*, 10(9), 736–740.
129. Tosun, A. (2005). *Yapay melezan fermentasyon yoluyla etanol üretimine fermentasyon ortamına eklenen maddelerin etkisi*. Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
130. Wang, J. (2002). Biosorption of copper (II) by chemically modified biomass of *Saccharomyces cerevisiae*. *Process Biochemistry*, 37, 847-850.
131. Göksungur, Y., Üren, S. and Güvenç, U. (2003). Biosorption of copper ions by caustic treated waste baker's yeast biomass. *Turkish Journal of Biology*, 27, 23-29.
132. Boujaady, H. E., Mourabet, M., Bennani-Ziatni, M. and Taitai, A. (2013). Adsorption/desorption of Direct Yellow 28 on apatitic phosphate: Mechanism, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, 16, 64-73.
133. Bustard, M., McMullan, G. and McHale, AP. (1998). Biosorption of textile dyes by biomass derived from *Kluveromyces marxianus* IMB3. *Bioprocess Engineering*, 19, 427–30.
134. Banks, C. J. and Parkinson, M. E. (1992). The mechanism and application of fungal biosorption to colour removal from raw water. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 54, 192–196.
135. Akar, T., Demir, T. A., Kıran, İ., Özcan, A., Özcan, A. S. and Tunalı, S. (2006). Biosorption potential of *Neurospora crassa* cells for decolorization of Acid Red 57 (AR57) dye. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 81, 1100–1106.

136. Iqbal, M. and Saeed, A. (2007). Biosorption of reactive dye by loofa sponge-immobilized fungal biomass of *Phanerochaete chrysosporium*. *Process Biochemistry*, 42, 1160–1164.
137. Lee, T. L. (1996). Removal of reactive dyes from aqueous solution different bacterial genera. *Water Science and Technology*, 10, 89- 95.
138. Tang, C. and Chen, V. (2002). Nanofiltration of textile wastewater for water reuse. *Desalination*, 143, 11-20.
139. Aksu, Z. and Balibek, E. (2007). Chromium (VI) biosorption by dried *Rhizopus arrhizus*: effect of salt (NaCl) concentration on equilibrium and kinetic parameters. *Journal of Hazardous Materials*, 145, 210–220.
140. Daneshvar, N., Salari, D. and Aber, S. (2002). Chromium adsorption and Cr(VI) reduction to trivalent chromium in aqueous solutions by soya cake. *Journal of Hazardous Materials*, 94, 49–61.
141. Gode, F. and Pehlivan, E. (2005). Adsorption of Cr(III) ions by Turkish brown coals. *Fuel Processing Technology*, 86, 875– 884.
142. Kim, T. Y., Park, S. K., Cho, S. Y., Kim, H. B., Kang, Y., Kim, S. D. and Kim, S. J. (2005). Adsorption of heavy metals by brewery biomass. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 22(1), 91-98.
143. Velasco, U. I., Alanís, N. C., Marcos, M. P. G. and Uriarte J. I. A. (2011). Relationship between Thermodynamic Data and Adsorption/Desorption Performance of Acid and Basic Dyes onto Activated Carbons. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 56, 2100–2109.
144. Bassabi, A., Akyüz, T. and Kurtcebe, T. (1996). The removal of Th, Cs and Sr ions from solution using granulated pumice stone. *Journal of inclusion phenomena and molecular recognition in chemistry*, 26, 83-88.
145. Peyvandi, S. and Faghihian, H. (2014). Biosorption of uranyl ions from aqueous solution by *Saccharomyces cerevisiae* cells immobilized on clinoptilolite. *Journal of Radioanalytical Nuclear Chemistry*, 301, 537–543.

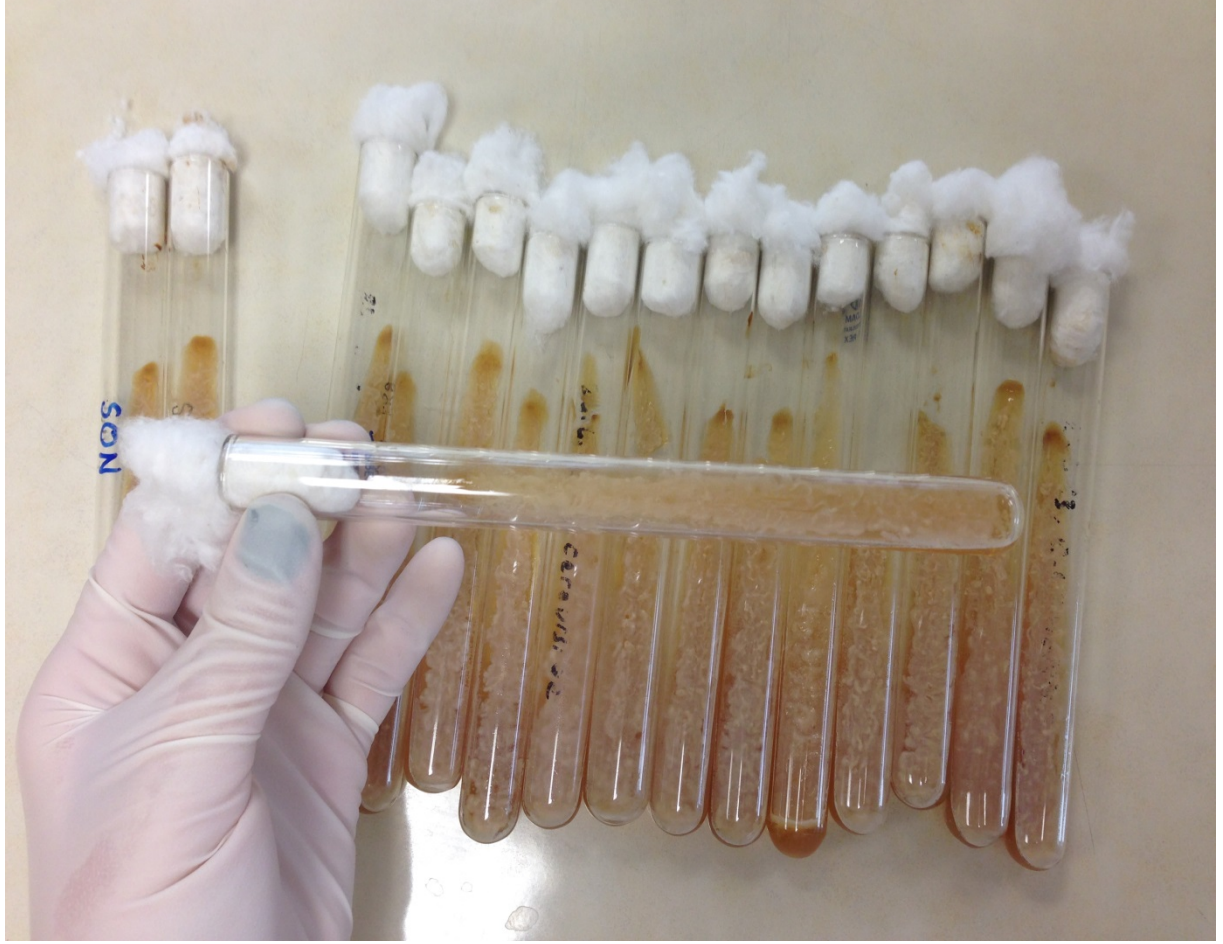
EKLER

EK-1. Mikroorganizmanın çoğalması amacıyla hazırlanan eğik agar ortamı



Şekil 1.1. Hazırlanmış olan eğik agar ortamı

EK-2. Eğik agar ortamında çoğalan *S. cerevisiae* mayası



Şekil 2.1. Eğik agar ortamında çoğalan *S. cerevisiae* mayası

EK-3. Ön aktifleştirme ortamına aktarılan *S. cerevisiae* mayası



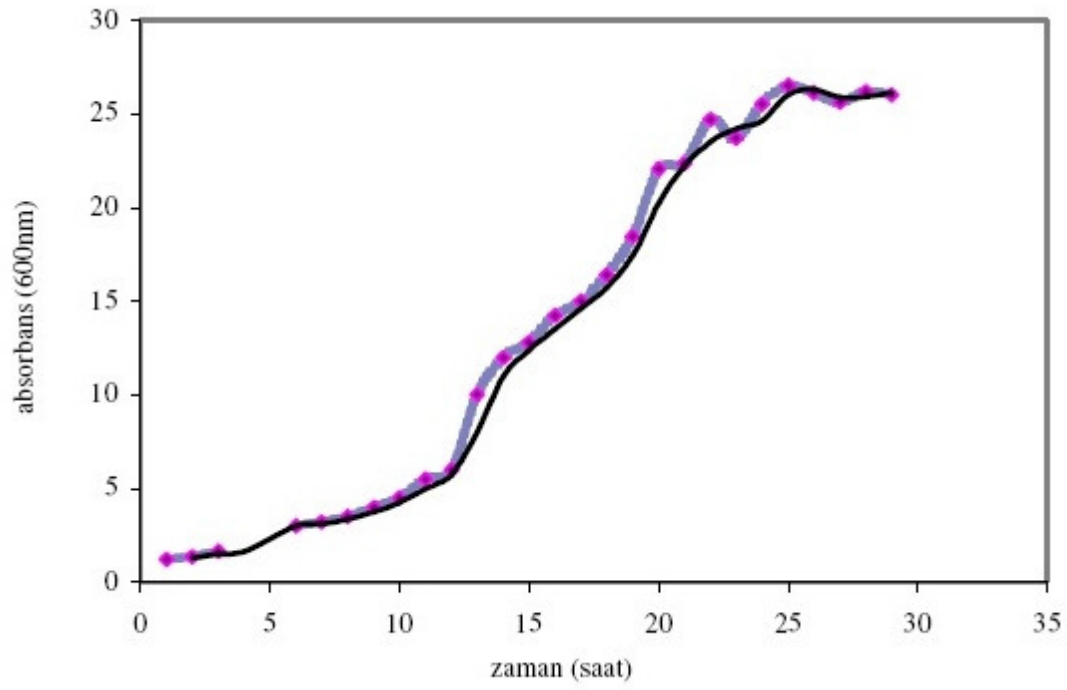
şekil 3.1. Ön aktifleştirme ortamına aktarılan *S. cerevisiae* mayası

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



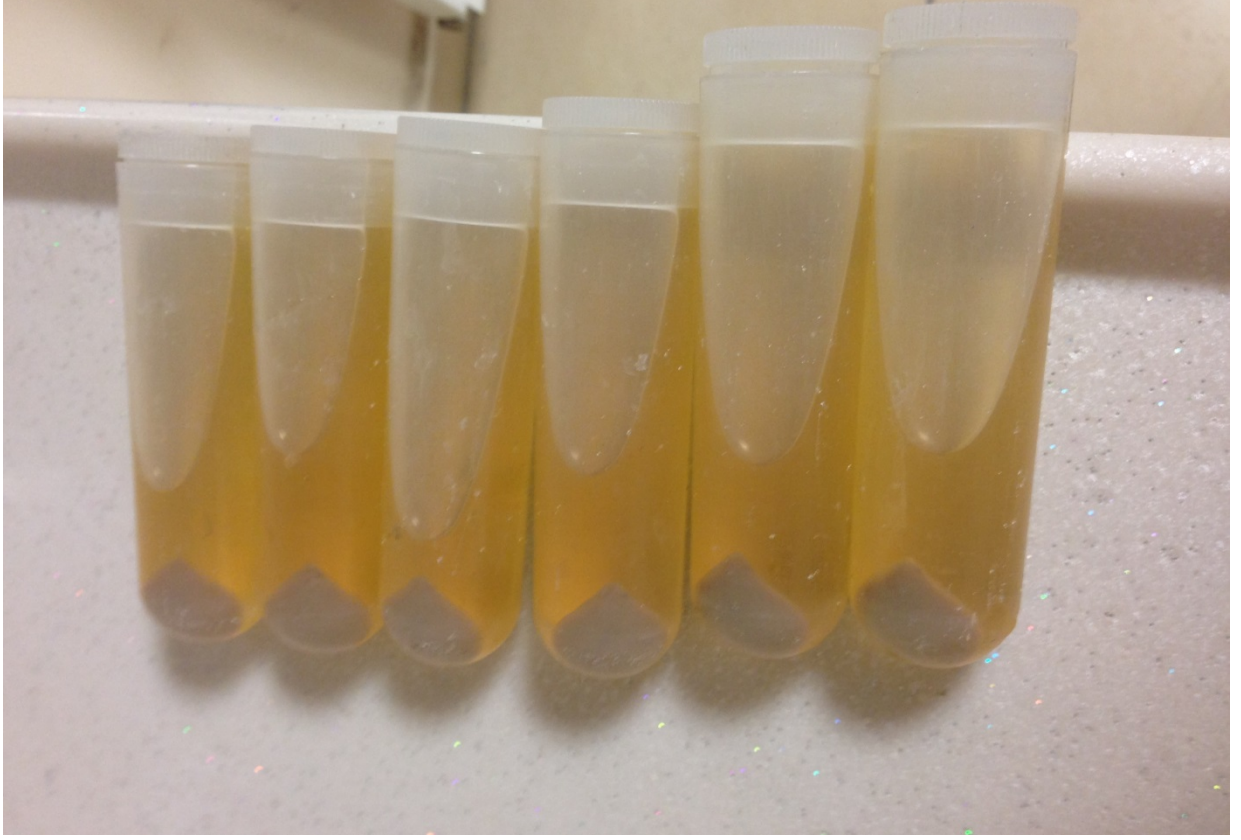
Şekil 4.1. Hazırlanmış olan üreme ortamı

EK-5. *S. cerevisiae* mayası için üreme eğrisi



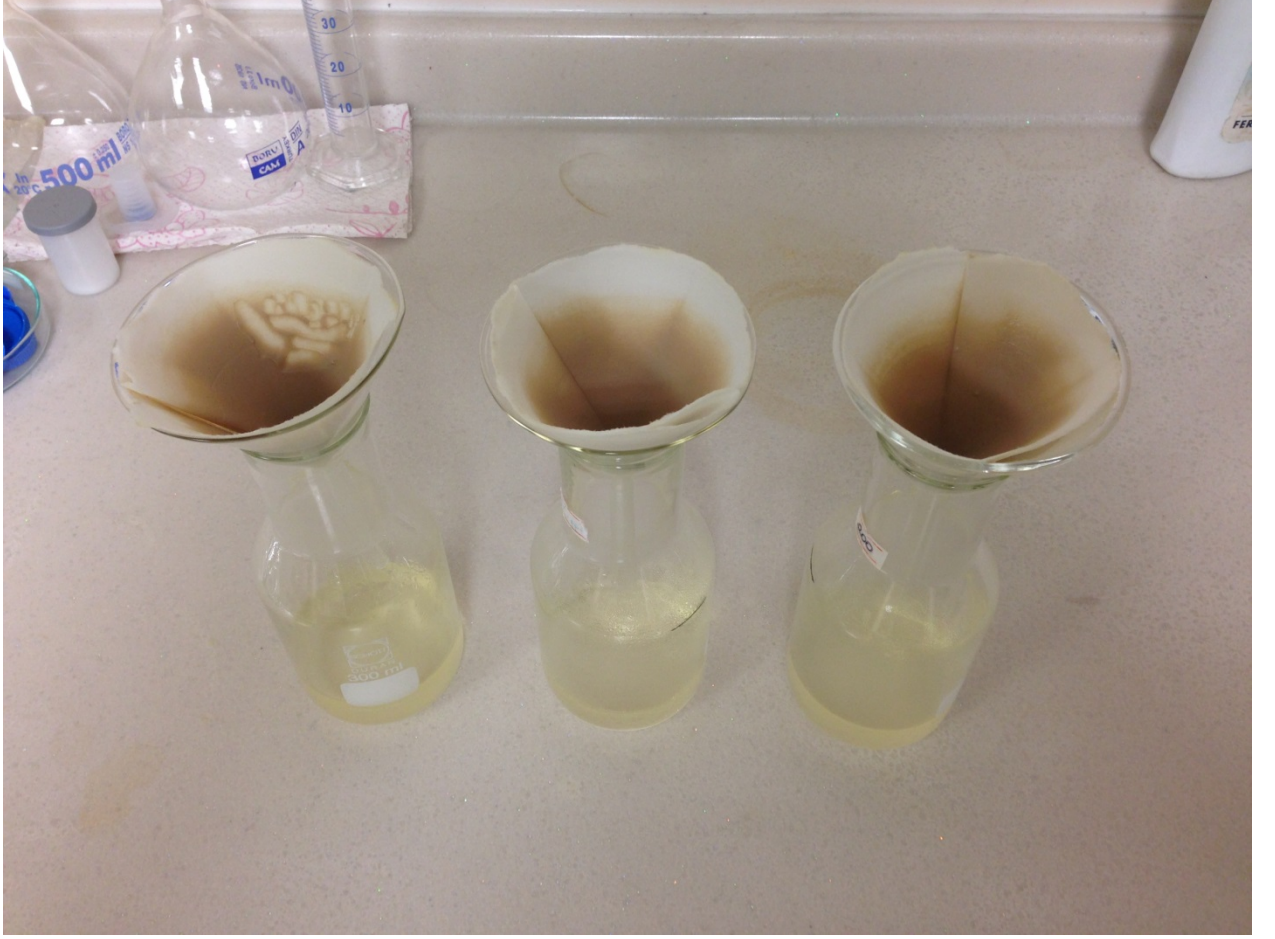
Şekil 5.1. *S. cerevisiae* mayası için üreme eğrisi [129]

EK-6. Üreme ortamında çoğalan mayanın santrifüj işlemi sonrasında ayrılan katı kısmı



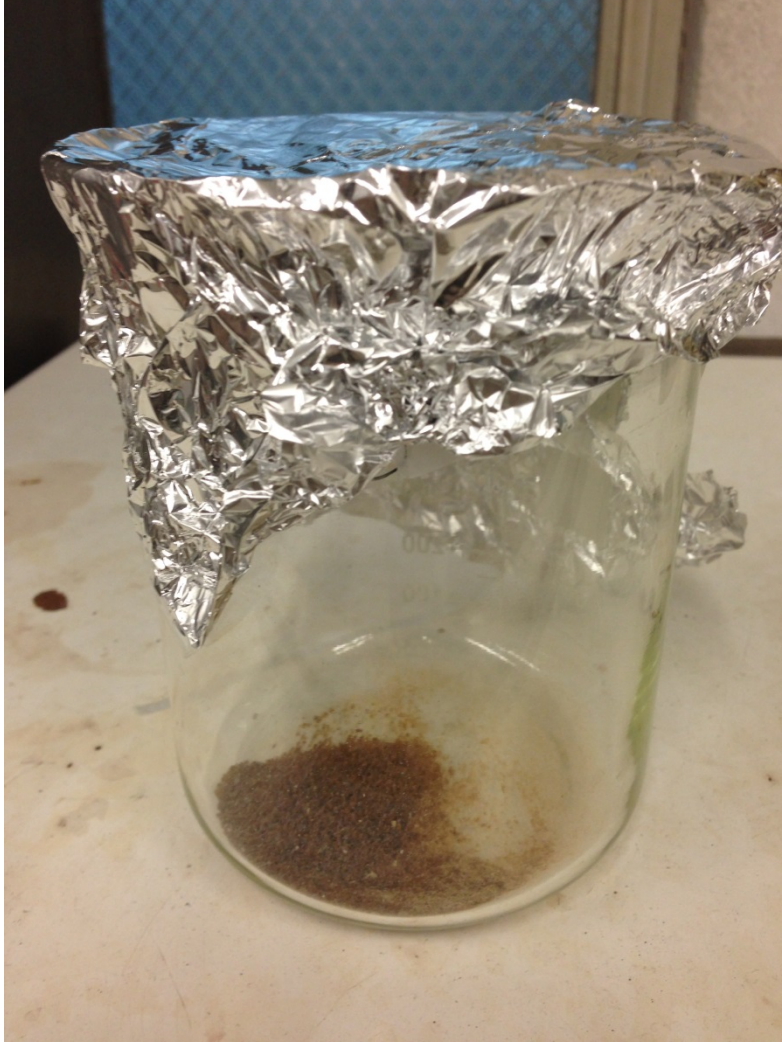
Şekil 6.1. Santrifüj işlemi sonrasında elde edilen *S. cerevisiae* mayası

EK-7. *S. cerevisiae* maya karışımına uygulanan filtrasyon işlemi



Şekil 7.1. Filtrasyon işlemi sonrasında elde edilen *S. cerevisiae* mayası

EK-8. Öğütölmüş ölü formda *S. cerevisiae* mayası



Şekil 8.1. Biyosorpsiyon deneylerinde kullanılan ölü formda *S. cerevisiae* mayası

EK-9. İri taneler halindeki ponza taşı



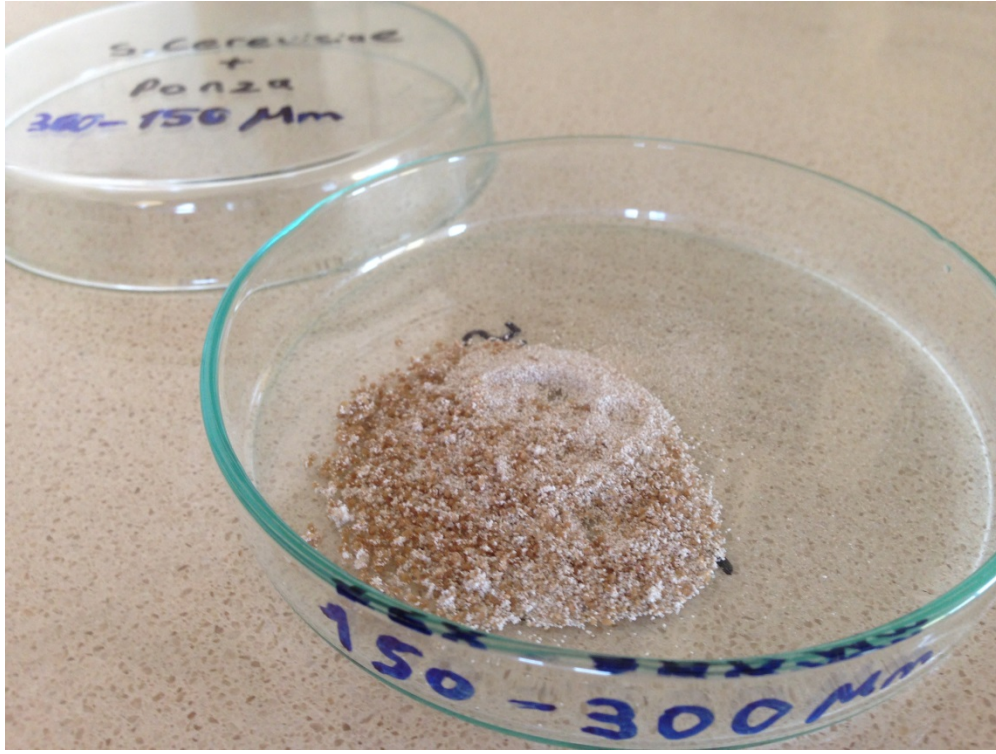
Şekil 9.1. Maden Tetkik Arama Genel Müdürlüğünden elde edilen iri taneler halindeki ponza taşı

EK-10. Öğütölmüş haldeki ponza taşı



Şekil 10.1. Biyosorpsiyon deneylerinde ve immobilizasyon çalışmasında kullanılan öğütölmüş haldeki ponza taşı

EK-11. İmmobilize biyosorbent

Şekil 11.1. Ponza taşına immobilize edilmiş *Saccharomyces cerevisiae* mayası

EK-12. Farklı dalga boylarında okunan absorbans değerleri

Çizelge 12.1. Remazol Red RR boya çözeltisinin farklı dalga boylarında spektrum taramasında okunan absorbans değerleri

Dalga Boyu (nm)	Absorbans (A)
300	0,42
320	0,42
340	0,18
360	0,20
380	0,17
400	0,10
420	0,16
440	0,20
460	0,32
480	0,38
500	0,40
520	0,22
540	0,73
560	0,40
580	0,12
600	0,10
620	0,05
640	0,05
660	0,04
680	0,02
700	0,01

EK-13. Remazol Red RR boya biyosorpsiyonu deneylerinde kullanılan kalibrasyon grafiği verileri

Çizelge 13.1. Remazol Red RR boya biyosorpsiyonu için kalibrasyon grafiği verileri

C (ppm)	Absorbans (A)
5	0,142
10	0,248
15	0,365
20	0,478
25	0,589
30	0,730

EK-14. *S. cerevisiae* ile Remazol Red RR boya biyosorpsiyonunda dengeye gelme süresi deney verileri

Çizelge 14.1. Remazol Red RR boya çözeltisinin zamana bağlı olarak derişim, % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi değerleri

t (dk)	C (mg/L)	% Giderim	q (mg/g)
0	108,72	0	0
5	103,91	4,42	2,40
10	99,28	8,68	4,72
15	95,50	12,16	6,61
20	94,64	12,95	7,04
25	93,44	14,05	7,64
30	91,55	15,79	8,58
40	85,03	21,79	11,85
50	86,40	20,53	11,16
60	80,05	26,37	14,33
80	77,82	28,42	15,45
100	75,59	30,48	16,57
120	72,15	33,63	18,28
150	71,30	34,42	18,71
180	71,30	34,42	18,71
210	67,86	37,58	20,43

EK-15. *S. cerevisiae* ile Remazol Red RR biyosorpsiyonunda başlangıç boya derişiminin belirlenmesi

Çizelge 15.1. Farklı başlangıç boya derişimi değerlerinde biyosorpsiyon sonrası elde edilen Remazol Red RR derişimleri

t (dk)	C (50 ppm)	C (100 ppm)	C (200 ppm)	C (300 ppm)	C (400 ppm)
0	36,62	93,61	177,22	259,79	331,55
210	3,31	3,31	13,10	73,01	128,12

Çizelge 15.2. Farklı başlangıç boya derişimi 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 (%)	90,95	96,46	92,61	71,90	61,36
q_e (mg/g)	16,65	45,15	82,06	93,39	101,72

EK-16. *S. cerevisiae* ile Remazol Red RR boya biyosorpsiyonunda ortam pH'ının belirlenmesi

Çizelge 16.1. Farklı pH değerlerinde Remazol Red RR boya çözeltisi biyosorpsiyonu için zamana bağlı olarak derişim değışimleri

C (ppm)						
t (dk)	pH=1	pH=2	pH=3	pH=4	pH=5	pH=6
0	69,75	84,34	86,75	86,06	87,09	87,26
210	2,63	2,45	2,63	23,91	43,48	47,26

Çizelge 16.2. Remazol Red RR boya çözeltisinin pH'a bağlı olarak % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi değeri

pH	% Giderim	q _e (mg/g)
1	96,23	33,56
2	97,09	40,94
3	96,97	42,06
4	72,21	31,07
5	50,07	21,80
6	45,84	20,00

EK-17. *S. cerevisiae* ile Remazol Red RR biyosorpsiyonunda başlangıç biyokütle derişiminin belirlenmesi

Çizelge 17.1. Farklı biyokütle derişimlerinde biyosorpsiyon sonrası elde edilen Remazol Red RR derişimleri

t (dk)	C (0,5 g/L)	C (1 g/L)	C (2 g/L)	C (3 g/L)
0	89,32	86,58	88,98	88,29
210	38,16	18,42	2,45	2,45

Çizelge 17.2. 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	57,27	78,72	97,24	97,22
q_e(mg/g)	102,32	68,15	43,26	28,61

EK-18. *S. cerevisiae* ile Remazol Red RR biyosorpsiyonunda ortam sıcaklığının belirlenmesi

Çizelge 18.1. Farklı sıcaklık değerlerinde biyosorpsiyon sonrası elde edilen Remazol Red RR konsantrasyonları, % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi değerleri

T°C	Yüzde Giderim (%)	q _e (mg/g)
25	78,72	68,15
35	75,20	65,24
45	80,61	76,57
50	86,77	81,37

EK-19. Çeşitli ön işlemler uygulanmış biyokütlenin Remazol Red RR biyosorpsiyonunda kullanımı

Çizelge 19.1. Ön işlem uygulanmış biyokütlelerin belirlenen en uygun ortam koşullarında Remazol Red RR biyosorpsiyonunda kullanım sonuçları

t (dk)	C (ÖN İŞLEM GÖRMEMİŞ)	C (METANOL)	C (ETANOL)	C (ISI)	C (NaOH)
0	86.58	85,03	86,58	87,26	85,03
5	64.09	71,81	73,87	74,21	84,52
10	59.28	68,89	69,06	68,03	89,67
20	53.96	66,32	67,69	62,37	90,35
30	49.49	63,74	61,34	57,56	90,35
40	44.86	54,30	58,59	51,04	85,89
50	41.08	53,96	55,33	47,78	85,55
60	38.68	53,10	51,73	43,31	85,20
210	18.42	38,68	33,53	17,91	86,40

Çizelge 19.2. Ön işlem uygulanmış biyokütlelerin belirlenen en uygun ortam koşullarında Remazol Red RR biyosorpsiyonu sonucu elde edilen % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi değerleri

	C (ÖN İŞLEM GÖRMEMİŞ)	C (METANOL)	C (ETANOL)	C (ISI)	C (NaOH)
Yüzde Giderim (%)	78,72	54,51	61,27	79,48	-1,62
q_e (mg/g)	68,15	46,35	53,05	69,36	-1,37

EK-20. *S. cerevisiae* ile Remazol Red RR biyosorpsiyonunda *S. cerevisiae* mikroorganizmasının üreme eğrisinin farklı noktalarından alınan biyokütleler ile Remazol Red RR biyosorpsiyonu

Çizelge 20.1. Farklı yaşlarda biyokütlelerin en uygun ortam koşullarında *S. cerevisiae* ile Remazol Red RR biyosorpsiyonunda kullanımı sonrası boya derişimi değerleri

t (dk)	C (18. Saat)	C (24. Saat)	C (30. Saat)
0	88,29	86,58	89,67
210	20,65	18,42	23,40

Çizelge 20.2. Farklı yaşlarda biyokütlelerin en uygun ortam koşullarında *S. cerevisiae* ile Remazol Red RR biyosorpsiyonunda kullanımı sonrası % giderim ve biyosorpsion kapasitesi değerleri

	18. Saat	24. Saat	30. Saat
Yüzde Giderim (%)	76,61	78,72	73,90
q_e (mg/g)	67,64	68,15	66,27

EK-21. Çözeltideki tuz derişiminin Remazol Red RR giderimine etkisinin belirlenmesi

Çizelge 21.1. Farklı derişiminde tuz ilave edilmiş 50 ppm derişiminde Remazol Red RR için derişim değışimi, % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi değeri

t (dk)	C (ppm)	C NaCl (ppm)	q (mg/g)	Yüzde Giderim (%)
0	44,00	0 g/L	37,08	84,27
210	6,92			
0	44,86	10 g/L	37,25	83,04
210	7,61			
0	45,03	20 g/L	37,25	82,72
210	7,78			
0	47,26	50 g/L	34,67	73,37
210	12,58			

Çizelge 21.2. Farklı derişimlerde tuz ilave edilmiş 100 ppm derişiminde Remazol Red RR için derişim değışimi, % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi değeri

t (dk)	C (ppm)	C NaCl (ppm)	q (mg/g)	Yüzde Giderim (%)
0	88,46	0 g/L	68,15	78,72
210	28,55			
0	89,84	10 g/L	69,87	77,78
210	19,97			
0	90,52	20 g/L	60,43	66,76
210	30,09			
0	89,67	50 g/L	56,14	62,61
210	33,53			

EK-21. (Devam) Çözeltideki tuz derişiminin Remazol Red RR giderimine etkisinin belirlenmesi

Çizelge 21.3. Farklı derişiminde tuz ilave edilmiş 200 ppm derişiminde Remazol Red RR için derişim değışimi, % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi değeri

t (dk)	C (ppm)	C NaCl (ppm)	q (mg/g)	Yüzde Giderim (%)
0	178,30	0 g/L	97,51	54,69
210	80,79			
0	177,96	10 g/L	94,08	52,87
210	83,88			
0	178,64	20 g/L	93,73	52,47
210	84,91			
0	177,27	50 g/L	92,02	51,91
210	85,25			

EK-22. Remazol Red RR boyasının *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyonu için adsorpsiyon izotermi

Çizelge 22.1. Remazol Red RR boyası için 25, 35, 45 ve 50 °C’ de adsorpsiyon izotermi değerleri

C₀ (ppm)	25 °C		C₀(ppm)	35 °C	
	C_e (ppm)	q_e (mg/g)		C_e (ppm)	q_e (mg/g)
250	149,46	99,93	250	125,45	100,00
200	104,08	75,55	200	98,99	80,00
100	18,43	68,15	100	21,51	65,24
50	9,09	29,35	50	10,35	37,77
C₀(ppm)	45 °C		C₀(ppm)	50 °C	
	C_e (ppm)	q_e (mg/g)		C_e (ppm)	q_e (mg/g)
250	121,59	101,72	250	122,02	113,73
200	62,59	83,43	200	75,30	86,18
100	18,42	76,57	100	12,41	81,37
50	5,03	43,61	50	6,40	44,81

EK-23. Remazol Red RR boyasının *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyonu için Langmuir izotermi

Çizelge 23.1. Remazol Red RR boyası için 25, 35, 45 ve 50 °C’ de Langmuir izotermi değerleri

25 °C		35 °C	
C_e (ppm)	C_e/q_e (g/L)	C_e (ppm)	C_e/q_e (g/L)
9,09	0,30	10,35	0,27
18,43	0,27	21,51	0,32
104,08	1,37	98,99	1,23
149,46	1,49	125,45	1,25
45 °C		50 °C	
C_e (ppm)	C_e/q_e (g/L)	C_e (ppm)	C_e/q_e (g/L)
5,03	0,11	6,40	0,14
18,42	0,24	12,41	0,15
62,59	0,75	75,30	0,87
121,59	1,19	122,02	1,07

EK-24. Remazol Red RR boyasının *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyonu için Freundlich izotermi

Çizelge 24.1. Remazol Red RR boyası için 25, 35, 45 ve 50 °C’de Freundlich izotermi değerleri

25 °C		35 °C	
In Ce	In qe	In Ce	In qe
2,21	3,38	2,34	3,63
2,91	4,22	3,07	4,18
4,65	4,32	4,59	4,38
5,01	4,60	4,83	4,61
45 °C		50 °C	
In Ce	In qe	In Ce	In qe
1,62	3,78	1,86	3,80
2,91	4,34	2,52	4,40
4,14	4,42	4,32	4,46
4,80	4,62	4,80	4,73

EK-25. Remazol Red RR boyasının *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyonu için Temkin izotermi

Çizelge 25.1. Remazol Red RR boyası için 25, 35, 45 ve 50 °C’ de Temkin izotermi değerleri

25 °C		35 °C	
In C _e	q _e (mg/g)	In C _e	q _e (mg/g)
2,21	29,35	2,34	37,77
2,91	68,15	3,07	65,24
4,65	75,55	4,59	80,00
5,01	99,93	4,83	100,00
45 °C		50 °C	
In C _e	q _e (mg/g)	In C _e	q _e (mg/g)
1,62	43,61	1,86	44,81
2,91	76,57	2,52	81,37
4,14	83,43	4,32	86,18
4,80	101,72	4,80	113,73

EK-26. Langmuir modelinden elde edilen b sabitleri ile Remazol Red RR boyası için biyosorpsiyon ısısının hesaplanması

Çizelge 26.1. Langmuir modelinden elde edilen b sabitleri ile Remazol Red RR boyası için biyosorpsiyon ısısının hesaplanması

T (°C)	T (°K)	1/Tx10³	b	ln b
25	298	3,36	0,04	-3,01
35	308	3,25	0,05	-2,88
45	318	3,14	0,10	-2,23
50	323	3,10	0,09	-2,39

EK-27. Remazol Red RR biyosorpsiyonu için birinci derecemsi kinetik model verileri

Çizelge 27.1. Birinci derecemsi kinetik modelde Remazol Red RR biyosorpsiyonu için kazanım değerinin zamana bağlı olarak değişimi

t (dk)	T = 25 °C			T = 35 °C		
	q _t (mg/g)	q _e -q _t	log (q _e -q _t)	q _t (mg/g)	q _e -q _t	log (q _e -q _t)
0	0	68,15	1,83	0	65,24	1,81
5	19,57	48,58	1,69	11,85	53,39	1,73
10	24,38	43,78	1,64	12,36	52,88	1,72
20	29,70	38,45	1,58	18,03	47,21	1,67
30	34,16	33,99	1,53	25,06	40,17	1,60
40	38,80	29,36	1,47	29,87	35,36	1,55
50	42,58	25,58	1,41	32,45	32,79	1,52
60	44,98	23,18	1,37	34,51	30,73	1,49
210	68,15	0	0	65,24	0	0
t (dk)	T = 45 °C			T = 50 °C		
	q _t (mg/g)	q _e -q _t	log (q _e -q _t)	q _t (mg/g)	q _e -q _t	log (q _e -q _t)
0	0	76,57	1,88	0	81,37	1,91
5	23,18	53,39	1,73	29,01	52,36	1,72
10	28,15	48,41	1,68	33,30	48,07	1,68
20	34,51	42,06	1,62	43,09	38,28	1,58
30	42,06	34,51	1,54	49,79	31,59	1,50
40	45,49	31,07	1,49	53,91	27,47	1,44
50	49,27	27,30	1,44	56,31	25,06	1,40
60	52,36	24,21	1,38	60,94	20,43	1,31
210	76,57	0	0	81,37	0	0

EK-28. Remazol Red RR biyosorpsiyonu için ikinci derecemi kinetik model verileri

Çizelge 28.1. İkinci derecemi kinetik modelde Remazol Red RR biyosorpsiyonu için kazanım değerinin zamana bağlı olarak değişimi

t (dk)	25 °C		35 °C		45 °C		50 °C	
	q	t/q _t	q	t/q _t	q	t/q _t	q	t/q _t
0	0	0	0	0	0	0	0	0
5	19,57	0,26	11,85	0,42	23,18	0,22	29,01	0,17
10	24,38	0,41	12,36	0,81	28,15	0,36	33,30	0,30
20	29,70	0,67	18,03	1,11	34,51	0,58	43,09	0,46
30	34,16	0,88	25,06	1,20	42,06	0,71	49,79	0,60
40	38,80	1,03	29,87	1,34	45,49	0,88	53,91	0,74
50	42,58	1,17	32,45	1,54	49,27	1,01	56,31	0,89
60	44,98	1,33	34,51	1,74	52,36	1,15	60,94	0,98
210	68,15	3,08	65,24	3,22	76,57	2,74	81,37	2,58

EK-29. Remazol Red RR biyosorpsiyonu için partikül içi difüzyon modeli verileri

Çizelge 29.1. Partikül içi difüzyon modelinde Remazol Red RR biyosorpsiyonu için kazanım değerinin zamana bağlı olarak değişimi

t (dk)	25 °C		35 °C		45 °C		50 °C	
	t^{0.5}	q_t (mg/g)	t^{0.5}	q_t (mg/g)	t^{0.5}	q_t (mg/g)	t^{0.5}	q_t (mg/g)
0	0	0	0	0	0	0	0	0
5	2,24	19,57	2,24	11,85	2,24	23,18	2,24	29,01
10	3,16	24,38	3,16	12,36	3,16	28,15	3,16	33,30
20	4,47	29,70	4,47	18,03	4,47	34,51	4,47	43,09
30	5,48	34,16	5,48	25,06	5,48	42,06	5,48	49,79
40	6,32	38,80	6,32	29,87	6,32	45,49	6,32	53,91
50	7,07	42,58	7,07	32,45	7,07	49,27	7,07	56,31
60	7,75	44,98	7,75	34,51	7,75	52,36	7,75	60,94
210	14,49	68,15	14,49	65,24	14,49	76,57	14,49	81,37

EK-30. Remazol Red RR boyasının *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyonunda aktivasyon enerjisinin belirlenmesi

Çizelge 30.1. Remazol Red RR boyasının *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyonunda aktivasyon enerjisinin belirlenmesi

T (°C)	T (°K)	$1/T \cdot 10^{-3}$	$k_2 \cdot 10^4$	$\ln k_2$
25	298	3,36	12,09	-6,71
35	308	3,25	8,35	-7.08
45	318	3,14	14,11	-6.56
50	323	3,10	14,68	-6,52

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : AKIN, Ceren Serap
 Uyruğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 01.05.1985, Afyonkarahisar
 Medeni hali : Bekar
 Telefon : 0 (543) 3055660
 E-Posta : crnserap@hotmail.com



Eğitim

Derece	Okul/Program	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	Gazi Üniversitesi/Kimya Mühendisliği ABD	2016
Lisans	Ankara Üniversitesi/Kimya Mühendisliği	2009
Lise	Ankara Anadolu Lisesi	2003

İş Deneyimi

Yıl	Çalıştığı Yer	Görev
2015 - 2015	Kaya Zemin Mühendislik	Kimya Mühendisi
2014 – 2015	T.C. Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı Toprak ve Su Analiz Laboratuvarı	Kimya Mühendisi
2013 -2014	Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Fakültesi	Öğrenci Asistanlığı
2011 -2012	Hacettepe Üniversitesi Çevre Mühendisliği Fakültesi (TUBİTAK Projesi)	Kimya Mühendisi

Yabancı Dil

İngilizce



GAZİ GELECEKTİR..