

Manyetik *Lactarius salmonicolor* Biyokütlesi ile Reaktif Sarı 2 Biyosorpsiyonunun
İstatistiksel Tasarımı

Rukiye KARAGÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Ocak 2015

Statistical Design of Reactive Yellow 2 Biosorption by
Magnetic *Lactarius salmonicolor* Biomass

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemistry

January 2015

Manyetik *Lactarius salmonicolor* Biyokütlesi ile Reaktif Sarı 2 Biyosorpsiyonunun
İstatistiksel Tasarımı

Rukiye KARAGÖZ

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Anabilim Dalı
Biyokimya Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman: Prof. Dr. Tamer AKAR

Ocak 2015

ONAY

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Rukiye Karagöz'ün YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “Manyetik *Lactarius salmonicolor* Biyokütlesi ile Reaktif Sarı 2 Biyosorpsiyonunun İstatistiksel Tasarımı” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Danışman :Prof. Dr. Tamer AKAR

İkinci Danışman : –

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye: Prof. Dr. Tamer AKAR

Üye: Prof. Dr. Asiye Safa ÖZCAN

Üye: Doç. Dr. Ebru BİRLİK ÖZKÜTÜK

Üye: Prof. Dr. Metin Bülbül

Üye: Y. Doç. Dr. Serpil TÜRKYILMAZ

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Hürriyet ERŞAHAN

Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Prof. Dr. Tamer AKAR danışmanlığında hazırlamış olduğum “Manyetik *Lactarius salmonicolor* Biyokütlesi ile Reaktif Sarı 2 Biyosorpsiyonunun İstatistiksel Tasarımı” başlıklı YÜKSEK LİSANS tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 23/01/2015

Rukiye KARAGÖZ

İmza

ÖZET

Bir makrofungus türü olan *Lactarius salmonicolor*' dan elde edilen manyetik biyosorbent ile kesikli ve sürekli sistemde Reaktif Sarısı 2 boyarmaddesinin sulu ortamdan giderim koşulları incelenmiştir. Biyosorpsiyon için en uygun pH değeri ve biyosorbent miktarı Yüzey Cevap Metodu (Box-Behnken tasarımı) kullanılarak belirlenmiştir. Manyetik ve doğal biyosorbentın renk giderim potansiyeli kesikli ve sürekli akış sisteminde incelenmiştir. Yirmibeş döngü devam ettirilen biyosorpsiyon–desorpsiyon çalışmalarında manyetik biyosorbentın % 77 civarında yüksek bir desorpsiyon verimine sahip olduğu kaydedilmiştir. Biyosorpsiyon denge verilerinin yalancı ikinci derece kinetik modeli ve Langmuir izoterm modeline uyduğu tespit edilmiştir. Langmuir izoterm modeline göre en yüksek tek tabakalı biyosorpsiyon kapasitesi 109,69 mg g⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan termodinamik verilerine göre biyosorpsiyon süreci endotermik olarak gerçekleşmektedir. Boyarmadde–biyosorbent arasındaki olası etkileşimler zeta potansiyeli, FTIR, SEM ve EDX analizleriyle değerlendirilmiştir. Manyetik biyosorbentın manyetik özelliği VSM analizi ile incelenmiştir. Sonuç olarak boyarmadde kirliliğini gidermeye yönelik çevre dostu, etkili ve ekonomik bir biyosorbent sunumu sağlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Biyosorpsiyon, Boyarmadde, Manyetik biyosorbent, Reaktif Sarı 2, Yüzey Cevap Metodu, Box–Behnken Dizayını.

SUMMARY

Fungal biomass which is produced from *Lactarius salmonicolor* gained magnetic properties through the modification process and it was used for the removal of Reactive Yellow 2 from aqueous solution. The optimum conditions of pH value and biosorbent dosage for the biosorption of RY2 determined by using Response Surface Methodology (Box-Behnken design). Decolorization potential of magnetic and natural biosorbents were investigated both batch and dynamic flow biosorption conditions. Biosorption-desorption studies were continued 25 consecutive cycles indicated that magnetic biosorbent has high desorption yield, about 77%. The equilibrium biosorption data fit pseudo-second order kinetic and Langmuir isotherm model. According to Langmuir isotherm model the maximum monolayer biosorption capacity of magnetic biosorbent was calculated 109,69 mg g⁻¹. The thermodynamics parameters of biosorption show that biosorption process has endothermic in nature. The possible dye-biosorbent interactions were evaluated by zeta potential, FTIR, SEM and EDX analyses. Magnetic property of the produced biosorbent was investigated by VSM analysis. In general, an ecofriendly, efficient and economical biosorbent was provided for the removal of dye solution.

Keywords: Biosorption, Magnetic Biosorbent, Reactive Yellow 2, Dye, Response Surface Methodology (RSM), Box–Behnken Design.

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans öğrenimim süresince danışmanlığımı üstlenen, yardım ve desteğini esirgemeyen, bilgisi ve tecrübeleriyle çalışmalarına yön veren ve her zaman ilgi ve desteğini esirgemeyen Danışman Hocam Sayın Prof. Dr. Tamer AKAR'a minnet ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım sırasında her türlü konuda yardımını ve desteğini gördüğüm Hocam Sayın Prof. Dr. Sibel AKAR'a; laboratuvar çalışmalarım boyunca bana yardımcı olan, destekleyen ve yalnız bırakmayan çalışma arkadaşlarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Beni bu günlere getiren, maddi ve manevi destekleriyle koşulsuz her an yanımda olan biricik AİLEM'e sevgi ve saygılarımı sunar, teşekkür ederim.

Bu çalışma Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından 201419A108 kodu ile yüksek lisans tez projesi olarak desteklenmiştir.

Rukiye KARAGÖZ

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	vi
SUMMARY	vii
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ.....	1
2. BOYARMADDELER.....	3
2.1. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması.....	4
2.1.1. Boyarmaddelerin boyama özelliklerine göre sınıflandırılması.....	4
2.1.2. Boyarmaddelerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması.....	6
2.2. Boyarmaddelerin Endüstride Kullanımı ve Çevreye Olan Etkileri	7
3. YÜZEY CEVAP METODU.....	9
4. BOYARMADDE İÇEREN ATIKSULARIN ARITIMINDA KULLANILAN YÖNTEMLER.....	11
4.1. Kimyasal Arıtım Yöntemleri.....	11
4.1.1. Koagülasyon /Flokülasyon.....	11
4.1.2. Oksidasyon	12
4.2. Biyolojik Arıtım Yöntemleri	14
4.2.1. Aerobik yöntem.....	14
4.2.2. Anaerobik yöntem	15

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
4.3. Fiziksel Arıtım Yöntemleri.....	15
4.3.1. Membran	15
4.3.2. İyon değişimi.....	16
4.4. Diğer Arıtım Yöntemleri	16
4.4.1. Adsorpsiyon	16
4.4.2. Biyosorpsiyon.....	17
5. BİYOSORPSİYON.....	18
5.1. Biyosorpsiyonda Hedef Kirleticiler	22
5.2. Biyosorbentler.....	22
5.2.1. Fungal biyosorbentler	23
5.2.2. Biyosorpsiyonda manyetik sorbentlerin kullanımı	25
5.3. Biyosorpsiyonunu Etkileyen Faktörler	25
5.4. Biyosorpsiyonun Kinetik Modellemesi.....	29
5.4.1. Lagergren yalancı birinci dereceden kinetik modeli	29
5.4.2. Yalancı ikinci dereceden kinetik modeli	30
5.4.3. Tanecik içi difüzyon modeli.....	30
5.5. Biyosorpsiyon İzoterm Modellemeleri.....	31
5.5.1. Langmuir izoterm modeli.....	32
5.5.2. Freundlich izoterm modeli.....	33
5.5.3. Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modeli.....	34
5.6. Biyosorpsiyon Termodinamiği.....	35
6. MATERYAL VE METOD.....	36
6.1. Manyetik Biyosorbentin Hazırlanması.....	36
6.2. Titreşimli Örnek Magnometresi (VSM) Analizi	37

İÇİNDEKİLER (devam)

	Sayfa
6.3. Reaktif ve Çözeltiler	37
6.4. Kesikli Sistemde Yapılan Biyosorpsiyon Çalışmaları	38
6.5. Sürekli Sistemde Biyosorpsiyon Çalışmaları	39
6.6. Biyosorpsiyonun Kinetik Modelleri ile Değerlendirilmesi	39
6.7. Biyosorpsiyonunu İzoterm Modelleri ile Değerlendirilmesi	40
6.8. Kesikli ve Sürekli Sistemde Gerçek Atıksu Ortamında Biyosorpsiyon Çalışmaları	40
6.9. Zeta Potansiyeli, SEM-EDX ve FTIR Spektrum Analizleri	40
7. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA	42
7.1. YCM ile RS2 Biyosorpsiyonuna ait Optimum pH ve Biyosorbent Miktarının Belirlenmesine Yönelik Çalışmalar	42
7.2. Biyosorpsiyona Denge Süresi ve Sıcaklığının Etkisi	62
7.3. Biyosorpsiyona Kinetik Değerlendirilmesi	63
7.4. Biyosorpsiyon İzotermalarının Değerlendirilmesi	66
7.5. Biyosorpsiyon Termodinamiği	69
7.6. İyon Şiddeti Etkisi	70
7.7. Sürekli Akış Sisteminde Biyosorpsiyon	71
7.8. Gerçek Atıksu Ortamında Kesikli ve Sürekli Sistemde Yapılan Biyosorpsiyon Çalışmaları	74
7.9. Desorpsiyon ve Tekrar Kullanılabilirlik	74
7.10. Kırılma Noktası Eğrisi	75
7.11. SEM-EDX Analizleri	76
7.12. VSM Analizleri	79
7.13. FTIR Analizi	79

8. SONUÇ	81
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	82

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
6.1. Mıknatıs tarafından çekilen MagLS	36
6.2. RS2 boyarmaddesinin yapısı	37
7.1. MagLS ve RS2 biyosorpsiyonu için pH ve biyosorbent miktarına bağlı biyosorpsiyon verimi (%)	49
7.2. MagLS ve RS2 biyosorpsiyonu için süre ve biyosorbent miktarına bağlı biyosorpsiyon verimi (%)	50
7.3. MagLS ve RS2 biyosorpsiyonu için süre ve pH'a bağlı biyosorpsiyon verimi (%).....	51
7.4. MagLS ve RS2 biyosorpsiyonu için derişim ve pH'a bağlı biyosorpsiyon verimi (%).....	52
7.5. MagLS ve RS2 biyosorpsiyonu için derişim ve biyosorbent miktarına bağlı biyosorpsiyon verimi (%)	53
7.6. MagLS ve RS2 biyosorpsiyonu için derişim ve süreye bağlı biyosorpsiyon verimi (%).....	54
7.7. LS ve RS2 biyosorpsiyonu için pH ve biyosorbent miktarına bağlı biyosorpsiyon verimi (%).....	55
7.8. LS ve RS2 biyosorpsiyonu için süre ve biyosorbent miktarına bağlı biyosorpsiyon verimi (%).....	56
7.9. LS ve RS2 biyosorpsiyonu için süre ve pH'a bağlı biyosorpsiyon verimi (%)....	57
7.10. LS ve RS2 biyosorpsiyonu için derişim ve pH'a bağlı biyosorpsiyon verimi (%)	58
7.11. LS ve RS2 biyosorpsiyonu için derişim ve biyosorbent miktarına bağlı biyosorpsiyon verimi (%)	59
7.12. MagLS ve RS2 biyosorpsiyonu için derişim ve süreye bağlı biyosorpsiyon verimi (%)	60
7.13. MagLS ve LS'ye ait farklı pH değerlerindeki zeta potansiyeli değerleri	62
7.14. LS ve MagLS ile RS2 biyosorpsiyonuna sürenin etkisi	63

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
7.15. MagLS ve LS ile RS2 biyosorpsiyonunun farklı sıcaklıklardaki yalancı ikinci dereceden kinetik grafiği	65
7.16. MagLS ve LS ile RS2 biyosorpsiyonuna ait tanecik içi difüzyon grafiği.....	66
7.17. MagLS ve LS ile RS2 biyosorpsiyonuna ait genel izoterm grafiği.....	67
7.18. MagLS ve LS ile RS2 biyosorpsiyonuna Langmuir izoterm grafiği.....	68
7.19. MagLS ile RS2 biyosorpsiyonuna ait $\ln K_L'$ ye karşı $1/T$ grafiği.....	69
7.20. MagLS ve LS ile RS2 biyosorpsiyonuna iyon şiddetinin etkisi.....	70
7.21. MagLS ve LS ile RS2 boyarmaddesinin biyosorpsiyon-desorpsiyon döngüsü grafiği... ..	74
7.22. MagLS ile RS2 boyarmaddesi biyosorpsiyonuna ait kırılma eğrisi grafiği.....	75
7.23. LS'nin boyarmadde yüklenmeden (a) ve boyarmadde yüklendikten sonraki (b) ile MagLS'nin boyarmadde yüklenmeden (c) ve boyarmadde yüklendikten sonraki (d) yüzey görüntüsü.....	77
7.24. LS'ye ait EDX spektrumu	78
7.25. MagLS'ye ait EDX spektrumu	78
7.26. Fe ₃ O ₄ 'ün manyetizasyon eğrisi (a) ve MagLS'nin manyetizasyon eğrisi (b).....	79
7.27. Biyosorpsiyon öncesi LS (a), MagLS (b), biyosorpsiyon sonrası MagLS (c) ve biyosorpsiyon sonrası LS'ye (c) ait FTIR spektrumları	80

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
5.1. Biyosorpsiyon alanında alınan patentler	20
5.2. Ticarileştirilmiş Biyosorbentler.....	21
5.3. Bazı fungal kültürlerle yapılmış biyosorpsiyon çalışmaları	24
5.4. Ön işleme tabi tutulmuş bazı fungal kültürler ve biyosorpsiyon çalışmaları	28
7.1. Box-Behnken deney tasarımına göre RS2 biyosorpsiyonunda kullanılan değişkenlerin değerleri ve sınırları.....	42
7.2. MagLS ile RS2 biyosorpsiyonuna ait Varyans Analizi (ANOVA) tablosu	43
7.3. LS ile RS2 biyosorpsiyonuna ait Varyans Analizi (ANOVA) tablosu	44
7.4. MagLS ile RS2 biyosorpsiyonu için Box-Behnken deney tasarımına göre değişkenlerin matrisleri, % biyosorpsiyon verimleri ve istatistiksel veriler	46
7.5. LS ile RS2 biyosorpsiyonu için Box-Behnken deney tasarımına göre değişkenlerin matrisleri, % biyosorpsiyon verimleri ve istatistiksel veriler	47
7.6. MagLS ve LS ile RS2 boyarmaddesinin biyosorpsiyonuna ait kinetik parametreler	64
7.7. MagLS ve LS ile RS2 biyosorpsiyonuna ait izoterm parametreleri	67
7.8. MagLS ile RS2 biyosorpsiyonuna ait termodinamik parametreler	69
7.9. Sürekli sistemde MagLS ve LS ile RS2 biyosorpsiyonu üzerine akış hızı ve biyosorbent miktarı etkisi	73

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat derece
C_0	Maddenin çözeltideki başlangıç derişimi
C_e	Denge halinde çözeltide kalan maddenin derişimi
E	Biyosorpsiyonun ortalama serbest enerjisi
k_1	Yalancı birinci dereceden hız sabiti
k_2	Yalancı ikinci dereceden hız sabiti
K_F	Freundlich izoterm sabiti
K_L	Langmuir izoterm sabiti
k_p	Tanecik içi difüzyon hız sabiti
n	Freundlich izoterm sabiti
pH	Çözeltideki hidrojen iyonu molar derişiminin eksi logaritması
q_e	Dengedeki birim biyosorbent üzerine biyosorplanan madde miktarı
q_{mak}	Maksimum tek tabakalı biyosorpsiyon kapasitesi
R_L	Ayırma faktörü
T	Sıcaklık
t	Zaman
ΔG°	Serbest enerji değişimi
ΔH°	Entalpi değişimi
ΔS°	Entropi değişimi
ε	Polanyi potansiyeli

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
µm	Mikrometre
AKM	Askıda Katı Madde
dk	Dakika
EDX	Energy-dispersive X-ray spectroscopy
FTIR	Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrometresi
g	Gram
KOI	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
L	Litre
LD ₅₀	% 50 öldürücü doz
LS	<i>Lactarius Salmonicolor</i>
m	Kütle
M	Molar
MagLS	Manyetik <i>Lactarius salmonicolor</i>
mg	Miligram
mL	Mililitre
mm	Milimetre
RS2	Reaktif Sarı 2
SEM	Scanning Electron Microscope
VSM	Titreşimli Örnek Magnetometresi

BÖLÜM 1

GİRİŞ

İklim değışikliği, kentleşmede, dünya nüfusunda ve endüstriyel faaliyetlerde gözlenen hızlı artış beraberinde ekosistemin bozulması, su kıtlığı ve su ile ilgili hastalıkların oluşumu gibi önemli problemleri de getirmektedir. Yakın gelecekte insanların su kıtlığıyla yüz yüze gelmesi kaçınılmaz bir gerçek olup dünyanın birçok yerinde su sıkıntısı şimdiden baş göstermektedir (Duncan et al., 2014; Rossi, 2015). Geçmişte insanların yerleşim yerleri olarak su kenarlarını tercih etmesi, suyun hayatımızdaki yerinin ne kadar önemli olduğunun bir göstergesidir. Bütün canlıların hayatlarını devam ettirebilmesi suyun varlığına bağlıdır. Örneğın insan vücudunda gerçekleşen reaksiyonlar için su gereklidir. Yine aynı şekilde vücudumuzda bulunan biyomoleküllerin çoğu sulu ortamda bulunur ve su ile biyomoleküller arasındaki etkileşim biyomoleküllerin yapısal fonksiyonlarının ortaya çıkmasını sağlar (Güner, 2007). İyi bir çözücü olan su hücre içi taşınımında da çok önemli bir yere sahiptir. Bununla birlikte endüstrinin hemen her alanında, enerji üretiminde, tarımda ihtiyaç duyulmakta ve bu ihtiyaç gün geçtikçe artmaktadır.

Biyolojik organizmaların, sistemlerin veya işlemlerin üretim endüstrilerine uygulanması olarak tanımlanabilen biyoteknoloji; son zamanlarda hızlı ve bir o kadar da faydalı gelişmelerin olduğu bir disiplindir. Bunun yanı sıra biyoteknoloji; kimya, ziraat, eczacılık, veterinerlik, sağlık gibi bilim ve teknolojinin pek çok alanı ile etkileşim halindedir. Fermantasyon teknolojisi, enzim mühendisliği, atık teknolojisi, yenilenebilir kaynaklar teknolojisi ve çevre teknolojisi biyoteknolojiye bağlı gelişmelerden doğrudan etkilenebilecek alanlar arasındadır. Alternatif enerji kaynaklarının yenilenebilir maddelerden eldesi, ilaçların, peptitlerin ya da proteinlerin üretimi, hücre kültürleri ile bazı maddelerin parçalanması, metallerin zenginleştirilmesi, atıkların değerlendirilmesi, atık suların arıtılması gibi uygulamalar bu alanlarda yapılan araştırmalara verilebilecek

örneklerdir. Biyoteknolojinin kapsadığı alanlardan olan çevre teknolojisi her türlü endüstriyel faaliyet sonucu oluşmuş atıkların arıtılmasına yönelik çalışmalarla ilgilenmektedir. Çevreye salınan bu atıkların canlı yaşamını olumsuz yönde etkilememesi ya da bu atıkların olumsuz etkilerinin en aza indirilmesi son derece önemlidir. Toprağa, suya, havaya karışan kirleticiler besin zinciri yoluyla insanlara kadar ulaşır, insan yaşamını tehdit etmektedir (Telefoncu, 1995; Gupta and Suhas, 2009).

Endüstriyel atıksuların barındırdığı kirleticilerden olan boyarmaddelerin alıcı su kaynaklarına karışması canlıların tümü için değerli olan suyun kullanılamaz hale gelmesine sebep olmaktadır. Mevcut arıtım teknolojilerinin bu atıksuları arıtmada yetersiz kalması ya da teknik ve ekonomik dezavantajları araştırmacıları alternatif arıtım yöntemleri bulmaya itmektedir. Bu bağlamda çevre dostu bir teknoloji olan biyosorpsiyon son zamanlarda dikkatleri üzerine çeken ekonomik ve etkili bir yöntemdir (Akar et al., 2008)

Çalışmamızda bir makrofungus türü *L. salmonicolor*'dan elde edilen biyokütle ve bu biyokütleyle manyetik özellik kazandırılarak hazırlanan, manyetik biyosorbentin Reaktif Sarısı 2 boyarmaddesi gideriminde kullanımları araştırılmıştır. Biyosorpsiyon için optimum koşullar yüzey cevap metodu kullanılarak belirlenmiştir. Kullanılan biyosorbentin manyetik özelliğe sahip olması bulunduğu ortamdan bir mıknatıs yardımıyla kolayca ayrılabilmesini sağlamaktadır. Boyarmadde-biyosorbent etkileşimini açıklamayı hedefleyen karakterizasyon ve mekanizma çalışmalarına ilave olarak, geliştirilen manyetik biyosorbentin biyosorpsiyon potansiyeli boyarmadde gerçek atıksu ortamında da araştırılmıştır. Sonuç olarak boyarmadde kirliliği giderimi için çevre dostu, etkili ve ekonomik bir biyosorbent sunulmuştur.

BÖLÜM 2

BOYARMADELER

Boyama işleminin Neolitik çağdan beri yapılan bir işlem olduğu bilinmektedir. Bu çağda cisimleri renklendirmek için kullanılacak metaryaller bitkiler, böcekler ve kabuklar gibi doğal kaynaklardan elde edilmekteydi (Burkinshaw and Griffiths, 1990; P. Gregory, 1994; Chatwal, 2009). Eski Mısır hiyeroglifleri doğal boyaların nasıl ekstrakte edildiğini ve boyama işleminin nasıl yapıldığını içermektedir (Chatwal, 2009). Sentetik boyarmadde üretimi organik kimyanın gelişimi ile başlamıştır (Chatwal, 2009). Ticari olarak geliştirilen ve kullanılan ilk sentetik boyarmadde Mauveine (Mauve); Perkin tarafından 1856 yılında bulunmuştur (Burkinshaw, 1990; Hunger, 2003; Chatwal, 2009). Bugün kullanılan boyarmaddelerin pek çoğunun keşfi 1800' lü yıllara dayanmaktadır (Hunger, 2003).

Genellikle boya ve boyarmadde kelimeleri birbirlerinin yerine kullanılmakla birlikte aslında farklı işlevselliği aynı ifade ederler. Boyalar bir bağlayıcı ile karışmış halde çözünmemiş durumda bulunan karışımlardır. Bir fırça ya da boyama tabancası ile istenilen yüzeye uygulanarak yüzeyin kaplanmasını sağlarlar. Boyalar genellikle anorganik yapıda olmalarına rağmen organik yapıda olanları da bulunur. Uygulandıkları yüzeyde hiçbir değişiklik yapmadıkları gibi kazıma işlemiyle yüzeyden uzaklaştırılmaları da mümkündür (Başer ve İnanıcı, 1990). Boyarmaddeler ise kullanıldıkları yüzeye ya da dokuya bağlanarak o yüzeyin renkli hale gelmesini sağlayan organik moleküller olup bağlandıkları yüzeyden kazıma işlemi ya da temizleyiciler ile uzaklaştırılmazlar (Needles, 1986; Başer ve İnanıcı, 1990; Yakub et al., 2014). Boyarmaddelerde kromofor olarak adlandırılan, doymamış ve konjuge yapıda bulunan boyarmadde moleküllerine rengini veren gruplar bulunur. Ayrıca boyarmaddelerin yapısında konjuge sistemdeki elektron yoğunluğunu değiştirerek rengin artmasını ya da değişmesini sağlayan oksokromlar bulunur (Needles, 1986).

2.1. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

Boyarmaddeler için en yaygın kullanılan sınıflandırma biçimi; kimyasal yapıları ve boyama şekillerine göre olan ve aşağıda tanımlanan sınıflandırmadır (Chatwal, 2009; Gregory, 2009). Ayrıca The Society of Dyers and Colourists ve American Association of Textile Chemist and Colourist boyarmaddeleri isimlendirmek için; Colour Index (Renk indeksi) sistemini geliştirmişlerdir (Chatwal, 2009).

2.1.1. Boyarmaddelerin Boyama Şekillerine Göre Sınıflandırılması

a) Reaktif boyarmaddeler: Bu tür boyarmaddelerin dokuya tutunması kovalent bağ vasıtasıyla gerçekleşir. Genellikle pamuk ve selülozik dokular ile çok az da olsa naylon ve yün dokuların boyanmasında kullanılırlar. Reaktif grubun içermiş olduğu heterosiklik kısım selülozun hidroksil grubu ile etkileşir. Azo, trifendioksazin, ftalosiyanın, formazan ve antrakınon tipi boyarmaddeler reaktif boyarmaddelerin temel kimyasal sınıflarını oluşturur.

b) Direkt boyarmaddeler: Suda çözünen anyonik karakterli boyarmaddelerdir. Selülozik dokulara karşı yüksek ilgi gösterirler. Bu gruptaki birçok boyarmadde poli-azo grubu ile birlikte ftalosiyanın ve oksazin içerir.

c) Vat boyarmaddeler: Suda çözünmeyen ve selülozik dokulara direkt uygulanamayan boyarmaddelerdir. Uygulama öncesi *vattin* işlemi ile alkali bir banyoda indirgenerek renksiz ve alkali ortamda çözünebilen bir bileşik oluşturmaları sağlanır. Boyama işlemi sonunda bir asit yardımıyla oksidasyona uğratılırlar. Pamuk ve selüloz dokuların boyanmasında kullanılırlar.

d) Sülfür boyarmaddeler: Yapılarında disülfid bağı ($-S-S-$) bulunduran ve suda çözünmeyen boyarmaddelerdir. Alkali bir banyoda disülfid bağının

indirgenmesiyle çözünür hale getirilirler. Düşük maliyetleri ve yıkanmaya dayanıklı olmaları sülfür boyarmaddelerini ekonomik açıdan öne çıkarmaktadır.

e) Dispers boyarmaddeler: Suda çözünmeyen yapılarından dolayı hidrofobik dokulara dispersiyon sayesinde işlerler. Yüksek sıcaklık ve basınç uygulanarak ya da organik taşıyıcılar kullanılarak boyama işlemi gerçekleştirilir.

f) Bazik (Katyonik) boyarmaddeler: Bazik grup ($-NH_2$, $-NR_2$) içeren, suda çözünebilir katyonik boyarmaddelerdir. Direkt olarak yün, ipek gibi protein dokulara uygulanabilmelerine rağmen selülozik dokulara karşı düşük afinite gösterirler. Perkin'in Mauve boyarmaddesi ilk sentetik bazik boyarmaddedir.

g) Asidik boyarmaddeler: Asidik grup ($-SO_3H$ veya fenolik $-OH$) içeren ve suda çözünebilir anyonik boyarmaddelerdir. Boyama işlemi yapılırken sodyum tuzları şeklinde kullanılırlar. İpek, yün gibi protein dokulara affiniteleri olmasına rağmen pamuk dokuya karşı ilgileri yoktur. Doku üzerine iyonik kuvvetler sayesinde tutunurlar.

h) Solvent boyarmaddeler: Suda çözünmeyen ancak alkol, hidrokarbonlar, esterler gibi organik çözücülerde çözünebilir boyarmaddelerdir. Sülfonik asit, karboksilik asit, kuaternar amonyum gibi polar gruplardan yoksundurlar. Plastik, gazolin, sabun ve karbon kağıdı boyamada kullanılırlar.

ı) Mordan boyarmaddeler: Mordan; boyarmaddenin doku üzerine hapsedilmesini sağlayan organik ya da inorganik bir bileşiktir. Mordan boyarmaddeler, boyarmaddeyi ışık ve suya karşı dayanıklı hale getiren mordan grup içerirler. Mordan boyarmaddeler metal atomlarıyla kararlı kompleksler oluşturabilecek yapıya sahiptirler. En önemli mordan boyarmaddeler, sentetik mordan boyarmaddeler veya krom boyarmaddelerdir.

i) Optik\Floresan parlaklaştırıcı boyarmaddeler: Görünür bölgede çok az miktarda ışık absorplayan boyarmaddelerdir. Genel olarak tekstil, temizleyici madde ve

kağıt endüstrisinde kullanılırlar. Beyaz renk içerisinde istenmeyen sarılıkların gideriminde tercih edilirler. Furan, benzofuran, kumarin ve difenilpirazol gibi grupları içerirler.

2.1.2. Boyarmaddelerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması

Boyarmaddeler kimyasal yapılarına göre sınıflandırıldıklarında benzer özellikleri veya uygulanma şekillerini göstermeyebilir. Kimyasal sınıflandırma kromoforik sistem göz önünde bulundurularak yapılır (Chatwal, 2009).

a) Nitro boyarmaddeler: Kromofor olarak nitro grubu ($-\text{NO}_2$) ve oksokrom grup olarak hidroksil içerirler. Fenollerin nitrasyonu ile elde edilirler. Genellikle asidik boyarmaddelerdir ve sarımtırak renge sahip olup, ışığa karşı dayanıklı değildirler.

b) Nitroso boyarmaddeler: Yapılarında nitroso ($-\text{N}=\text{O}$) grubunu kromofor olarak bulundurlar. Ayrıca oksimin ($=\text{N}-\text{OH}$) grubu da içerebilirler. Bu boyarmaddeler fenollerin ve naftollerin türevleridir.

d) İndigoid boyarmaddeler: İndollerin türevleri olan bu boyarmaddeler karboksil grubu içerirler. Vat sınıfı boyarmaddelerden olan indigoid boyarmaddeler bilinen en eski boyarmadde sınıfıdır.

c) Antrakinin boyarmaddeler: Antrakininin türevi olan bu boyarmaddeler *p*-kinon grubunu kromofor; $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NH}$, $-\text{Ar}$, $-\text{NHCOR}$ gruplarını da oksokrom olarak bulundurlar. Hem mordan hem de vat sınıfı boyarmaddelerdir. Gayet dayanıklı olan bu boyarmaddeler tekstil alanı dışında kağıt ve plastik boyamada da kullanılmaktadır.

d) Ftalosiyenin boyarmaddeleri: İzöindollerin metallere kompleksleşmiş halleridir. Heterosiklik bileşikler olan porfirazinlerin türevleri olarak düşünülürler. Renkleri kompleks oluşturdukları metallere ve halkalı yapıdaki alt gruplara bağlıdır.

e) Sülfür boyarmaddeler: Aromatik aminlerin, fenollerin veya nitro bileşiklerinin sülfür ya da alkali polisülfid ile ısıtılması sonucu sentezlenirler.

f) Polimetin boyarmaddeler: İki aromatik ya da heterosiklik halkanın bir ya da daha fazla metin (=CH—) grubuna bağlanmasıyla oluşan boyarmaddelerdir. Akrilik dokuların boyanmasında tercih edilirler.

2.2. Boyarmaddelerin Endüstride Kullanımı ve Çevreye Olan Etkileri

Boyarmaddeler başta kağıt, deri, petrol, ilaç, kozmetik, plastik ve gıda endüstrisi olmak üzere birçok endüstri alanında oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır (Waranusantigula et al., 2003; Gupta et al., 2013).

Dünyada yıllık boyarmadde üretiminin $7 \times 10^5 - 1 \times 10^6$ ton olduğu bilinmektedir (Gupta and Suhas, 2009; Zollinger 1987). Üretilen boyarmaddelerin yaklaşık % 2'si atıksulara karışırken % 10'u boyama işlemi sırasında kaybolmaktadır (Pearce et al., 2003; Forgacs et al., 2004). Tekstil endüstrisinde dünya çapında yıllık boyarmadde tüketiminin 10.000 tondan daha fazla olduğu tahmin edilmektedir (Forgacs et al., 2004; Gupta et al., 2013).

Su kaynakları içerisindeki çok düşük boyarmadde derişimi bile suyun şeffaflığını ve içerisinde çözünebilen gaz miktarını etkileyebildiği gibi su içerisinde neden olduğu renk değişimi de gözle görülebilen ve istenmeyen bir durumdur (Banat et al., 1996). Boyarmaddelerin büyük çoğunluğunun karıştıkları su kaynaklarından giderimi, sahip oldukları karmaşık yapıları yüzünden oldukça zordur (Robinson et al., 2001). Boyarmaddeler aromatik karmaşık yapıları yüzünden, suya, sabuna, ışığa ve oksidasyona karşı dayanıklıdırlar (Poots et al., 1976; McKay, 1979; Banat et al., 1996). Aynı zamanda karmaşık ve kararlı kimyasal yapıları boyarmaddelerin kolayca biyodegradasyona uğramalarını da zorlaştırır (Seshadri, 1979; Fewson, 1988; Banat et al., 1996). Ecological and Toxicological Association of the Dye-stuffs Manufacturing

Industry (ETAD) 4000 civarı boyarmadde üzerinde bir araştırma yaparak, araştırmada kullandığı bu boyarmaddelerin % 90'dan fazlasının 2×10^3 mg/kg değerinden daha fazla LD₅₀ değerine sahip olduğunu tespit etmiştir (Shore 1996; Robinson et al., 2001). Çoğu boyarmadde ve bu boyarmaddelerin yıkımları sonucu oluşan ürünler; toksik ve mutajenik özellik göstermektedir (Weisburger, 2002; Mezohegyi et al., 2012). Su kaynaklarına bulaşan boyarmaddeler ışık ve oksijen geçirgenliğini azaltarak su ortamındaki fotosentetik aktiviteyi engellemektedir (Crini, 2006; Vakili et al., 2014). Ayrıca boyarmaddeler cilt tahrişi, alerjik reaksiyonlar, kanser, tümör, sarılık, kalp rahatsızlığı gibi etkilerle insanlar üzerinde de doğrudan ya da dolaylı olarak zararlı etkisini göstermektedir (Alver and Metin, 2012; Hariharasuthan et al., 2013; Vakili et al., 2014).

BÖLÜM 3

YÜZEY CEVAP METODU

Yüzey cevap metodu (YCM) bir prosesin geliştirilmesi, iyileştirilmesi ve optimizasyonu için istatistiksel ve matematiksel tekniklerin toplamı olan bir yöntemdir (Myers and Montgomery, 2002). 1950'lerde G.E. Box tarafından bir optimizasyon tekniği olarak sunulan bu yöntem modelleme ve yer değiştirme olarak iki belirgin kısım içerir. İncelenen yüzeyin optimum bölgesine ulaşmak için bu iki kısım mümkün olduğunca tekrarlanır. Modelleme lineer ya da ikinci dereceden uygun basit modellerle yapılırken cevaplar faktöriyel tasarımları veya çoğaltılmış faktöriyel tasarımları içerir (Chatterjee et al., 2012). YCM ile birleştirilmiş analizlerde, faktöriyel tasarım deneydeki deneme ve yanılma oranını azaltırken aynı zamanda proses hakkında güvenilir bilgi sağlar (Box et al, 1978; Sales et al., 2013).

Yeni ürünlerin tasarımı, geliştirilmesi ve formülasyonu ile birlikte var olan ürünün tasarımının iyileştirilmesinde önemli bir uygulama olan YCM endüstri dünyasında yaygın olarak kullanılan bir metoddur. Özellikle ürün veya prosesin kalitesinin özelliklerini veya bazı performans ölçümlerinin birkaç girdi değişkeni tarafından potansiyel olarak etkilendiği durumlarda kullanılır. Bu performans veya kalite özellikleri cevap olarak adlandırılır. Girdi değişkenleri çoğu zaman bağımsız değişkenler olarak isimlendirilir. Bu girdi değişkenleri mühendislerin veya bilim adamlarının yapmış oldukları bir testin ya da deneyin kontrolüdür (Myers and Montgomery, 2002).

YCM deneysel faktörleri ve gözlemlenen sonuçları içeren deneysel bir modelleme tekniğidir. Bir sistemi optimize etmek için x_1, x_2, \dots, x_n gibi değişkenlere bağlı olan y olarak adlandırılan cevapları içerir. y ve x_1, x_2, \dots, x_n arasındaki bu ilişki eşitlik 3.1 deki gibi ifade edilebilir.

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_n) + \varepsilon \quad (3.1)$$

Buradaki f cevabın fonksiyonu, ε ise hatayı temsil etmektedir (Sharma et al., 2009).

Box Behnken deney tasarımı polisakkaritlerin, fenolik bileşiklerin ve proteinlerin çeşitli kaynaklardan ekstrakte edilmesinde oldukça yaygın olarak kullanılan bir YCM türüdür (Ahmad et al., 2015). Box Behnken deney tasarımında yapılması gereken deney sayısı eşitlik 3.2'den elde edilebilir (Pouralinazar et al., 2012).

$$N = 2k \times (k-1) + cp \quad (3.2)$$

Eşitlikte;

k: Faktor sayısı,

cp: Merkez noktanın tekrar sayısını ifade etmektedir.

YCM ile Box Behnken deney tasarımına göre yapılan çalışmalarda 3 bağımsız değişken (x_1, x_2, x_3) ve bir cevap (y) içeren quadratik denklem eşitlik 3.3'deki gibi ifade edilir (Pouralinazar et al., 2012).

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{33} x_3^2 \quad (3.3)$$

Son yıllarda YCM kullanılarak tasarlanan renk giderimi çalışmaları, Bazik mavisi 69 ve Asit mavisi 125 (Ravikumar et al., 2005), Metilen mavisi (Chatterjee et al., 2012; Liu et al., 2012), Kristal viyole (Singh et al., 2011), Reaktif mavisi 4 adsorpsiyonu çalışmaları (Sue et al., 2009) verilebilecek örneklerdir.

BÖLÜM 4

BOYARMADDE İÇEREN ATIKSULARIN ARITIMINDA KULLANILAN YÖNTEMLER

Boyarmaddelerin çevreye olan olumsuz etkilerinin azaltılması ya da tamamen ortadan kaldırılması etkili arıtım uygulamaları ile mümkün olabilmektedir. Bu amaca yönelik kimyasal, fiziksel ve biyolojik arıtım yöntemleri ayrı ayrı kullanılacakları gibi kombine edilmiş sistemler olarak da tercih edilebilirler.

4.1. Kimyasal Arıtım Yöntemleri

Kimyasal yöntemler uzun yıllardır boyarmadde içeren atıksuların arıtılmasında kullanılmaktadır. Atıksuyun kalitesinde meydana gelen değişikliklerin kullanılan kimyasalla ve kimyasalın dozuyla tolere edilebilmesi bunun en büyük nedenidir. (Socha, 1991).

4.1.1 Koagülasyon /Flokülasyon

Kimyasal koagülasyon ve flokleştirme atıksu içerisine kimyasal ilavesiyle, atıksudaki çözünmüş ya da askıda kalmış katıların çöktürmeyle uzaklaştırılmasını kapsayan bir saflaştırma işlemidir. Koagülasyon işlemi gerçekleştirilirken $Al_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$, $FeSO_4$ ve kireç gibi koagülan maddeler kullanılabilir. Atıksu içerisine polielektrolitler eklenerek büyük floklar oluşturulabilir ve çökeltme daha hızlı gerçekleştirilebilir. Çözünbilir boyarmaddelerin gideriminde yeterince etkili olamaması ve süreç sonunda çamur oluşumu dezavantajlarıdır (Varma et al., 2012).

Koagülasyon/flokülasyon ile boyarmadde gideriminde, boyarmadde konsantrasyonu ve boyarmadde çözünürlüğünün artmasıyla renk giderimi azalmaktadır (Bouyakoub et al., 2009; Zahrim et al., 2010). Bu yöntemle boyarmadde gideriminin yanı sıra önemli miktarda askıda katı madde (AKM), çözülmüş maddeler, tuz ve metal içeren tekstil atıksularından etkili bir biçimde renk ve kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) giderimi de yapılabilmektedir (Joo et al., 2007).

4.1.2. Oksidasyon

Oksidasyon işlemi, uygulama kolaylığı nedeniyle kimyasal yöntemler arasında en yaygın olarak kullanılan yöntemdir. Kimyasal oksidasyon işlemlerinde boyarmaddenin yapısındaki aromatik halka kırılarak giderim işlemi gerçekleştirilir (Raghavacharya, 1997). En çok kullanılan oksidasyon maddesi hidrojen peroksittir (H_2O_2). H_2O_2 'nin çoğu zaman UV ışınları gibi bazı yöntemlerle aktifleştirilerek kullanılması gerekir (Slokar and Le Marechal, 1997; Robinson et al., 2001). Oksidasyon yöntemiyle arıtım işlemi aşağıda açıklanan reaktifler ve yöntemler kullanılarak gerçekleştirilebilir.

Hidrojen peroksit (H_2O_2)/UV (Fotokimyasal oksidasyon): UV ışınlarını belirli dalga boylarında absorplayabilen organik maddeler farklı hızlarda parçalanabilir. Ancak tekstil ve gıda endüstrisi gibi kompleks atıksulara sahip endüstrilerin atıksularında renk giderimi için radikal üretimi şarttır. Bu yöntemle UV radyasyonu ile H_2O_2 fotokimyasal olarak parçalanarak aşağıdaki denkleme göre hidroksil radikali ($OH\bullet$) oluşur ve boyarmadde molekülleri CO_2 ve H_2O 'ya indirgenir (Robinson et al., 2001).



H_2O_2 / Fe^{2+} (Fenton reaktifi): Fenton reaktifleri H_2O_2 ile Fe^{2+} iyonlarının birlikte kullanılmasıyla radikal üreten reaktiflerdir. Aşağıdaki denkleme göre oluşan $OH\bullet$ radikalleri boyarmaddenin yapısındaki kromofor grubu parçalayarak renk giderimini sağlarlar (Robinson et al., 2001).



Ozonlama (O₃): Ozon, kararsız yapısından dolayı iyi bir yükseltgeyicidir. Ozon, oksijen molekülünün kararsız iki oksijen atomuna parçalanması ve oluşan oksijen atomlarının oksijen molekülü ile reaksiyona girmesi ile üretilmektedir. Ozon ile yapılan oksidasyon işlemleriyle klorlanmış hidrokarbonların, fenollerin, pestisitlerin ve aromatik hidrokarbonların yıkımı sağlanabilir (Robinson et al., 2001). Boyarmadde içeren atıksuya eklenen ozon miktarı KOİ ve atıksuyun içerdiği renk miktarına bağlıdır. Bu yöntemle yapılan arıtım işleminde çamur ya da toksik madde oluşumu olmadığı gibi atıksuda renk kalıntısı da kalmaz (Gahr et al., 1994; İnce and Gönenç, 1997). Maliyetinin yüksek oluşu ve ozonun yarı ömrünün kısa oluşu yöntemin en önemli dezavantajıdır (Xu and Lebrun, 1999).

Sodyum hipoklorit (NaOCl): Bu yöntemde Cl⁻ iyonları boyarmaddenin amino grubuna etki eder. Asit ve direkt boyarmaddelerin giderimi için kullanılabilirken dispers boyarmaddelerin giderimi için uygun bir yöntem değildir. Yöntemin kullanımı toksik madde oluşumunun fazlalığından dolayı azaltılmıştır (Robinson et al., 2001).

Elektrokimyasal yöntem: 1990'ların ortalarında geliştirilen bu yöntem boyarmadde gideriminde etkili bir yöntem olmasına rağmen maliyeti yüksek bir işlemdir. Bu yöntemle yapılan arıtma işlemlerinde çok az miktarda ya da hiç kimyasal kullanılmazken, çamur oluşumu da gerçekleşmez (Robinson et al., 2001). Elektrokimyasal bir reaktör anot, katot, bir iletken elektrolit ve güç kaynağından oluşur. Katotta bulunan yük tepkimeye giren türlere geçerek yükseltgenmeyi artırırken anotta ise yük reaktif türlerden elektroda geçerek oksidasyon durumunu artırır (Lin and Peng, 1994). Organik bileşikler bu yöntemle anot üzerinde H₂O ve CO₂' e okside olurlar.

Ultrases (US): Ses dalgalarının bir sıvı içerisinde meydana getirdiği mikro kabarcıklar çok küçük zaman diliminde büyümeleri sonucu herhangi bir kimyasal ya da ışık şiddetine ihtiyaç kalmaksızın su molekülünü parçalayarak başta OH• olmak üzere

birçok radikalin oluşması esasına dayanır. Oluşan radikaller organik maddeyi oksitlerken çamur oluşumuna neden olmaz. Bu yöntemin uygulanmasında çözücünün fiziksel özellikleri, reaksiyon ortamının sıcaklığı, ışınlama şiddeti, çözülmüş gazların varlığı ve uygulanan frekans önemlidir. Boyarmadde gideriminde uygulanabilecek en iyi frekans aralığı 300-1000 kHz'dir (İnce et al., 2001).

4.2. Biyolojik Arıtım Yöntemleri

Boyarmadde gideriminde kullanılan yöntemlerin yüksek maliyet gerektirmeleri , her boyarmaddenin gideriminde kullanılamaması gibi nedenler uygulanmalarını sınırlamaktadır. Yapılan çalışmalar birçok boyarmadde türünün atıksulardan giderebilme yeteneğine sahip mikroorganizma türlerinin varlığını kanıtlamıştır (Forgacs et al., 2004).

Biyolojik arıtım yöntemleri olan aerobik ve anaerobik yöntemler aşağıda açıklanmaktadır.

4.2.1. Aerobik yöntem

Aerobik arıtım yöntemi aeroblar olarak bilinen mikroorganizmaların serbest ya da çözülmüş olarak bulunan oksijeni kullanarak organik atıkları CO₂'ye dönüştürmesine dayanır (Chan et al., 2009). Aerobik sistem KOİ değerinin 1000 mg L⁻¹ den düşük olduğu atıksuların arıtımında etkilidir. Boyarmaddelerin molekül ağırlıklarının yüksek olması ve oksidatif etkilere karşı dirençleri aerobik ortamda biyolojik yıkıma uğramalarını zorlaştırmaktadır. Bu yöntemin azo boyarmaddelerin gideriminde yetersiz kalabildiği belirtilmekle birlikte bazı boyarmaddelerin giderimine yönelik bu yöntemeye dayanan çalışmalar bulunmaktadır (Coughlin et al., 1997).

4.2.2. Anaerobik yöntem

Oksijensiz ortamda mikroorganizmaların karmaşık yapıdaki organik kirleticileri CO₂, H₂O ve CH₄' e indirgemesi anaerobik yöntemin temelini oluşturur. KOİ değerinin 4000 mg L⁻¹'den daha fazla olduğu atıksuların arıtımında kullanılan bir yöntemdir. Anaerobik yöntemde çoğu organik kirletici, kullanılabilir yakıt ve biyogaza dönüştürülür (Chan et al., 2009).

Aerobik ortamda parçalanmayan azo boyarmaddelerin gideriminde farklı bakteri gruplarıyla çeşitli azo boyarmaddelerinin anaerobik koşullarda indirgenmesi başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Bu araştırmalarda saf kültür, karışık kültür, anaerobik sediment, yoğunlaştırma çamurları, anaerobik granüler çamur ve aktif çamur gibi farklı materyaller kullanılarak atıksulardaki anaerobik azo boyarmaddelerinin indirgenmesi incelenmiştir (Tübitak, 2013).

4.3. Fiziksel Arıtım Yöntemleri

Boyarmadde içeren atıksuların arıtımında kullanılan membran ve iyon değişimi yöntemleri fiziksel arıtım yöntemleri olarak sınıflandırılabilir.

4.3.1. Membran yöntemleri

Seçici bir şekilde ayırmanın olduğu membranlar atıksulardan boyarmadde gideriminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Membran yöntemlerinde istenmeyen maddeler fiziki bir şekilde çözüldükten ayrılır. Membran sınıflandırılması yapılırken basınç ve membranın giderebileceği molekülün ağırlığı göz önünde bulundurulur. Renk giderimi için yapılan çalışmalarda genellikle ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF) ve ters ozmos (RO) yöntemleri tercih edilmektedir (Tübitak, 2013). Membran yöntemlerinde su içerisinde çözülmüş katı madde içeriğinde herhangi bir değişiklik

olmaması suyun geri kullanımını engellemektedir. Membranın tıkanma olasılığı ve yenilenmesi, ayırmadan sonra ortamda kalan konsantre atık ve yüksek maliyet yöntemin dezavantajları arasındadır (Robinson et al., 2001).

4.3.2. İyon değişimi

Bu yöntemle katyonik ve anyonik karakterli boyarmaddeler giderilebilmektedir. Maliyeti yüksek olan bu yöntemin adsorban miktarında kayıp olmaması ve çözücüyü geri alma probleminin bulunmaması gibi avantajları vardır (Robinson et al., 2001). Ancak pekçok boyarmaddeye yönelik etkili biçimde kullanılamamaları nedeniyle yaygın olarak tercih edilmemektedir (Slokar and Le Marechal, 1997).

4.4. Diğer Arıtım Yöntemleri

Kimyasal, fiziksel ve biyolojik arıtım yöntemleri haricinde son yıllarda büyük ilgi gören adsorpsiyon ve biyosorpsiyon teknolojileri boyarmadde içeren atıksuların arıtımında kullanılan alternatif yöntemlerdir.

4.4.1. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon moleküllerin veya iyonların başka bir molekülün yüzeyine fiziksel olarak bağlanması ya da tutunmasıdır (Fomina and Gadd, 2014). Kolay uygulanabilirliği, ekonomik ve etkili bir yöntem olmasının yanı sıra kaliteli su üretimi sağlanmaktadır (Tunalı Akar and Uysal, 2010).

Adsorpsiyon yönteminde, boya/sorbent etkileşimi, sorbentin yüzey alanı, tanecik büyüklüğü, sıcaklık, pH ve temas süresi gibi pek çok fiziko-kimyasal faktörün etkisi altındadır (Kumar et al., 1998). Yöntemde en çok kullanılan adsorban aktif karbondur (Nasser and El-Geundi, 1991). Aktif karbonun giderim performansı, kullanılan

karbonun cinsine ve atıksuyun karakterine bağlıdır. Örneğin aktif karbonun boyarmadde giderim performansı fazla miktarda adsorban kullanılarak artırılabilir fakat aktif karbon pahalı bir materyaldir. Aktif karbondan başka silika jel ve doğal killer gibi kolay elde edilebilir ve ucuz malzemeler boyarmadde gideriminde adsorban olarak kullanılmaktadır (Robinson et al., 2001).

4.4.2. Biyosorpsiyon

Atıksulardaki inorganik ve organik kirleticileri biyolojik kökenli materyaller kullanılarak uzaklaştırma işlemi olan biyosorpsiyon etkili ve ekonomik bir yöntem olmasıyla son yıllarda dikkat çeken bir prosestir. Bölüm 5’de biyosorpsiyon yönteminden ayrıntılı bir şekilde bahsedilmiştir.

BÖLÜM 5

BİYOSORPSİYON

18. ve 19. Yüzyıllardan beri mikroorganizmaların sulu çözeltilerden metalleri giderebilme özellikleri araştırılmaktadır (Modak and Natarajan, 1995; Tsezos, 2001). Başlarda yapılan çalışmalar kanalizasyonların ve atıkların iyileştirilmesine yöneliktir (Ulrich and Smith, 1951). Aynı zamanda kimya endüstrisi tarafından üretilen atıksuların yenilenmesi yönünde de araştırmalar yapılmıştır. 1970’li yıllarda çevre kirliliğine olan duyarlılığın artmasıyla yeni arıtım teknolojilerinin arayışı içine girilmiştir (Tsezos, 2001). Bu sayede biyosorpsiyona olan ilgi artarken bu alanda 1973 yılında ilk patent çalışması kayıtlara geçmiştir (Park et. al., 2010). 1980’lerde biyosorpsiyon alanında yapılan çalışmalar gelişmesini sürdürmüş, başlarda doğal formlarda kullanılan biyokütleler üzerinde modifikasyon işlemleri uygulanmaya başlanmıştır. Yapılan çalışmalarla birlikte bu alanda alınan patentlerin sayısı da artmaya başlamıştır (Tsezos, 2001). Ayrıca biyosorpsiyon teknolojisinin sanayiye uygulanmasına yönelik bazı pilot çalışmalar da yapılmıştır (Tsezos, 2001). Çizelge 5.1’de biyosorpsiyon alanında alınan patentler ve Çizelge 5.2’de ticarileştirilmiş biyosorbentler yer almaktadır (Park et. al, 2010).

Sorpsiyon, bir maddenin diğerine bağlanmasıyla gerçekleşen fiziko-kimyasal bir yöntemdir. Sorpsiyon; absorpsiyon ve adsorpsiyon yöntemlerinin her ikisi için de kullanılan bir terimdir. Adsorpsiyon; iyonların ya da moleküllerin başka bir molekülün yüzeyine fiziksel olarak tutunması veya bağlanmasıdır (Fomina and Gadd, 2014). Biyosorpsiyon, sorbent olarak biyolojik kökenli materyallerin kullanıldığı, adsorpsiyon sürecini ifade etmektedir (Michalak et al., 2013, Fomina and Gadd, 2014).

Biyosorpsiyon; çok boyutlu bir kavram olmakla birlikte gelişimini halen sürdürmektedir (Fomina and Gadd, 2014). Araştırmacıların büyük çoğunluğu çalışmalarında metallerin giderimi üzerine yoğunlaşmasına rağmen biyosorpsiyon

alanında yapılan çalışmalar organik kirleticilerin gideriminden, değerli proteinlerin, steroidlerin ve ilaçların geri kazanımı ve mikroelementlerin biyolojik yem ve gübre takviyesiyle zenginleştirilmesine kadar genişletilmiştir (Volesky, 2007; Kaushik and Malik, 2009; Michalak et al., 2013, Fomina and Gadd 2014). Biyosorpsiyon, herhangi bir sistemde katı biyolojik matriksin bir sorbat ile etkileşmesi sonucu sorbatın çözeltideki konsantrasyonunu azaltması olarak tanımlanabilir (Gadd, 2009; Fomina and Gadd, 2014). Biyosorpsiyon farklı bir bakış açısıyla pasif ve aktif bağlanma prosesleri bakımından değerlendirilebilir. Bu bağlamda; 1) Dar bir tanımlamayla biyosorpsiyon, pasif ve metabolizmadan bağımsız bir süreci temsil eder, 2) Daha geniş bir tanımlamayla, canlı hücrelerin kullanıldığı süreçte kirleticilerin hücrelere pasif ve aktif bağlanmasını ifade eder ve bu durumda daha çok biyoakümülyasyon (biyobirikim) terimi kullanılır, 3) Genel bir yaklaşımla ise biyosorpsiyon herhangi bir sorbat ile biyolojik matriks arasındaki tüm etkileşimleri kapsar (Fomina and Gadd, 2014).

Biyosorpsiyon çoğu araştırmacı tarafından pasif ve metabolizmadan bağımsız bir kirletici giderim yöntemi olarak tanımlanmaktadır (Volesky, 1990; Gadd 2009). Biyoakümülyasyon canlı hücrenin, hücre içi ve hücre dışı faaliyetlerini de kapsayan çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik mekanizmalara bağlı bir fonksiyonu olmakla birlikte pasif bağlanma bu fonksiyon içerisinde tam tanımlanamayan ve sınırlı bir alana sahiptir (Gadd, 1993, 2010; Dhankhar and Hooda, 2011; Gadd and Fomina, 2011; Gadd et al., 2012). Bu yüzden biyoakümülyasyon; canlı hücrelerde gerçekleşen bir işlem olarak tanımlanırken biyosorpsiyonun mekanizması ölü biyokütlelerle gerçekleştirilen bir işlem olarak düşünülür. Biyosorpsiyon; toprakta gerçekleşen sorpsiyon, bağışıklık reaksiyonu olarak antijen-antikor ve virüslerin eşlenmesinin ilk basamığında yer alan konak hücreye adsorpsiyon gibi doğada gerçekleşen birçok olayın önemli bir parçasıdır. Bir anlamda hayatta gerçekleşen birçok olay biyolojik bir yüzey ile bir sorbatın etkileşimiyle bağlantılıdır. Örneğin kanser tedavisinde hedefe yönelik tedaviler ve elektron mikroskopunda görülebilmeleri için mikrobiyal hücrelerin boyanması bunlar arasındadır (Fomina and Gadd, 2014).

Çizelge 5.1. Biyosorpsiyon alanında alınan patentler

BULUŞUN ADI	PATENT TARİHİ
Apparatus for the biological treatment of waste water by the biosorption process	1973.07
Separation of uranium by biosorption	1982.03
Process for the separation of metals from aqueous media	1987.10
Removal of contaminants	1988.03
Biosorbent for gold	1988.09
Metal recovery	1990.02
Recovery of heavy and precious metals from aqueous solutions	1990.07
Removal of metal ions with immobilized metal ion-binding microorganisms	1991.10
Process and apparatus for removing heavy metals from aqueous media by means of a bioadsorber	1992.03
Ionic binding of microbial biomass	1994.06
Polyaminosaccharide phosphate biosorbent	1997.05
Method for production of adsorption material	1997.07
Biosorption system	1998.06
Biosorbent for heavy metals prepared from biomass	1998.08
Bacteria expressing metallothionein gene into the periplasmic space, and method of using such bacteria in environment clean up	1998.10
Biosorption agents for metal ions and method for the production thereof	1998.11
Hydrophilic urethane binder immobilizing organisms having active sites for binding noxious materials	1999.11

Çizelge 5.1. Biyosorpsiyon alanında alınan patentler (devamı)

BULUŞUN ADI	PATENT TARİHİ
Process for producing chitosan-glucan complexes, compounds producible therefrom and their use	2001.12
Bioadsorption process for the removal of colour from textile effluent	2002.05
Heavy metal adsorbent composition	2004.03
A novel process for decolorization of colored effluents	2006.06
Process for the removal of metals by biosorption from mining or industrial effluents	2008.02

Çizelge 5.2. Ticarileştirilmiş biyosorbentler

ÜRÜN	ÖZELLİĞİ
AlgaSORB™	Silika üzerine immobilize edilmiş; algal (<i>Chlorella vulgaris</i>) biyosorbent
B.V. Sorbex Biosorbent	Farklı kaynaklardan elde edilmiş algler (<i>Sargassum natans</i> , <i>Ascophylum nodosum</i> , <i>Halimeda opuntia</i> , <i>Palmyra pamada</i> , <i>Chondrus crispus</i> ve <i>C. Vulgaris</i>)
AMT-Bioclaim™	<i>Bacillus</i> suşundan elde edilip polietilenamin ve glutaraldehit üzerine immobilize edilmiş biyosorbent
Bio-Fix	Gözenekli polipropilen taneciklerine immobilize edilmiş farklı kaynaklardan elde edilmiş algler
RACHO Bio-Beads	Bir organik polimere immobilize edilmiş değişik kaynaklardan hazırlanmış kömürleşmiş yosunlar

5.1. Biyosorpsiyonda Hedef Kirleticiler

Biyosorpsiyon yöntemi biyosorbent olarak tanımlanan katı bir faz ile sorbat olarak tanımlanan sıvı fazda askıda kalmış ya da çözünmüş maddeler arasındaki etkileşime dayanmaktadır (Fomina and Gadd, 2014).

Boyarmaddeler, florürler, fitalatlar, farmasötikler, metaller gibi birçok sorbat çeşidi sulu çözeltilerden biyosorbentler kullanılarak giderilebilir (Volesky, 2007; Gadd, 2009; Michalak et al.,2013; Fomina and Gadd, 2014). Yine biyosorpsiyon alanında yapılan araştırmalar aktinitler, lantanitler ve bunların çeşitli radyoizotopları gibi metaller ve metallerle ilişkili elementlerin giderimi üzerinde yoğunlaşmıştır (Gadd, 2009; Dhankhar and Hooda, 2011; Fomina and Gadd, 2014). Ayrıca biyosorpsiyon sadece kirleticileri gidermekle kalmayıp bazı değerli maddelerin geri kazanımı ve geri dönüşümüne de olanak sağlayabilmektedir (Fomina and Gadd, 2014).

Çevrede birçok organik bileşik mikrobiyal popülasyon tarafından yıkıma uğratılmaktadır. Bu tip biyodegradasyon ürünleri çoğu zaman zararlı olabileceği gibi bazı ksenobiyotikler biyodegradasyona oldukça dirençlidir. Biyosorpsiyon bu tür kirleticilerin sulu ortamdan giderimi konusunda potansiyel bir teknolojidir (Fomina and Gadd, 2014).

5.2. Biyosorbentler

Biyolojik materyallerin inorganik ve organik kirleticilere karşı afinitesinin olması sayısız biyomateryalin barındırdığı muazzam biyosorpsiyon potansiyelini ifade etmektedir (Gadd, 2009; Dhankhar and Hooda, 2011; Fomina and Gadd, 2014). Ekonomik, etkili, elementlerin geri kazanım ve geri dönüşümünü sağlayabilen her türlü mikrobiyal, bitkisel, hayvansal biyokütle ile bunların türevlerinin çeşitli kirleticilerle etkileşimi araştırılmıştır (Volesky, 1999, 2003a; Fomina and Gadd, 2014). Bakteriler, siyanobakteriler, funguslar, mayalar, mikroalgler, makroalgler, endüstriyel atıklar (fermantasyon ve gıda atıkları, aktif ve anaerobik çamur), tarım atıkları (sebze ve meyve

atıkları, pirinç sapları, buğday kepeği, soya fasulyesi kabukları), doğal atıklar (talaş, bitki tortuları), kitosan selüloz gibi biyolojik kökenli maddelerin biyosorbent olarak biyosorpsiyonda kullanımı bu alanda oldukça geniş bir yelpazeyi ifade etmektedir (Park et al., 2010; Dhankhar and Hooda, 2011; Fomina and Gadd, 2014).

Biyosorbentin biyosorpsiyon kapasitesi geçtiği ön hazırlığa ve deney koşullarına bağlıdır (Fomina and Gadd, 2014). Biyosorbent seçimi yapılırken ücretsiz ya da makul ücrete sahip endüstriyel atıkların, doğadan kolayca elde edilebilen organizmaların, zahmetsiz bir şekilde büyütülebilen organizmaların dikkate alınmasıyla sürecin ekonomik boyutuna önemli ölçüde katkı sağlayabilmektedir (Park et al., 2010; Fomina and Gadd, 2014).

Biyosorpsiyonda kullanılan biyokütlelerin ölü olması; i) toksisite sınırının olmaması, ii) biyokütlenin zahmetsiz rejenarasyonu ve tekrar kullanılabilmesi, iii) immobilizasyon kolaylığı, iv) büyüme ortamına besin ekleme gereksiniminin olmaması, v) adsorplanmış maddenin geri dönüşümünün kolay yapılabilmesi gibi birçok avantajıda beraberinde getirmektedir (Dhankhar and Hooda, 2011; Fomina and Gadd, 2014).

5.2.1. Fungal biyosorbentler

Özellikle biyokütle üretim potansiyeli yüksek olan, endüstriyel ölçekte kullanılan ve atık niteliği taşıyan fungal kültürler biyosorpsiyonda yaygın olarak kullanılan biyosorbentlerdir (Kapoor and Viraraghavan, 1995; Gadd, 2009). Fungal hücre duvarları kitin, gluklan, mannan ve proteinler ile birlikte diğer polisakkaritleri, lipitleri ve pigmentleri (melanin gibi) de içeren karmaşık makromoleküler yapılardır (Gadd, 1993). Bu karmaşık yapı üzerinde farklı bağlanma bölgelerine sahip fonksiyonel gruplar bulunmaktadır (Bailey et al., 1999). Asidik ve alkali koşullarda kimyasal ve mekanik olarak kararlı bir yapıya sahip olmalarından dolayı makrofungusların da biyosorbent olarak kullanılması büyük avantaj sağlamaktadır (Akar et al., 2009). Sentetik boyarmadde gideriminde birçok makrofungus türü başarılı bir şekilde kullanılmıştır. *Pycnoporus sanguineus* (Zulfadhly et al., 2001), *Phellinus badius*

(Matheickalb and Yu, 1997), *Fomes fomentarius*, *Phellinus igniarius* (Maurya et al., 2006), *Fomitopsis carnea* (Mittal and Gupta, 1996) ve *Amanita rubescens* (Sarı and Tüzen, 2009), *Agaricus bisporus* (Akar et al., 2009) bu kapsamda verilebilecek örnekler arasındadır. Ayrıca fungal biyosorbentler üzerinde yapılabilecek olası modifikasyon işlemleri ile daha etkili biyosorbentler elde edilebilmektedir. Çizelge 5.3’de bazı fungal kültürlerle boyarmadde giderimi üzerine yapılmış biyosorpsiyon çalışmaları yer almaktadır.

Çizelge 5.3. Bazı fungal kültürlerle yapılmış biyosorpsiyon çalışmaları

FUNGAL KÜLTÜR	BOYARMADDE	REFERANS
<i>Aspergillus foetidus</i>	Drimaren kırmızısı, Drimaren mavisi	Sumathi and Manju (2000)
<i>Aspergillus niger</i>	Kongo kırmızısı	Fu and Viraraghavan (2001)
<i>Rhizopus arrhizus</i>	Gemazol turkuaz mavisi-G	Aksu and Çağatay (2006)
<i>Rhizopus stolonifer</i>	Bromofenol mavisi	Zeroual et al. (2006)
<i>Fomes sclerodermus</i>	Malahit yeşili	Papinutti et al. (2006)
<i>Neurospora crassa</i>	Asit kırmızısı 57	Akar et al. (2006)
<i>Trametes versicolor</i>	Direkt mavi 1, Direkt kırmızı 128	Bayramoğlu and Arıca (2007)
<i>Aspergillus Niger, Rhizopus arrhizus, Trametes versicolor</i>	Gryfalan siyah RL	Aksu and Karabayır (2008)
<i>Agaricus bisporus</i>	Asit kırmızısı 44	Akar et al. (2009)
<i>Thamnidium elegans</i>	Metil viyole Reaktif kırmızısı 198	Akar et al. (2013)
<i>Aspergillus fumigatus</i>	Metilen mavisi	Kabbout and Taha (2014)

5.2.2. Biyosorpsiyonda manyetik sorbentlerin kullanımı

Biyosorpsiyon alanında yapılan ilk çalışmalara bakıldığında biyosorbentlerin doğal formlarında; herhangi bir modifikasyon işlemine tabi tutulmaksızın kullanıldığı göze çarpmaktadır. Ancak ilerleyen zamanlarda yapılan çalışmalarda biyosorbentler üzerinde yapılan modifikasyon işlemleriyle mekanik olarak daha karalı, bulunduğu ortamdan kolayca ayrılabilen, geri kazanımda avantajlı biyosorbentlerin elde edilebileceği anlaşılmıştır. Daha önceden biyoteknolojinin birçok alanında hücrelerin ayırımında, proteinlerin, enzimlerin ve peptidlerin izolasyonunda yaygın olarak kullanılan manyetik sorbentler bu sorbent sistemlerine örnek olarak verilebilir (Giakisikli and Anthemidis, 2013). Son yıllarda manyetik sorbentler buldukları ortamdan kolaylıkla ayrılabilmeleri nedeniyle biyosorpsiyon ve adsorpsiyon alanlarında yapılan çalışmalarda da kullanılmaya başlanmıştır. Yapılan çalışmalar bununla da sınırla kalmayıp nano-boyutlu parçacıklara manyetik özellik kazandırılarak ağır metallerin ve kirleticilerin buldukları ortamlardan uzaklaştırılmasında (Kekalo et al., 2007), iyonların ve değerli metallerin buldukları ortamdan ayrılmasında kullanılma boyutuna ulaşmıştır (Kekalo et al., 2007; Kamarov, 1997). Kil-demiroksit manyetik kompoziti ve manyetik zeolit ile atıksulardaki ve içme sularındaki metal kirliliğinin giderimi çalışmaları (Oliveira et al., 2003, 2004), manyetik kitosan nanopartikülleri ile Au(III) geri kazanımı çalışması (Chang and Chen, 2006) yine manyetik kitosan nanopartikülleriyle yapılan Co^{2+} çalışması (Chang et al., 2006), ayrıca araştırma grubumuz tarafından manyetik özellik kazandırılmış *Thuja orientalis* (*T. orientalis*) ile Pb^{+2} giderimi çalışması bu alanda yapılmış araştırmalara verilebilecek örnekler arasındadır (Akar et al., 2013).

5.3. Biyosorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Biyosorpsiyon mekanizması adsorpsiyon, iyon değişimi, kompleksleşme/koordinasyon gibi bazı prosesleri bünyesinde barındırır (Gadd, 2009). Bunun dışında sorbent kimyasal yapısı ve tipinin yanı sıra bazı fiziko-kimyasal faktörler de biyosorbentlerin biyosorpsiyon performansını etkilemektedir (Gadd, 2009;

Park et al., 2010). Biyosorpsiyonu etkileyen önemli parametreler aşağıdaki gibi açıklanabilir:

a) Çözeltinin pH değeri: Biyosorpsiyonun regülasyonunu etkileyen en önemli parametrelerden birisi ortamın pH değeridir. Biyosorbentlerin fonksiyonel gruplarının aktivitesi, kirleticinin çözeltideki kimyası ve çözeltide birlikte bulunan iyonların yarışı pH'ın değişimiyle ilgilidir (Vijayaraghavan and Yun, 2008). pH'ın artırılması katyonik metallerin ve bazı boyarmaddelerin giderimini artırırken asidik boyarmaddelerin ve anyonik metallerin çözelti ortamından giderimini azaltmaktadır (Fomina and Gadd, 2014).

b) İyonik şiddet: İyonik şiddetin artmasıyla birlikte ortamda bulunan iyonların kirleticiyle biyosorbent üzerindeki bağlanma bölgelerine tutunma yarışına girmesi, uzaklaştırılmak istenen kirletici giderimini engellemektedir. Ortamdaki diğer kirleticilerin miktarının artması da genellikle hedef kirleticinin uzaklaştırılmasını kısıtlamaktadır (Fomina and Gadd; 2014).

c) Sıcaklık: 20-35 °C aralıklarındaki sıcaklık değişimleri biyosorpsiyon işlemi düşük boyutlarda etkilemektedir (Vegliò and Beolchini, 1997). Yüzey aktivitesini ve çözünmüş maddenin kinetik enerjisini artırdığından yüksek sıcaklık genellikle sorpsiyon kapasitesini artırmaktadır (Sağ and Kutsal, 2000). Ancak yüksek sıcaklıklarda biyosorbent fiziksel olarak zarar görebilir. Bazı adsorpsiyon işlemlerinin ekzotermik doğası gereği sıcaklığın yükseltilmesi biyosorbentın biyosorpsiyon kapasitesini düşürebilmektedir (Mameri et al., 1999).

d) Biyokütle miktarı ve tanecik boyutu: Birçok durumda biyosorbent miktarının az olması yüksek biyosorpsiyon kapasitesi yanında düşük giderim yüzdesi sağlamaktadır (Aksu and Çağatay, 2006). Biyokütle miktarının artırılması genellikle sorpsiyon verimini artırmaktadır. Bunun sebebi ise, biyosorbentın yüzeyindeki artışla beraber üzerindeki bağlanma bölgelerinin de artmasıdır. Biyosorbentın tanecik boyutunun küçük olması daha geniş bir yüzey alanı sağladığından, biyosorpsiyonunun denge süresini kısaltmaktadır. Biyosorbentın tanecik boyutunun küçültülmesi

yönündeki çalışmalar mekanik kararlılığını artırmaya yönelik yapılmalıdır (Vijayaraghavan and Yu, 2008).

e) Başlangıç çözelti derişimi: Kirleticinin çözeltideki yüksek başlangıç derişimi kirleticinin giderimini artırmaktadır (Ho and McKay, 1999b; Ho and McKay, 2000; Binupriya et al., 2007b). Bunun nedeni kirletici konsantrasyonundaki artışla beraber biyosorbentin yüzeyine bağlanabilecek kirletici miktarı arttığından biyokütlenin biyosorpsiyon kapasitesinde artma olmaktadır. Ancak biyokütle doyum noktasına ulaştığında biyosorpsiyon kapasitesinde sabitlenme gözlemlenmektedir (Vijayaraghavan and Yun, 2008).

f) Karıştırma hızı: Karıştırma hızının artırılmasıyla birlikte kütle transfer direnci de artacağından artan karıştırma hızı kirleticinin giderim oranını artırmaktadır. Ancak yüksek karıştırma hızı biyosorbentin fiziksel yapısına zarar verebileceği de unutulmamalıdır (Park et al., 2010).

g) Biyosorbente uygulanan fiziksel ve kimyasal ön işlemler: Biyosorbent üzerinde uygulanan kurutma, otoklovlama, organik (formaldehit) ve inorganik kimyasalların (NaOH, H₂SO₄, NaHCO₃, CaCl₂) kullanımı gibi fiziksel ve kimyasal ön işlemler biyosorbent yüzeyinde yaptıkları değişikliklere bağlı olarak biyosorbentin kapasitesini etkilemektedir (Kaushik and Malik, 2009). Çizelge 5.4 de ön işlem uygulanmış bazı fungal kültürlerin biyosorpsiyon kapasiteleri verilmiştir.

Çizelge 5.4. Ön işleme tabii tutulmuş bazı fungal kültürler ve biyosorpsiyon kapasiteleri

FUNGAL KÜLTÜR	BOYARMADDE DERİŞİMİ	PARAMETRELER	ÖN İŞLEM	BİYOSORPSİYON KAPASİTESİ (mg/g)	REFERANS
<i>Aspergillus niger</i> (2.66 g/L)	Kongo kırmızısı (50 mg/L)	pH: 6,5 Sıcaklık: 23°C	Doğal	12,1	Fu and Viraraghavan (2002a,b)
			NaHCO ₃ (0,1 M)	14,72	
			NaOH (0,1 M)	11,17	
			Na ₂ CO ₃ (0,1 M)	7.29	
			CaCl ₂ (0,1 M)	13,93	
<i>Aspergillus foetidus</i> (2 g/L)	Reaktif siyahı (100 mg/L)	pH: 2-3 Sıcaklık: 25 °C	Doğal	65	Patel and Suresh (2008)
			NaOH (0,1 M)	92	
<i>Tinea versicolor</i> (20 g/L yaş ağırlık)	Kongo kırmızısı (50 mg/L)	pH: 7 Sıcaklık: 30 °C	Canlı	42,35	Binupriya et al. (2008)
			Otoklav	46,06	
			H ₂ PO ₃ (10% V/V)	26,16	
			NaOH (0.5 N)	22,42	

5.4. Biyosorpsiyonun Kinetik Modellemesi

Kesikli sistemde yapılan kinetik modellemeler, biyosorpsiyon sisteminin deneysel şartlardaki varyasyonlara karşı cevabın, biyosorbentin özellikleri ve prosesin modellenmiş parametrelerine karşı parametrik duyarlılığı hakkında bilgi vermektedir (Park et al., 2010). Biyosorpsiyon kinetiği, kirleticinin ortamdaki giderim oranını zamana bağlı olarak açıklar. Burada kirleticinin; katı—çözelti arayüzüne alınması zamanının kontrolü söz konusudur. Bu yüzden hangi kirleticinin sulu ortamdaki ne oranda giderildiğinin tahmini uygun sorpsiyon sisteminin tasarımı için önemlidir (Ho and McKay, 1999).

Biyosorpsiyon kinetiğini analiz etmek için birçok kinetik modellemesi kullanılmıştır. Genel olarak Lagergren yalancı birinci dereceden kinetik modeli ve yalancı ikinci derece kinetik modeli metal iyonlarının, boyarmaddelerin, herbisitlerin, yağların ve organik maddelerin sulu ortamdaki biyosorpsiyonuna başarılı bir şekilde uygulanmıştır (Park et al., 2010).

5.4.1 Lagergren yalancı birinci dereceden kinetik modeli

Lagergren yalancı birinci dereceden kinetik modeli, sorbentin kapasitesine bağlıdır (Ho and McKay, 1999).

Lagergren yalancı birinci dereceden kinetik modeli aşağıdaki denklem kullanılarak ifade edilmektedir:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (5.1)$$

Denkleminde yer alan;

t : Zaman (dk),

k_1 : Yalancı birinci derece hız sabiti (dk^{-1}),

q_e : Dengedeki biyosorpsiyon kapasitesi ($mg\ g^{-1}$),

q_t : Herhangi bir zamandaki biyosorbe olan madde miktarını (mg g^{-1}) göstermektedir (Lagergren, 1898).

5.4.2. Yalancı ikinci dereceden kinetik modeli

Yalancı ikinci dereceden kinetik modeli katı faz sorpsiyonuna dayalıdır (Ho and McKay, 1999). Bu kinetik modelinde biyosorbent ve biyosorbat arasındaki paylaşılan ya da değiş tokuş edilen elektronları, kovalent kuvvetler veya iyon değişimi olarak valens kuvvetleri de içeren kimyasal bir etkileşim söz konusudur. Yalancı ikinci derece kinetik modelinde; deneydeki denge kapasitesinin ve başlangıç biyosorpsiyon oranının bilinmesine gerek yoktur. Bu değerler modellemeden hesaplanabilir (Ho, 2006).

Yalancı ikinci derece kinetik modeli aşağıdaki denklem kullanılarak ifade edilmektedir (Ho and McKay 1999):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_2^2} + \frac{1}{q_2} t \quad (5.2)$$

Denklemden;

t : Zaman (dk),

k_2 : Yalancı ikinci derece hız sabiti ($\text{g mg}^{-1} \text{dk}^{-1}$),

q_2 : Maksimum biyosorpsiyon kapasitesi (mg g^{-1}),

q_t : Herhangi bir zamandaki biyosorbe olan madde miktarıdır (mg g^{-1}).

5.4.3. Tanecik içi difüzyon modeli

Biyosorpsiyon dinamiği değerlendirilirken çeşitli difüzyon modelleri kullanılmaktadır. Bu modeller biyosorpsiyonu moleküllerin difüzyonuyla ilişkilendiren; (a) sorbat moleküllerinin, sorbentın sınır filmine difüzyonu, (b) moleküllerin sorbent içerisindeki gözeneklere difüzyonu, (c) sorbat moleküllerinin,

sorbentin aktif bağlanma bölgelerine bağlanması prensiplerine dayanır. Weber–Morris tarafından önerilmiş olan tanecik içi difüzyon modeli bu üç fazı ifade etmek için yaygın olarak kullanılmaktadır.

Tanecik içi difüzyon modeli aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir (Weber and Morris, 1963) :

$$q_t = k_p t^{1/2} + C \quad (5.3)$$

Bu eşitlikteki;

q_t : t zamanında birim biyosorbent üzerine biyosorplanan miktarı (mg g^{-1})

k_p : Tanecik içi difüzyon hız sabitidir ($\text{mg g}^{-1} \text{dk}^{-1/2}$).

5.5. Biyosorpsiyon İzoterm Modellemeleri

Adsorpsiyon izotermeleri adsorpsiyonun dengeye ulaştığı durumda adsorbatın, çözeltili ve adsorban arasındaki dağılımını ifade etmektedir (Tunalı Akar and Uysal, 2010). Adsorpsiyon izotermeleri sorbentin yüzey özellikleri ve afinitesi yanında biyosorbentin kapasitesini de bulmaya yarayan bazı sabitleri içerir (Aksu, 2002). Maddenin katı faz üzerinde birikimi araştırılırken, ortamda kalan konsantrasyon C_e (mol L^{-1}) ile katı faz üzerinde biriken konsantrasyonu q (mmol g^{-1}) karşılaştırılır. Bu ikisi arasındaki $q_e = f(C_e)$ ilişkisi sorpsiyon izotermi olarak adlandırılır. Bu ikisi arasındaki ilişki bazı şartlara bağlıdır:

- a) Bazı reaksiyon denge parametrelerine ulaşılmış olması gerekir,
- b) Diğer fiziko-kimyasal parametreler sabit olmalıdır. İzoterm kelimesinin özellikle seçilmesinin nedeni sorpsiyon reaksiyonları üzerine sıcaklığın etkisidir. Bu yüzden sıcaklık sabit ve belirtilmiş olmalıdır (Alberti et al., 2012).

Deneysel sorpsiyon verilerini ifade etmek için farklı izoterm modelleri kullanılmıştır. Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modelleri de yaygın olarak kullanılan izoterm modelleridir.

5.5.1. Langmuir izoterm modeli

Langmuir izoterm modelinde, sorpsiyon kimyasal bir olgu olarak düşünülmektedir (Volesky, 1999). Langmuir'e göre biyosorbent üzerindeki toplam doymamış bağlanma bölgeleri üzerine tek tabakalı homojen bir bağlanma gerçekleşir (Volesky, 1999; Foo and Hameed, 2010). Yani doymuş bir bağlanma bölgesinin üzerine başka bir molekülün bağlanması gerçekleşmez. Bu izoterm modeline göre yapılmış basit varsayımlar aşağıdaki gibidir:

- a) Bütün bağlanma bölgeleri tekdüzedir
- b) Sadece bir tane sorbat vardır
- c) Bir sorbat ancak bir aktif bağlanma bölgesi ile etkileşir
- d) Sorpsiyona uğramış türler arasında herhangi bir etkileşim olmaz (Volesky, 1999).

Doğrusal formda kullanılan Langmuir izoterm eşitliği aşağıda verilmektedir (Langmuir, 1918);

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{mak}} + \left(\frac{1}{q_{mak} K_L} \right) \frac{1}{C_e} \quad (5.4)$$

Eşitlikteki;

q_e : Dengedeki birim biyosorbent üzerine biyosorplanan madde miktarı (mg g^{-1}),

q_{mak} : Maksimum tek tabakalı biyosorpsiyon kapasitesi (mg g^{-1}),

C_e : Dengede çözültide kalan maddenin derişimi (mg L^{-1})

K_L : Langmuir izoterm sabitidir (L mg^{-1})

Ayrırma faktörü olarak bilinen R_L değerinin $R_L > 1$ olması adsorpsiyon işleminin istemsiz, $R_L = 0$ lineer, $0 < R_L < 1$ olması istemli ve $R_L < 0$ tersinmez olduğunu göstermektedir (Hall et al., 1966).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (5.5)$$

Buradaki matematiksel ifade de;

C_0 : Maddenin çözültideki başlangıç derişimini (mg L^{-1}).

K_L : Langmuir izoterm sabitini (L mg^{-1}) için kullanılır.

5.5.2. Freundlich izoterm modeli

Freundlich izotermi, heterojen biyosorbent yüzeyine düzgün olmayan çok tabakalı, tersinir biyosorpsiyon işlemini ifade etmektedir (Freundlich, 1906). 0–1 arasındaki eğim aralığı biyosorpsiyon veya heterojen yüzeyin yoğunluğunu ifade eder. Biyosorbent yüzeyinin heterojenliğinin artmasıyla eğim aralığı 0 değerine daha çok yaklaşır (Foo and Hameed, 2010).

Freundlich izoterm eşitliği aşağıdaki gibi ifade edilmektedir (Freundlich, 1906):

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (5.6)$$

Buradaki;

q_e : Birim biyosorbent üzerine biyosorplanan madde miktarı (mg g^{-1})

C_e : Denge halinde çözültide kalan maddenin derişimi (mg L^{-1})

K_F (L g^{-1}) ve n (birimsiz) Freundlich izoterm sabitleridir.

5.5.3. Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modeli

Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modeli biyosorpsiyon mekanizmasını heterojen yüzey üzerine Gauss enerji dağılımıyla ifade etmektedir. D-R izoterm modeli biyosorpsiyonun fiziksel ya da kimyasal bir işlem olduğu hakkında bilgi verir. (Liu and Liu, 2008; Foo and Hameed, 2010). D-R izoterm modeline ait eşitlik aşağıdaki gibidir (Dubinin and Radushkevich, 1947):

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (5.7)$$

Burada;

β : Biyosorbataın 1 molü başına biyosorpsiyon ortalama serbest enerjisiyle ilgili sabit ($\text{mol}^2 \text{J}^{-2}$),

q_e : Denge de biyosorplanan madde miktarı (mol g^{-1}),

q_m : Teorik doygunluk kapasitesi (mol g^{-1}),

ε : Polanyi potansiyelidir (mol kJ^{-1}).

Polanyi potansiyeli aşağıdaki eşitlikten hesaplanabilir:

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (5.8)$$

Buradaki formülde;

R: İdeal gaz sabiti ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$),

T: Mutlak sıcaklıktır (K).

Biyosorpsiyon mekanizmasının kimyasal iyon değişimi ya da fiziksel biyosorpsiyon olduğu hakkındaki bilgi E parametresi sayesinde anlaşılabilir. Eğer E değerinin büyüklüğü $8\text{-}16 \text{ kJ mol}^{-1}$ ise biyosorpsiyon mekanizması kimyasal iyon

değişimi, $E < 8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ise fiziksel biyosorpsiyon şeklinde gerçekleşir. β , biyosorpsiyon serbest enerjisi $E \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$ ile bağlantılıdır ve E değeri aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmaktadır (Helfferich, 1962; Hobson, 1969):

$$E = \frac{1}{(2\beta)^{\frac{1}{2}}} \quad (5.9)$$

5.6. Biyosorpsiyon Termodinamiği

Biyosorpsiyon mekanizmasını anlayabilmek için ΔG° (serbest enerji değişimi), ΔH° (entalpi değişimi), ΔS° (entropi değişimi) termodinamik parametrelerinin hesaplanması gerekir. ΔG° değerinin sıfırdan küçük olması biyosorpsiyon işleminin kendiliğinden gerçekleştiğini, ΔG° değerinin sıfıra eşit olması ise sistemin dengede olduğunu ifade etmektedir (Michalak et al., 2013). ΔS° 'nin pozitif bir değer alması biyosorpsiyon esnasında sorbent-çözelti arasındaki arayüzdeki raslantısallığı yükseltmekte ve iyon değişimi reaksiyonlarının olduğunu işaret etmektedir (Liu and Liu, 2008). Aşağıdaki eşitliklerden yararlanılarak termodinamik parametreleri hesaplanabilmektedir:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_L \quad (5.10)$$

$$\ln K_L = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (5.11)$$

Burada verilen;

K_L : Langmuir izoterminden hesaplanan denge sabiti,

R : Gaz sabiti

T : Çözelti sıcaklığı

BÖLÜM 6

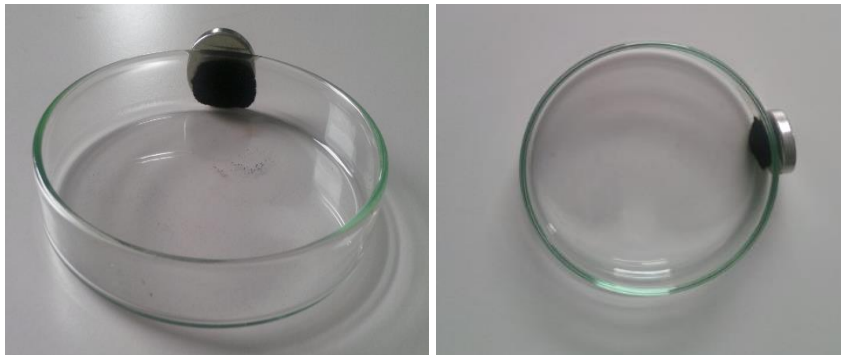
MATERYAL VE METOD

6.1. Manyetik Biyosorbentin Hazırlanması

Doğal ortamından toplanan *L. Salmonicolor* (LS) deiyonize su ile yıkanıp, kurutulduktan sonra 212 µm gözenek boyutuna sahip elekten geçirilerek manyetik biyosorbent hazırlanmasında ve diğer biyosorpsiyon çalışmalarında kullanılmıştır.

Demirsülfatheptahidrat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) ve demir(III)klorür (FeCl_3) katıları yeteri kadar saf su içerisinde çözülerek üzerine amonyak (NH_3) ilavesi yapılmıştır. Çözelti içerisine 212 µm ve daha küçük tanecik boyutunda *L. salmonicolor* biyokütlesi ilave edilip, çalkalamalı inkübatörde karıştırılmıştır. İnkübatörden çıkartılan karışım vakum altında süzülüp, yıkanmış ve kurutulmuştur (Panneerselvam et al., 2011). Çalışmalarda, elde edilen manyetik biyosorbent (MagLS) öğütülerek kullanılmıştır.

Şekil 6.1’de bir mıknatıs sayesinde bir araya toplanmış MagLS’ye ait görüntüler verilmektedir.



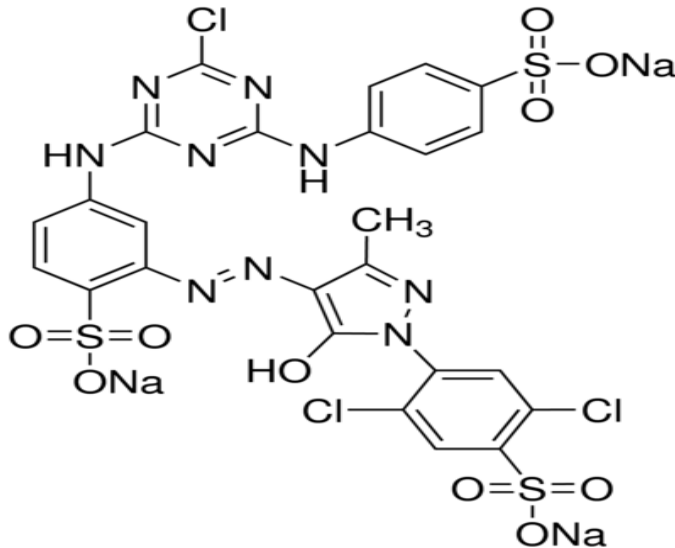
Şekil 6.1. Mıknatıs tarafından çekilen MagLS

6.2. Titreşimli Örnek Magnetometresi (VSM) Analizi

Titreşimli Örnek Magnetometresi (VSM) analizi ile manyetik özellik kazandırılmış *L. Salmonicolor*'ın manyetik karakteri manyetizasyon eğrisi ile deneysel olarak grafiğe aktarılmıştır. VSM analizinde Fe_3O_4 'in (manyetit) de manyetik karakteri incelenerek MagLS ile karşılaştırılmıştır. Analizler LakeShore VSM 7407 model cihazla 80 Hz titreşim frekansında ve 23 G–23 KG manyetik alan aralığında yapılmıştır.

6.3. Reaktif ve Çözeltiler

Reaktif Sarı 2 (RS2) boyarmaddesinin (Şekil 6.2) hazırlanan 1 g L^{-1} 'lik stok çözeltisinden hazırlanmış ve çalışmalar için gerekli değer derişimlerdeki boyarmadde çözeltileri; stok çözelti seyreltilerek hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltilerin pH'ları istenen değerlere $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$; $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$ çözeltileri kullanılarak ayarlanmıştır.



Şekil 6.2. RS2 boyarmaddesinin yapısı

Gerçek atıksu ortamında sürekli ve kesikli sistemde yapılan biyosorpsiyon denemeleri için boyarmadde çözeltileri atıksu kullanılarak hazırlanmıştır.

6.4. Kesikli Sistemde Yapılan Biyosorpsiyon Çalışmaları

Box-Behnken dizaynına göre YCM kullanılarak yapılan biyosorpsiyon çalışmalarında optimum pH değeri ve biyokütle miktarı Design Expert 7.0 programı kullanılarak belirlenmiştir. Doğal ve manyetik formdaki *L. salmonicolor* ile biyosorpsiyon için en uygun pH değeri ve biyokütle miktarını belirlemeye yönelik yapılan istatistiksel çalışmalarda farklı başlangıç boyarmadde derişimlerinde, farklı biyokütle miktarlarıyla, farklı pH değerlerinde ve farklı sürelerde çalışılmıştır. Bu çalışmalarda RS2 boyarmaddesinin 50, 400, 750 mg L⁻¹ başlangıç derişimleri pH 2,0; 5,0 ve 8,0 değerleri; 0,025; 0,113; 0,2 g biyokütle miktarları ile; 5 dk, 47,5 dk ve 90 dk sürelerinin farklı kombinasyonları eş zamanlı çalışılmıştır. Sıcaklık kontrollü, Gerhardt THO 500/1 model dairesel çalkalayıcıda 120 devir dk⁻¹ karıştırma hızında gerçekleştirilen kesikli sistem biyosorpsiyon çalışmalarında 100 mL'lik erlenler içerisine 25 mL lik boyarmadde çözeltileri kullanılmıştır.

Biyosorpsiyon için en uygun pH değeri ve biyokütle miktarı YCM ile belirlendikten sonra 200 mg L⁻¹ boyarmadde derişiminde 20, 30 ve 40°C sıcaklıklarda ve 10-90 dk aralığında değişen sürelerde biyosorpsiyona denge süresinin etkisi çalışılmıştır. Biyosorpsiyona başlangıç boyarmadde derişiminin etkisi ise belirlenen denge süresi kullanılarak başlangıç boyarmadde derişimi 50–750 mg L⁻¹ aralığında incelenmiştir. Biyosorpsiyona iyonik şiddetin etkisi; 20°C'de farklı miktarlarda Na₂SO₄ tuzu içeren 100 mg L⁻¹ derişimindeki boyarmadde çözeltileriyle belirlenen en uygun koşullarda çalışılmıştır. Biyosorpsiyon işlemi sonrasında ortamdaki manyetik biyosorbent çözeltiden bir miknatıs yardımıyla, doğal formdaki biyosorbent ise 4500 devir dk⁻¹ santrifüj hızında 5 dk santrifüjleme sonrasında ayrılmıştır. Ortamda kalan boyarmadde derişimleri UV spektrofotometresi (Shimadzu UV-2550) kullanılarak boyarmadde için maksimum dalga boyu olan 404 nm'de tayin edilmiştir.

6.5. Sürekli Sistemde Biyosorpsiyon Çalışmaları

Biyosorpsiyon için sürekli sistemde gerçekleştirilen çalışmalarda; 11 mm iç çapında hazneli kolonlar kullanılmıştır. Doğal formdaki biyosorbent ve manyetik biyosorbent cam pamuğu arasında kolonlara paketlenmiş ve sıkıştırılmış yatak kolonlarda sürekli sistem parametreleri aşağı akış yönlü olarak çalışılmıştır. Biyosorpsiyona biyosorbent miktarının etkisi 0,4–0,6 g L⁻¹ aralığında incelenmiştir. Bu çalışmada pH 2,0 değerine ayarlanmış 100 mg L⁻¹ derişiminde ve 25 mL hacimli boyarmadde çözeltisi kolonlardan akış hızı 1 mL dk⁻¹ olarak ayarlanmış Peristaltik pompa yardımıyla geçirilmiştir. Benzer şekilde biyosorpsiyona akış hızının etkisi 0,5–6,0 mL⁻¹ aralığında incelenmiş, bu çalışmada kolonlar belirlenen en uygun miktarda biyokütle ile paketlenmiştir. Kolon sisteminde yapılan desorpsiyon-biyosorpsiyon döngüsü 25 tur boyunca optimum koşullarda tekrarlanmıştır. Herbir biyosorpsiyon döngüsünden sonra boyarmadde ile yüklenmiş biyosorbentler 25 mL 0,01 mol L⁻¹ NaOH kullanılarak boyarmadde çözeltisinden arındırılmış ve biyosorbentlerin tekrar kullanılabilme özellikleri araştırılmıştır. Ayrıca laboratuvar ölçeğinden büyük ölçekli çalışmalara geçiş için bir fikir vermesi adına manyetik biyosorbent yüksek miktarları (0,1; 0,25 ve 0,5 g) kolonlara yüklenmiş ve belirlenen en uygun koşullar altında kırılma ve doygunluk noktaları belirlenmiştir. Sürekli sistem çalışmalarında Ismatec IP16 model peristaltik pompa ile kolonlar ve pompa arasında tygon hortum bağlantıları kullanılmıştır.

Sürekli ve kesikli sistemden elde edilen veriler SPSS 15.0 programıyla istatistiksel olarak değerlendirilmiştir.

6.6. Biyosorpsiyonun Kinetik Modelleri ile Değerlendirilmesi

RS2 boyarmaddesinin biyosorpsiyonu için kesikli sistemde farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen kinetik çalışmalar Lagergren'in yalancı birinci derece kinetik modeli, yalancı ikinci derece kinetik modeli ve tanecik içi difüzyon modeli ile değerlendirilmiştir.

6.7. Biyosorpsiyonun İzoterm Modelleri ile Değerlendirilmesi

Kesikli sistemde gerçekleştirilen biyosorpsiyon çalışmalarında başlangıç boyarmadde derişiminin biyosorpsiyona etkisini anlamaya yönelik farklı sıcaklıklarda yapılan çalışmalardan elde edilen veriler Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modelleriyle değerlendirilmiştir.

6.8. Kesikli ve Sürekli Sistemde Gerçek Atıksu Ortamında Biyosorpsiyon Çalışmaları

Kesikli ve sürekli sistemde optimum koşullarda gerçek atıksu ortamında manyetik biyosorbentin ve doğal biyosorbentin biyosorpsiyon performansı incelenmiştir. Bu çalışmalarda kullanılan gerçek atıksu bir fabrikanın metal işleme ünitesinden temin edilmiştir. Atıksuyun metal içeriği Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi kullanılarak Cd^{2+} : 0,71 mg L⁻¹; Mn^{2+} : 0,21 mg L⁻¹; K^+ : 10 mg L⁻¹; Ca^{2+} :187,3 mg L⁻¹ ve Mg^{2+} : 35,44 mg L⁻¹ olarak tayin edilmiştir. Gerçek atıksu ile gerçekleştirilen çalışmalarda RS2 boyarmaddesinin derişimi gerçek atıksu kullanılarak 100 mg L⁻¹ olarak hazırlanmıştır.

6.9. Zeta Potansiyeli, SEM-EDX ve FTIR Spektrum Analizleri

Çalışmalarda kullanılan her iki tip biyosorbent için yüzey yüklerinin belirlenmesine yönelik zeta potansiyeli ölçümlerinde RS2 boyarmaddesinin ve saf suyun pH değerleri 1,0-5,0 arasında değişen değerlere ayarlanmıştır. Zeta potansiyeli ölçümlerinde Malvern Zetasizer cihazı kullanılmıştır. Biyosorbentlerin biyosorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR spektrumları, Perkin-Elmer Spectrum 100 spektrofotometresinde 400–4000 cm⁻¹ aralığında alınmıştır. Yine biyosorbentlerin biyosorpsiyon öncesi ve sonrası yüzey görüntüleri taramalı elektron mikroskobu (JEOL 560 LV SEM) ile kaydedilerek biyosorpsiyon sürecinde meydana gelen değişimler

incelenmiştir. Her iki tip biyosorbente ait EDX analizleriyle doğal biyosorbent üzerinde gerçekleştirilen modifikasyon değerlendirilmiştir.

BÖLÜM 7

DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

7.1. YCM ile RS2 Biyosorpsiyonuna ait Optimum pH ve Biyosorbent Miktarının Belirlenmesine Yönelik Çalışmalar

Box-Behnken dizaynına göre yapılan istatistiksel deney çalışmalarında Çizelge 7.1’de verilen değişkenler kullanılmıştır. Değişkenlerin alt ve üst sınırları Çizelge 7.1’de verilmiştir. Deney sonuçlarının değerlendirilmesi sonucu elde edilen varyans analiz değerleri (ANOVA) Çizelge 7.2 (MagLS) ve Çizelge 7.3 (LS)’de verilmektedir. Yüzey cevap metodu kullanılarak yapılan deneyler sonucu MagLS ve LS’ye ait istatistiksel deney denklemleri ANOVA tablolarındaki katsayılar kullanılarak çıkartılmış ve sırasıyla eşitlik 7.1 ve eşitlik 7.2’de verilmiştir. Elde edilen denklemler ile istatistiksel olarak elde edilmesi gereken % biyosorpsiyon verimleri hesaplanmıştır. Yapılan deneylerle elde edilen % biyosorpsiyon verimleri ve denklemlerden hesaplanan % biyosorpsiyon verimleri ile deneyde kullanılan değişkenlerin matrisleri Çizelge 7.4 (MagLS için) ve Çizelge 7.5 (LS için)’de verilmektedir.

Çizelge 7.1. Box-Behnken deney tasarımına göre RS2 biyosorpsiyonunda kullanılan değişkenlerin değerleri ve sınırları

Değişkenler	Sembol	Değişken sınırları			∇x_i
		Alt sınır (-1)	Ortalama (0)	Üst sınır (+1)	
pH	x_1	2	5	8	3
Biosorbent miktarı(g)	x_2	0.025	0.113	0.2	0,087
Süre (dk)	x_3	5	47.5	90	42.5
Derişim (mg/L)	x_4	50	400	750	350

Çizelge 7.2. MagLS ile RS2 biyosorpsiyonuna ait Varyans Analizi (ANOVA) tablosu

Değişkenlerin varyasyonları	Katsayı	Kareler Toplamı	df	Kareler Ortalaması	F Değeri	p-değeri Prob > F
Kesişme	1,83					
x ₁	-35,25	14910,05	1	14910,05	130,64	< 0,0001
x ₂	5,60	375,98	1	375,98	3,29	0,0910
x ₃	3,43	140,97	1	140,97	1,24	0,2851
x ₄	-1,98	47,08	1	47,08	0,41	0,5311
x ₁ x ₂	-18,17	1319,87	1	1319,87	11,56	0,0043
x ₁ x ₃	-10,63	451,56	1	451,56	3,96	0,0666
x ₁ x ₄	8,43	284,09	1	284,09	2,49	0,1369
x ₂ x ₃	-0,28	0,32	1	0,32	0,00	0,586
x ₂ x ₄	0,15	0,09	1	0,09	0,00	0,9780
x ₃ x ₄	-0,03	0,00	1	0,00	0,00	0,9949
x ₁ ²	34,95	7922,77	1	7922,77	69,42	< 0,0001
x ₂ ²	-1,85	22,11	1	22,11	0,19	0,6666
x ₃ ²	0,78	3,94	1	3,94	0,03	0,8553
x ₄ ²	0,66	2,86	1	2,86	0,03	0,8765
Model		26184,83	14	1870,35	16,39	< 0,0001
Hata		1597,79	14	114,13		
R ² = 0,942						
Adj R ² = 0,885						

Çizelge 7.3. LS ile RS2 biyosorpsiyonuna ait Varyans Analizi (ANOVA) tablosu

Değişkenlerin varyasyonları	Katsayı	Kareler Toplamı	df	Kareler Ortalaması	F Değeri	p-değeri Prob > F
Kesişme	0,00					
X ₁	-29,66	10553,03	1	10553,03	143,10	< 0,0001
X ₂	5,19	323,80	1	323,80	4,39	0,0548
X ₃	2,50	74,78	1	74,78	1,01	0,3310
X ₄	-0,42	2,08	1	2,08	0,03	0,8692
X ₁ X ₂	-15,42	951,57	1	951,57	12,90	0,0029
X ₁ X ₃	-7,49	224,33	1	224,33	3,04	0,1030
X ₁ X ₄	1,82	13,21	1	13,21	0,18	0,6785
X ₂ X ₃	0,00	0,00	1	0,00	0,00	1,0000
X ₂ X ₄	0,16	0,10	1	0,10	0,00	0,9708
X ₃ X ₄	0,00	0,00	1	0,00	0,00	1,0000
X ₁ ²	29,56	5667,85	1	5667,85	76,86	< 0,0001
X ₂ ²	-0,76	3,73	1	3,73	0,05	0,8254
X ₃ ²	2,41	37,73	1	37,73	0,51	0,4862
X ₄ ²	-1,37	12,15	1	12,15	0,16	0,6909
Model		18339,35	14	1309,95	17,76	< 0,0001
Hata		1032,43	14	73,75		
$R^2 = 0,947$						
$Adj R^2 = 0,893$						

MagLS ile RS2 biyosorpsiyonuna ait istatistiksel tasarım denklemi:

$$y = 1,83 - 35,25x_1 + 5,60x_2 + 3,43x_3 - 1,98x_4 - 18,16x_1x_2 - 10,62x_1x_3 + 8,43x_1x_4 - 0,28x_2x_3 + 0,15x_2x_4 - 0,035x_3x_4 + 34,95x_1^2 - 1,85x_2^2 + 0,78x_3^2 + 0,66x_4^2 \quad (7.1)$$

LS ile RS2 biyosorpsiyonuna ait istatistiksel tasarım denklemi:

$$y = -29,66x_1 + 5,19x_2 + 2,50x_3 - 0,42x_4 - 15,42x_1x_2 - 7,49x_1x_3 + 1,82x_1x_4 + 0,16x_2x_4 + 29,56x_1^2 - 0,76x_2^2 + 2,41x_3^2 - 1,37x_4^2 \quad (7.2)$$

Eşitlik 7.1 ve 7.2'de yer alan y değerleri % biyosorpsiyon verimini temsil etmektedir.

Çizelge 7.2 ve 7.3'de yer alan Prob > F değerinin 0,05'den küçük olması verilen değişkenin % biyosorpsiyon verimi üzerinde anlamlı olduğunu yani değişkenin değerinde yapılan herhangi bir değişimin % biyosorpsiyon verimini etkileyeceğinin bir ifadesidir. Bu durumda MagLS (Çizelge 7.2) ve LS'ye (Çizelge 7.3) ait ANOVA değerleri incelendiğinde RS2 boyarmaddesinin biyosorpsiyonun pH değerine önemli ölçüde bağlı olduğu görülmektedir.

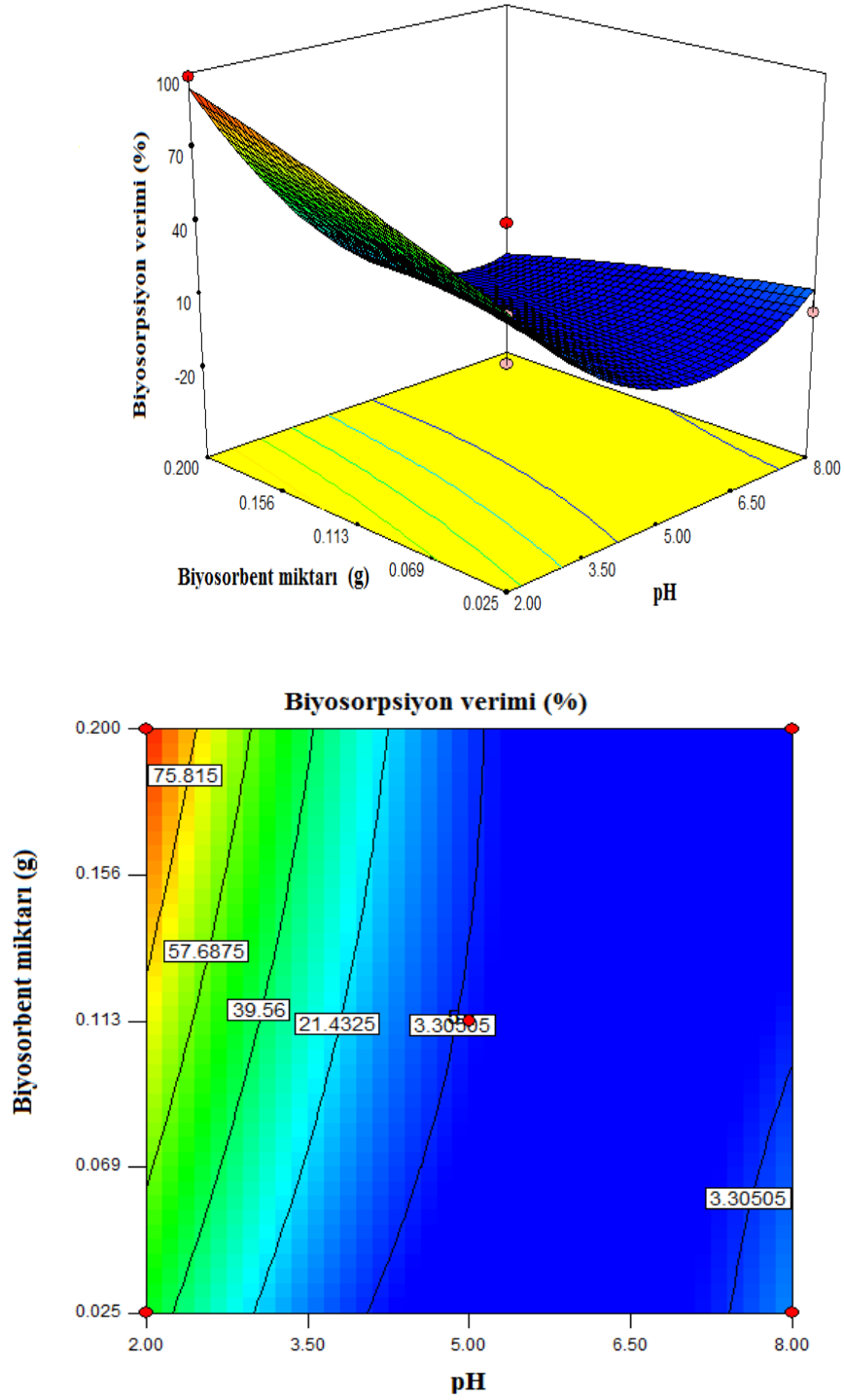
Çizelge 7.4. MagLS ile RS2 biyosorpsiyonu için Box-Behnken deney tasarımına göre değişkenlerin matrisleri, % biyosorpsiyon verimleri ve istatistiksel verileri

Deney	Değişkenlerin kodlanmış değerleri				Değişkenlerin asıl değerleri				Biyosorpsiyon verimi (%)		
	x ₁	x ₂	x ₃	x ₄	x ₁	x ₂	x ₃	x ₄	Deneyssel	Tahmin	Hata
1	1	0	1	0	8,00	0,113	90,00	400	1,75	-4,88	6,63
2	0	0	0	0	5,00	0,113	47,50	400	1,74	1,83	-0,09
3	0	0	0	0	5,00	0,113	47,50	400	1,63	1,83	-0,2
4	1	0	0	1	8,00	0,113	47,50	750	0	8,64	-8,64
5	0	1	1	0	5,00	0,200	90,00	400	1,14	9,51	-8,37
6	-1	0	0	1	2,00	0,113	47,50	750	60,89	62,28	-1,39
7	0	-1	0	1	5,00	0,025	47,50	750	2,92	-7,09	10,01
8	0	-1	-1	0	5,00	0,025	5,00	400	2,68	-8,55	11,23
9	0	1	0	-1	5,00	0,200	47,50	50	0	8,07	-8,07
10	0	0	1	1	5,00	0,113	90,00	750	1,68	4,685	-3,005
11	0	0	0	0	5,00	0,113	47,50	400	1,36	1,83	-0,47
12	1	0	0	-1	8,00	0,113	47,50	50	0	-4,26	4,26
13	-1	-1	0	0	2,00	0,025	47,50	400	27,37	46,42	-19,05
14	-1	0	0	-1	2,00	0,113	47,50	50	94,6	83,1	11,5
15	0	-1	1	0	5,00	0,025	90,00	400	3,36	-1,13	4,49
16	1	1	0	0	8,00	0,200	47,50	400	1,37	-12,88	14,25
17	-1	0	1	0	2,00	0,113	90,00	400	95,81	86,86	8,95
18	0	1	0	1	5,00	0,200	47,50	750	3,52	4,41	-0,89
19	0	0	0	0	5,00	0,113	47,50	400	2,38	1,83	0,55
20	0	0	1	-1	5,00	0,113	90,00	50	0	8,715	-8,715
21	0	0	-1	-1	5,00	0,113	5,00	50	0	1,785	-17,85
22	0	0	0	0	5,00	0,113	47,50	400	2,03	1,83	0,2
23	0	0	-1	1	5,00	0,113	5,00	750	1,82	-2,105	3,925
24	-1	1	0	0	2,00	0,200	47,50	400	98,64	93,94	4,7
25	0	-1	0	-1	5,00	0,025	47,50	50	0	-2,83	2,83
26	1	-1	0	0	8,00	0,025	47,50	400	2,76	12,24	-9,48
27	-1	0	-1	0	2,00	0,113	5,00	400	54,04	58,76	-4,76
28	1	0	-1	0	8,00	0,113	5,00	400	2,48	9,5	-7,02
29	0	1	-1	0	5,00	0,200	5,00	400	1,59	3,21	-1,62

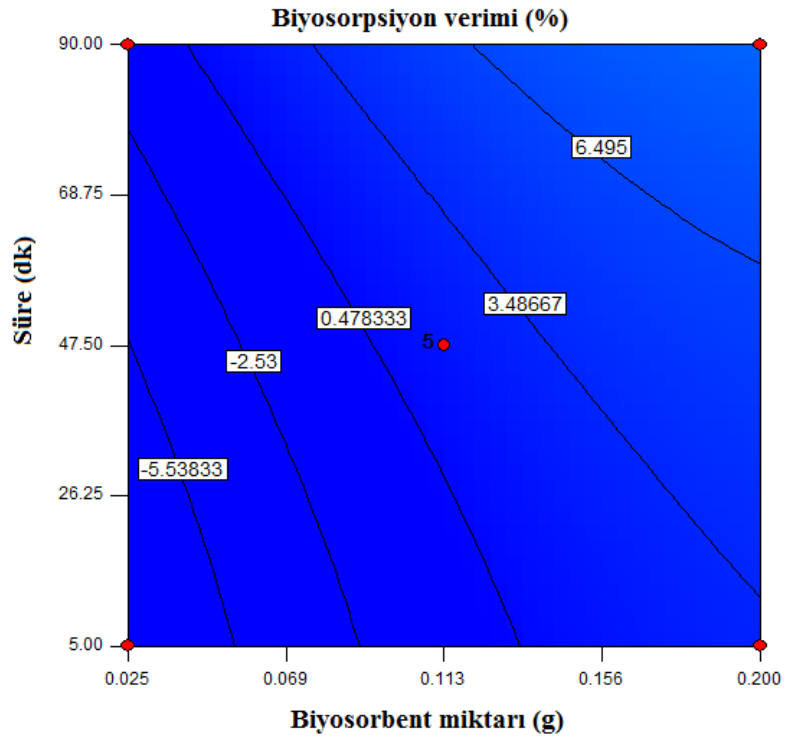
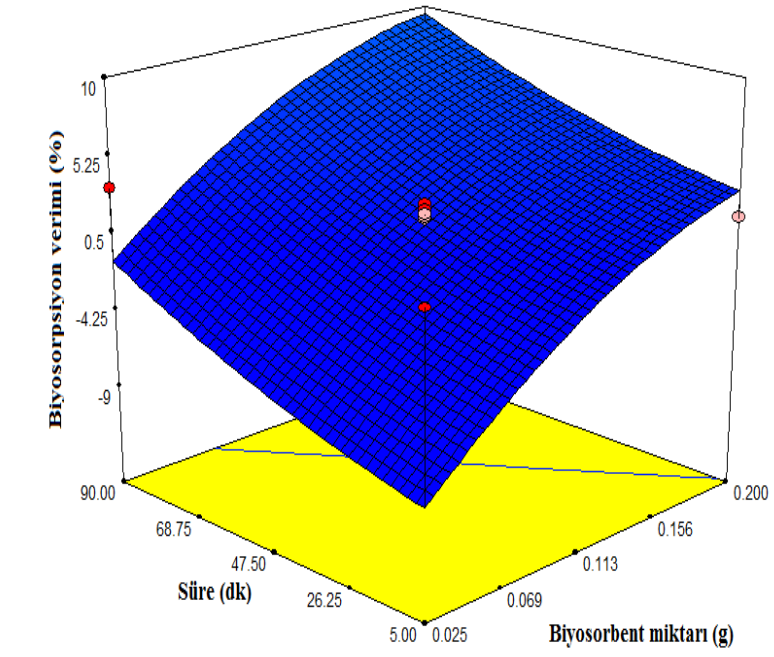
Çizelge 7.5. LS ile RS2 biyosorpsiyonu için Box-Behnken deney tasarımına göre değişkenlerin matrisleri, % biyosorpsiyon verimleri ve istatistiksel verileri

Deney	Değişkenlerin kodlanmış değerleri				Değişkenlerin asıl değerleri				Biyosorpsiyon verimi (%)		
	x ₁	x ₂	x ₃	x ₄	x ₁	x ₂	x ₃	x ₄	Deneysel	Tahmin	Hata
1	1	0	1	0	8,00	0,113	90,00	400	0	-2,68	2,68
2	0	0	0	0	5,00	0,113	47,50	400	0	0	0
3	0	0	0	0	5,00	0,113	47,50	400	0	0	0
4	1	0	0	1	8,00	0,113	47,50	750	0	-0,07	0,07
5	0	1	1	0	5,00	0,200	90,00	400	0	9,34	-9,34
6	-1	0	0	1	2,00	0,113	47,50	750	49,44	55,61	-6,17
7	0	-1	0	1	5,00	0,025	47,50	750	0,82	-7,9	8,72
8	0	-1	-1	0	5,00	0,025	5,00	400	0	-6,04	6,04
9	0	1	0	-1	5,00	0,200	47,50	50	0	3,32	-3,32
10	0	0	1	1	5,00	0,113	90,00	750	0	3,12	-3,12
11	0	0	0	0	5,00	0,113	47,50	400	0	0	0
12	1	0	0	-1	8,00	0,113	47,50	50	0	-2,87	2,87
13	-1	-1	0	0	2,00	0,025	47,50	400	24,67	37,85	-13,18
14	-1	0	0	-1	2,00	0,113	47,50	50	56,71	60,09	-3,38
15	0	-1	1	0	5,00	0,025	90,00	400	0	-1,04	1,04
16	1	1	0	0	8,00	0,200	47,50	400	0	-11,09	11,09
17	-1	0	1	0	2,00	0,113	90,00	400	84,315	71,62	12,695
18	0	1	0	1	5,00	0,200	47,50	750	16,803	2,8	14,003
19	0	0	0	0	5,00	0,113	47,50	400	0	0	0
20	0	0	1	-1	5,00	0,113	90,00	50	0	3,96	-3,96
21	0	0	-1	-1	5,00	0,113	5,00	50	0	-1,04	1,04
22	0	0	0	0	5,00	0,113	47,50	400	0	0	0
23	0	0	-1	1	5,00	0,113	5,00	750	0	-1,88	1,88
24	-1	1	0	0	2,00	0,200	47,50	400	86,365	79,07	7,925
25	0	-1	0	-1	5,00	0,025	47,50	50	0	-6,74	6,74
26	1	-1	0	0	8,00	0,025	47,50	400	0	9,37	-9,37
27	-1	0	-1	0	2,00	0,113	5,00	400	54,36	51,64	2,72
28	1	0	-1	0	8,00	0,113	5,00	400	0	7,3	-7,3
29	0	1	-1	0	5,00	0,200	5,00	400	0	4,34	-4,34

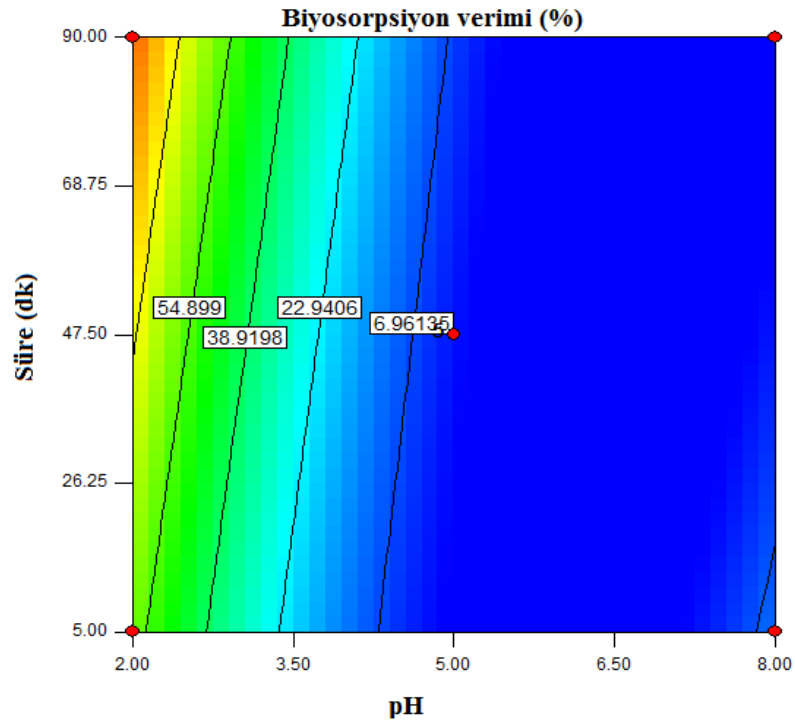
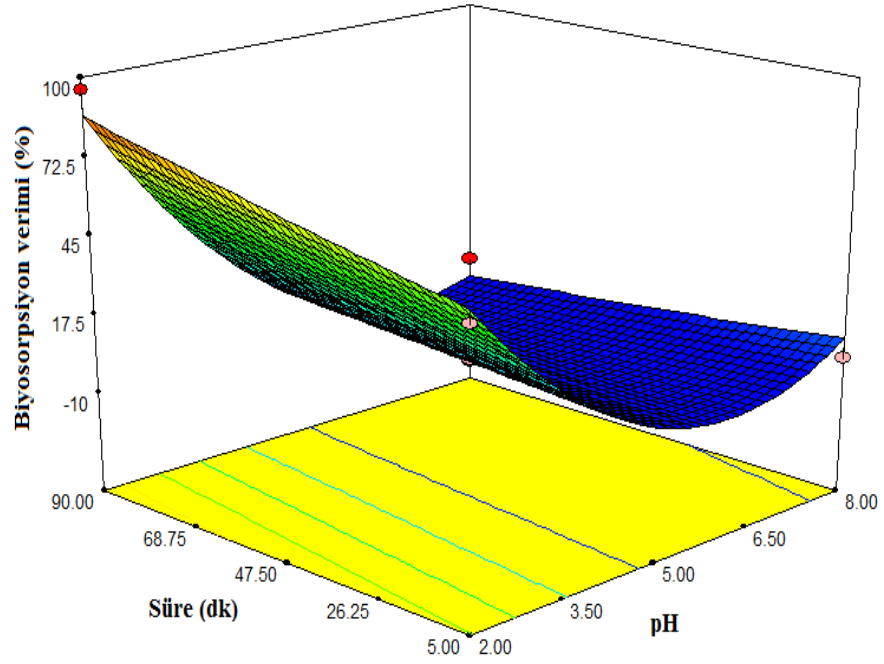
RS2 boyarmaddesi biyosorpsiyonuyla ilgili Çizelge 7.4'deki MagLS ve Çizelge 7.5'deki LS'ye ait istatistiksel ve deneysel olarak elde edilen % biyosorpsiyon verimleri karşılaştırıldığında aralarında önemli bir fark görülmemektedir. Buradan uygulanan tasarımın yapılan çalışma ile uyumlu olduğu sonucu çıkartılmıştır. Şekil 7.1, 7.2, 7.3, 7.4, 7.5 ve 7.6'da MagLS ile RS2 biyosorpsiyonuna ait % biyosorpsiyon veriminin verilen pH (x1), biyosorbent miktarı (x2), süre (x3) ve derişim (x4) değişkenlerinin ikili kombinasyonlarıyla nasıl değiştiği üç boyutlu grafikler ile gösterilmektedir. Aynı kombinasyonlar LS biyosorbentiyle RS2 boyarmaddesi biyosorpsiyonu için Şekil, 7.7, 7.8, 7.9, 7.10, 7.11 ve 7.12'de verilmektedir.



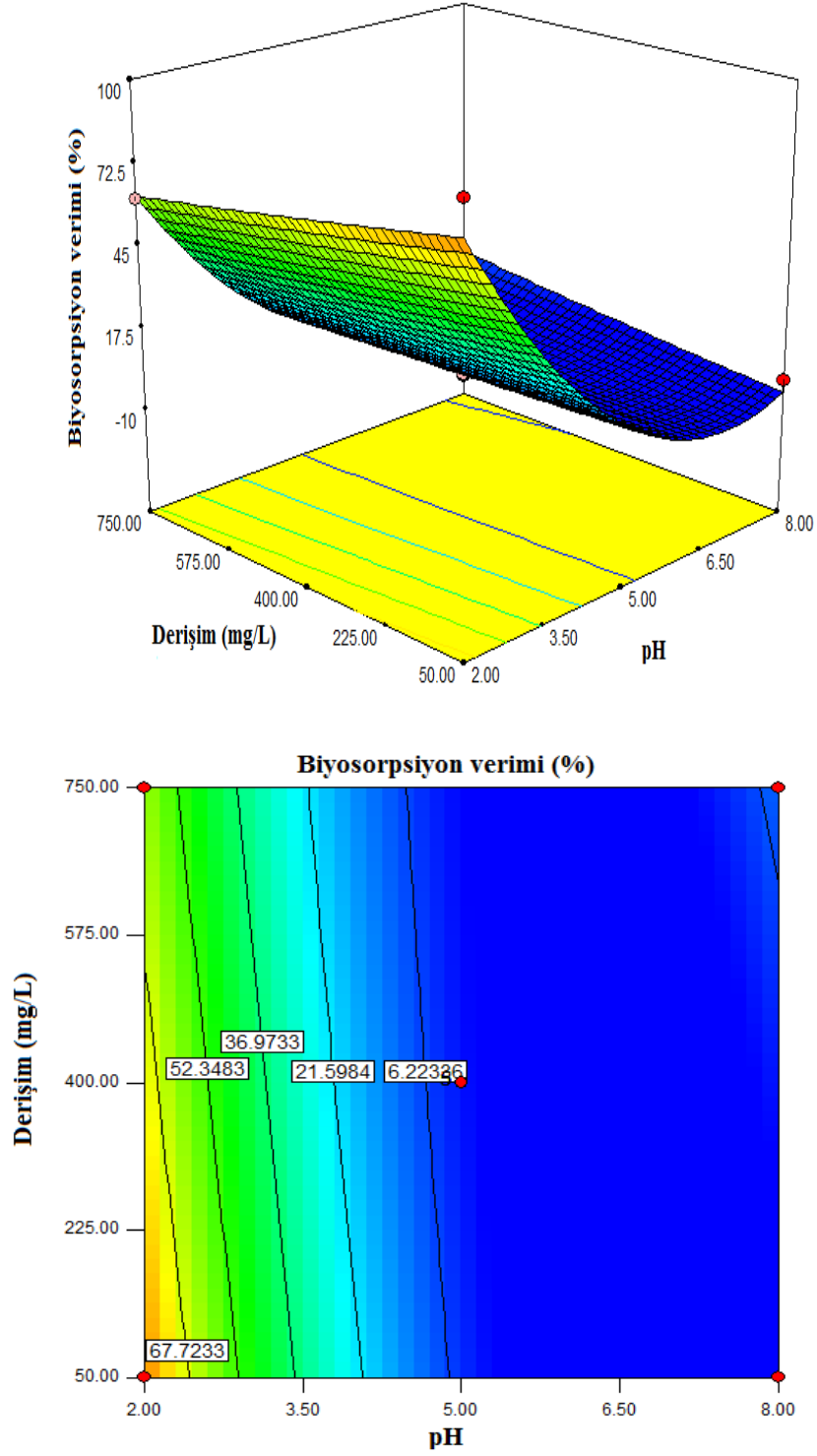
Şekil 7.1. MagLS ile RS2 biyosorpsiyonu için pH ve biyosorbent miktarına bağlı biyosorpsiyon verimi (%)



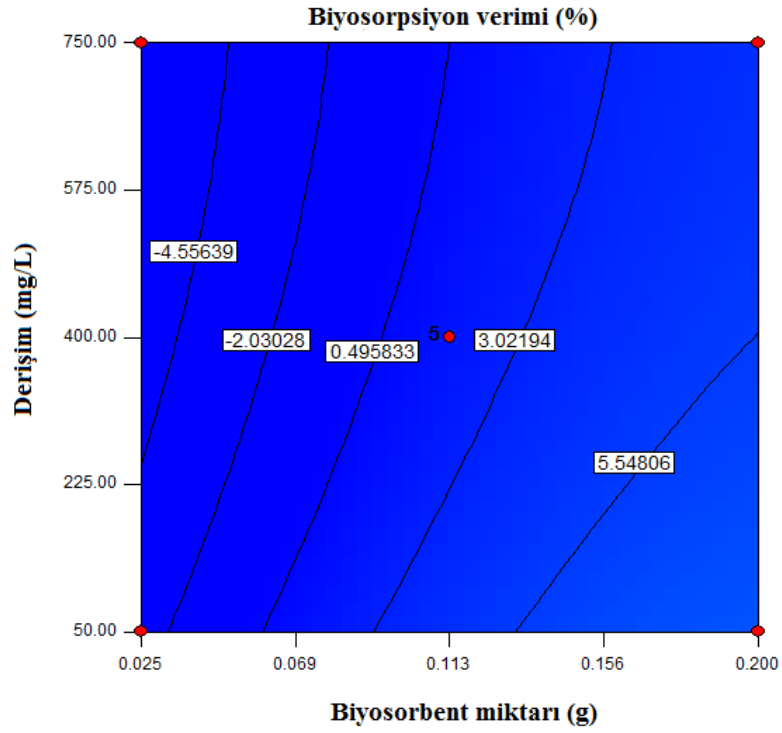
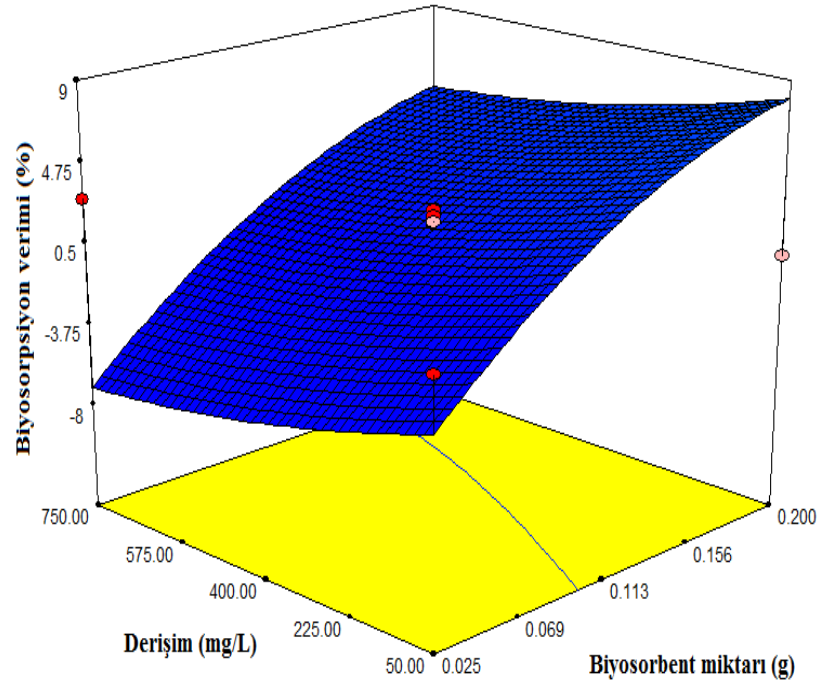
Şekil 7.2. MagLS ile RS2 biyosorpsiyonu için süre ve biyosorbent miktarına bağlı biyosorpsiyon verimi (%)



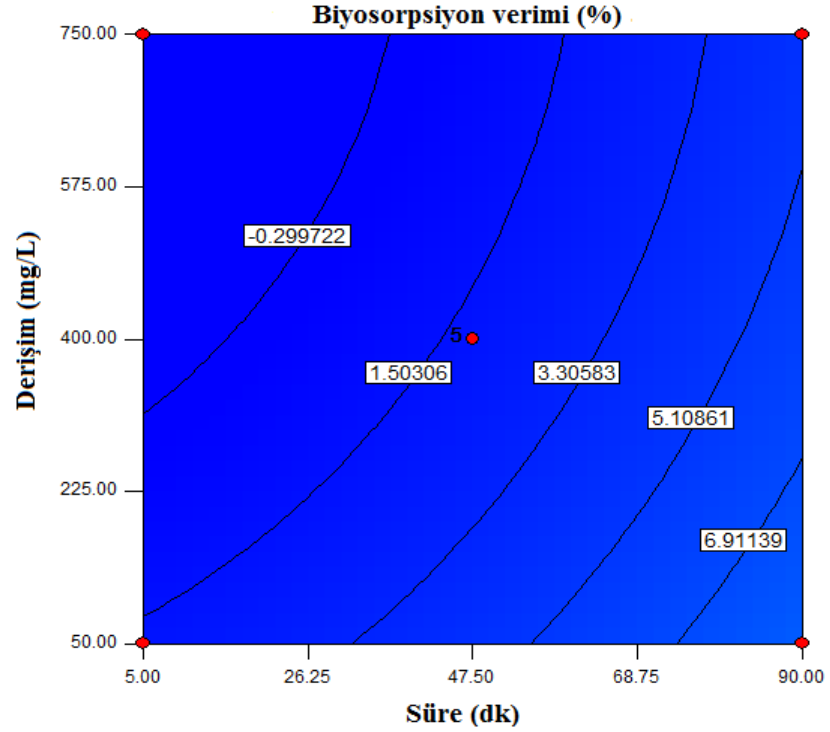
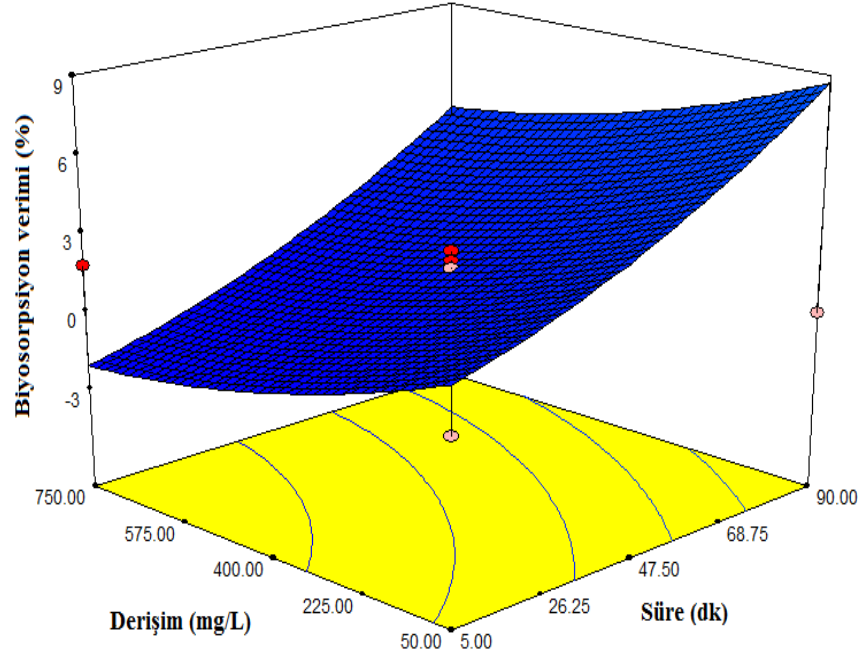
Şekil 7.3. MagLS ile RS2 biyosorpsiyonu için süre ve pH'a bağlı biyosorpsiyon verimi (%)



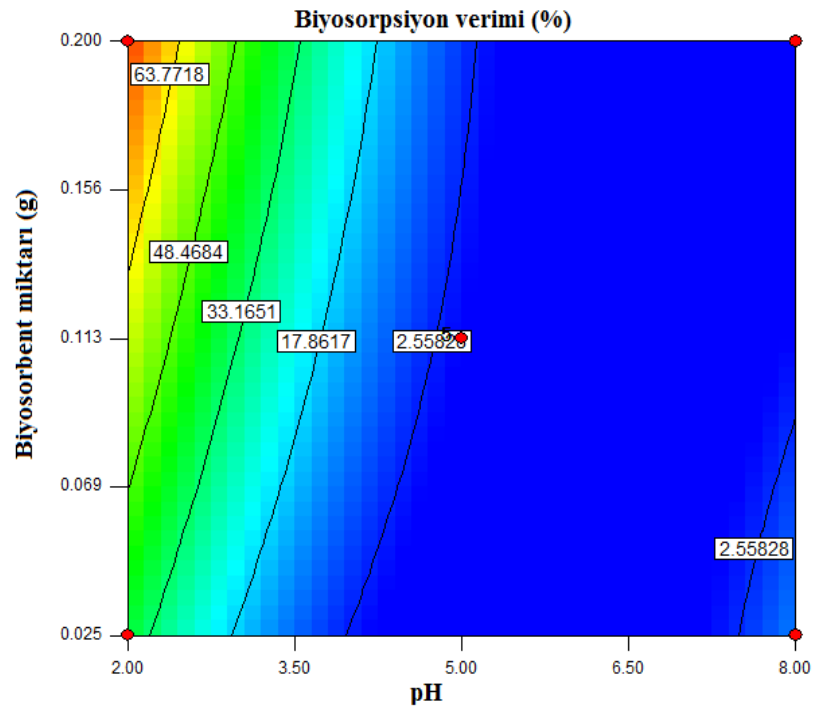
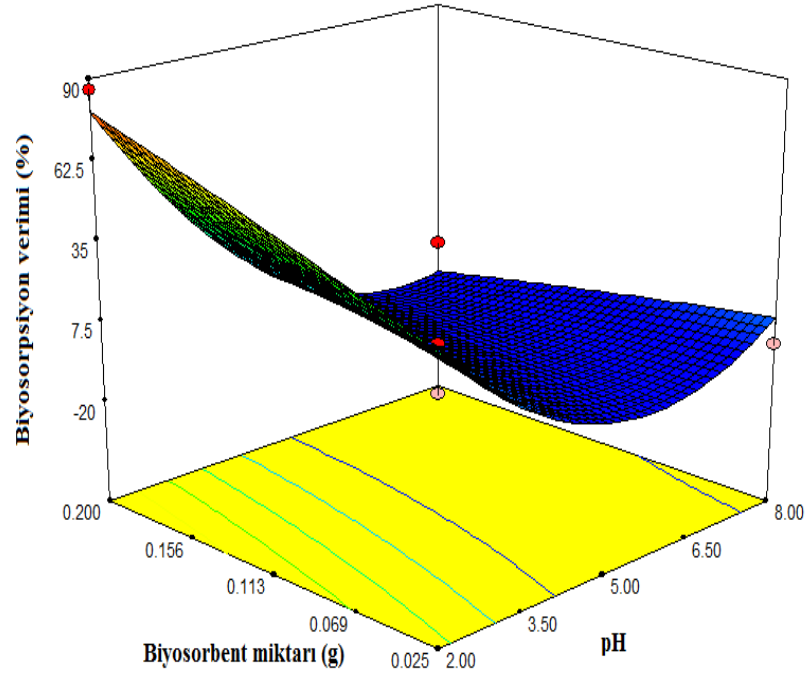
Şekil 7.4. MagLS ile RS2 biyosorpsiyonu için derişim ve pH'a bağı biyosorpsiyon verimi (%)



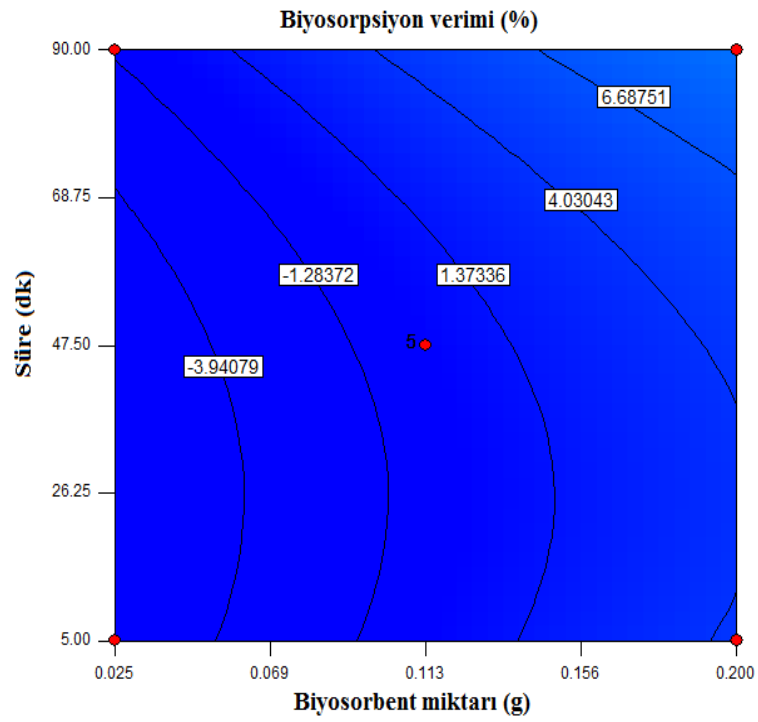
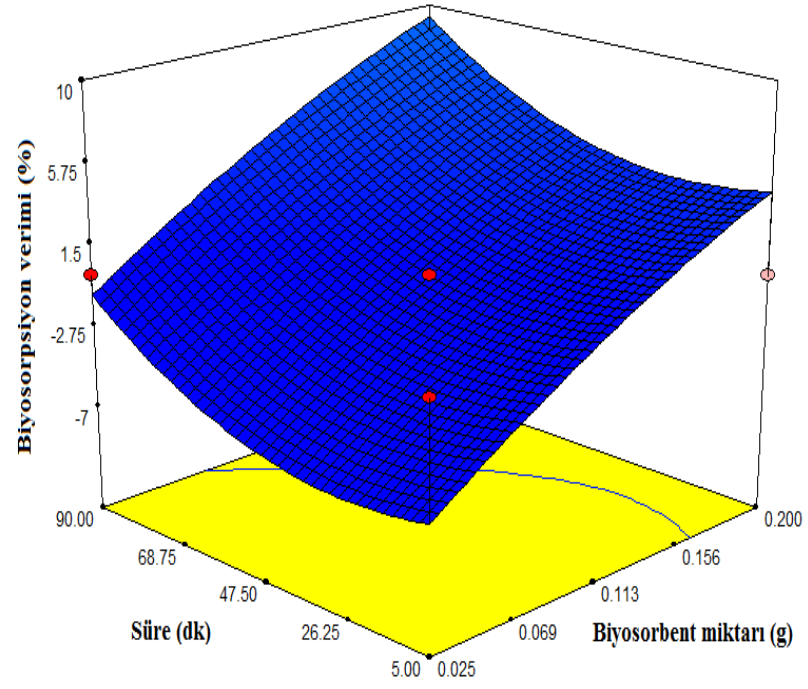
Şekil 7.5. MagLS ile RS2 biyosorpsiyonu için derişim ve biyosorbent miktarına bağı biyosorpsiyon verimi (%)



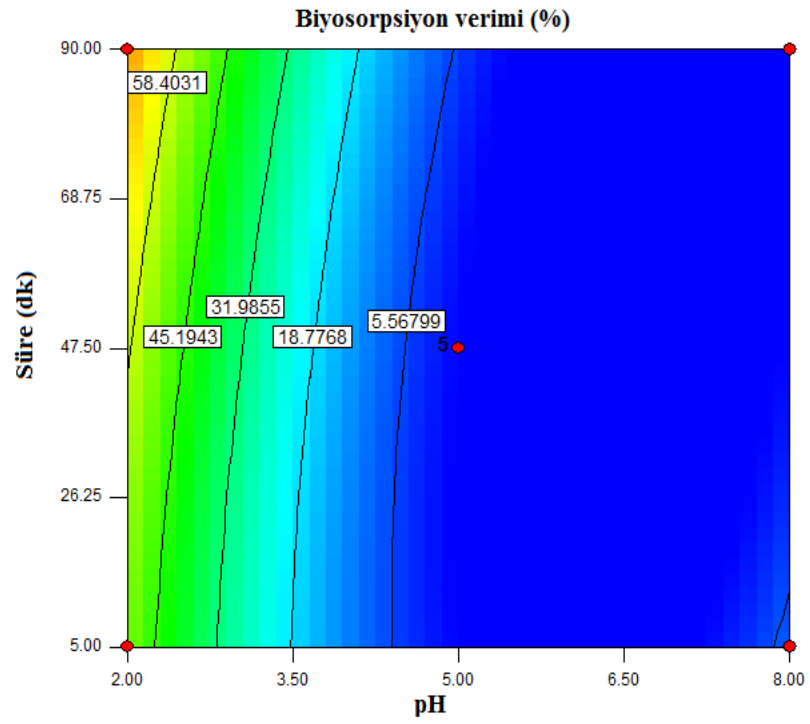
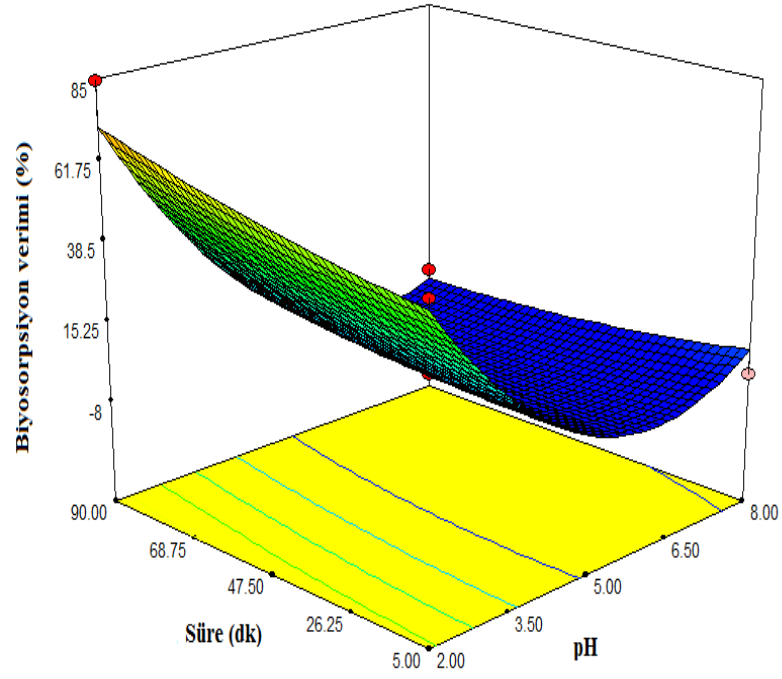
Şekil 7.6. MagLS ile RS2 biyosorpsiyonu için derişim ve süreye bağlı biyosorpsiyon verimi (%)



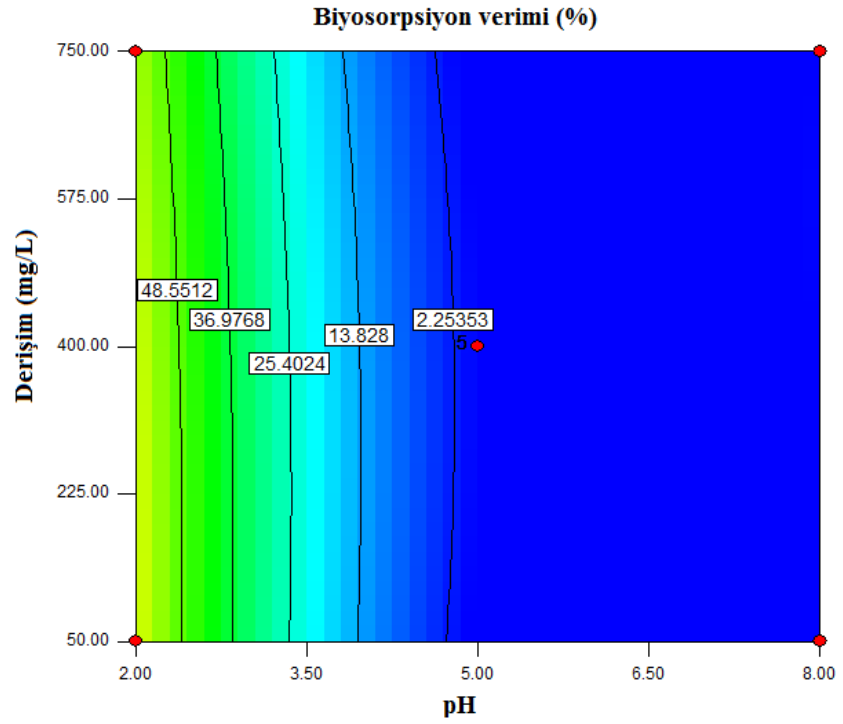
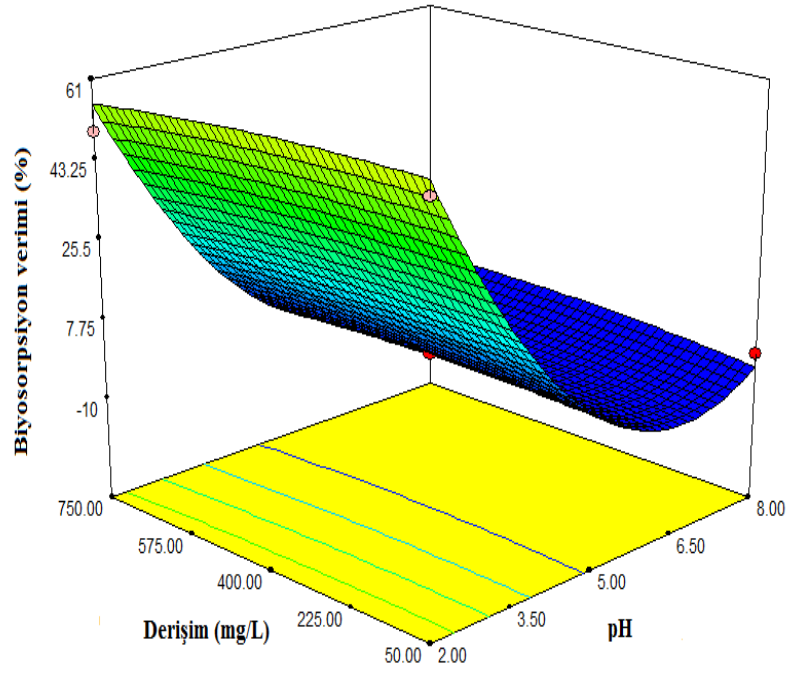
Şekil 7.7. LS ile RS2 biyosorpsiyonu için pH ve biyosorbent miktarına bağlı biyosorpsiyon verimi (%)



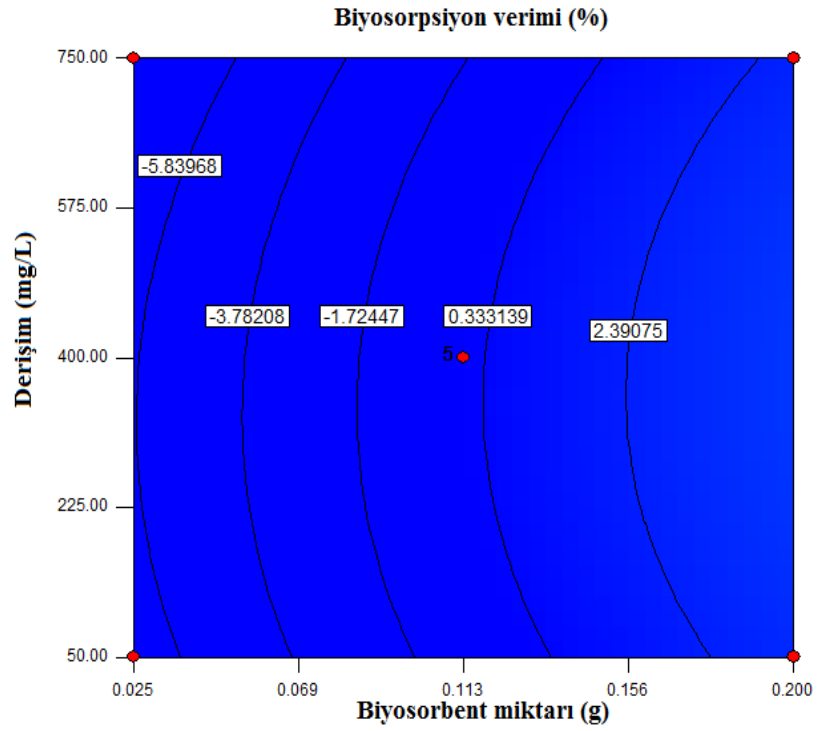
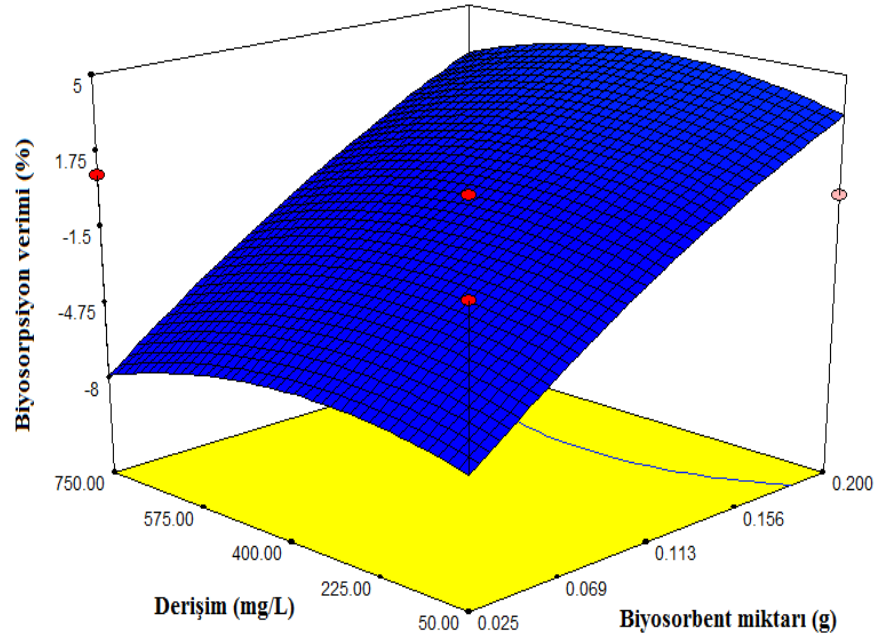
Şekil 7.8. LS ile RS2 biyosorpsiyonu için süre ve biyosorbent miktarına bağlı biyosorpsiyon verimi (%)



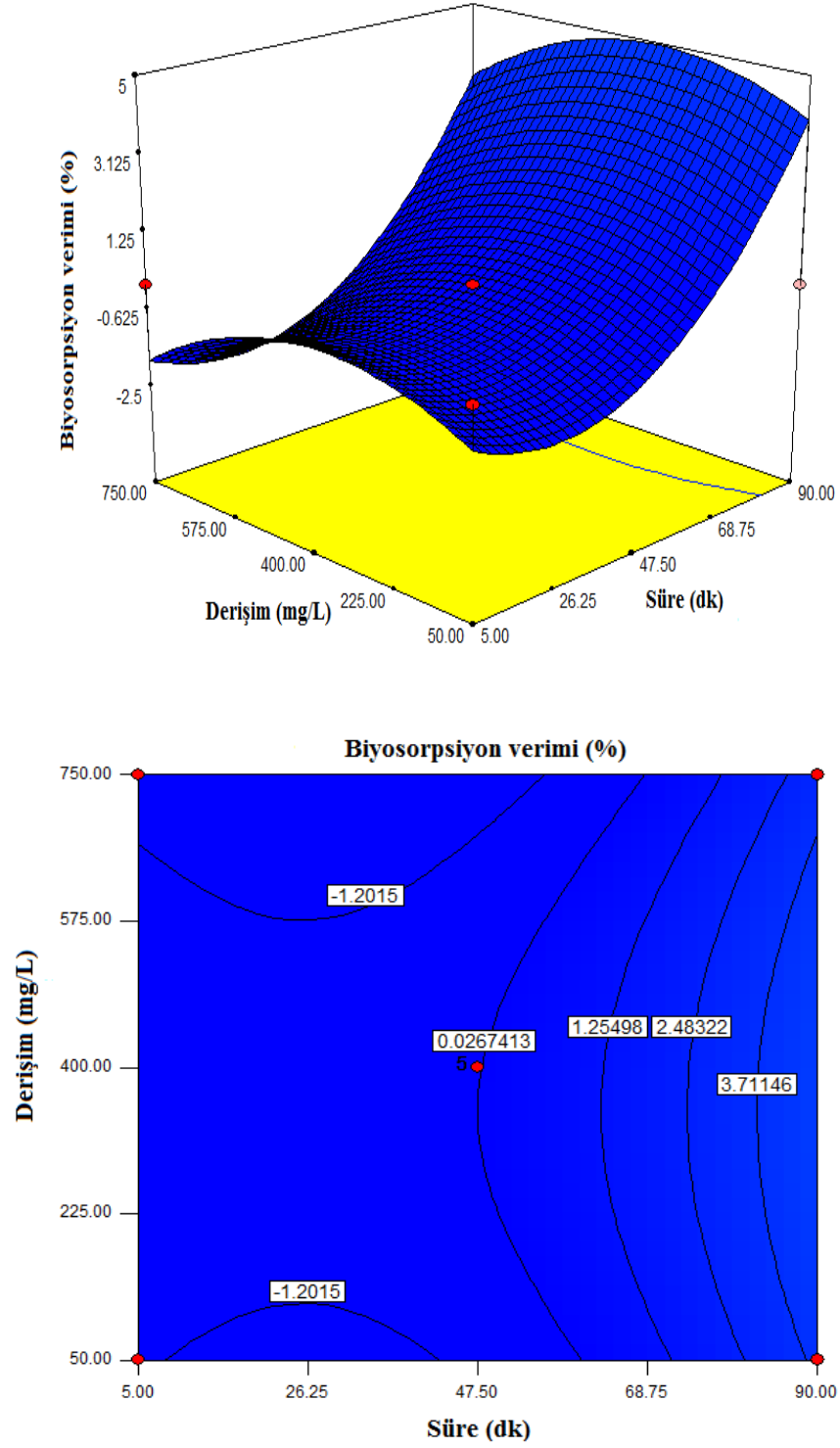
Şekil 7.9. LS ile RS2 biyosorpsiyonu için süre ve pH değerine bağlı biyosorpsiyon verimi (%)



Şekil 7.10. LS ile RS2 biyosorpsiyonu için derişim ve pH değerine bağlı biyosorpsiyon verimi (%)



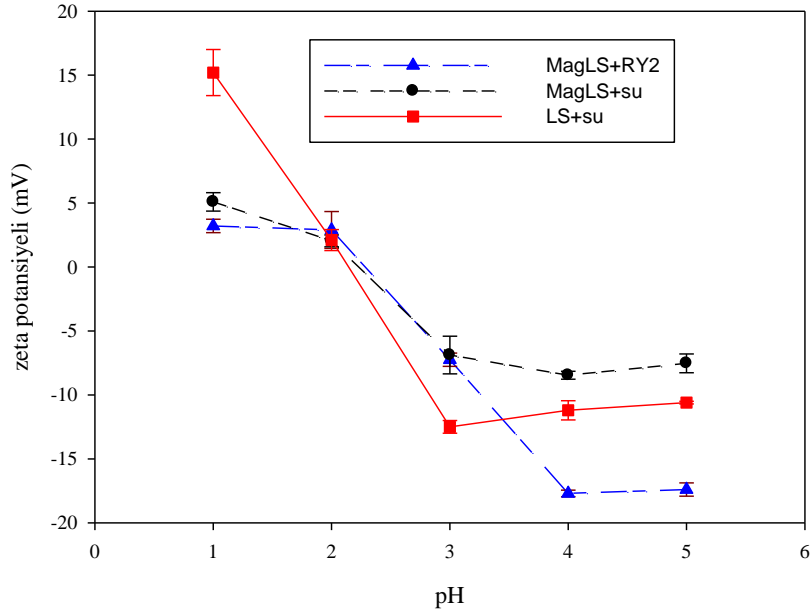
Şekil 7.11. LS ile RS2 biyosorpsiyonu için derişim ve biyosorbent miktarına bağı biyosorpsiyon verimi (%)



Şekil 7.12. LS ile RS2 biyosorpsiyonu için derişim ve süreye bağı biyosorpsiyon verimi (%)

Şekil 7.1 ve 7.7 incelendiğinde artan biyokütle miktarına karşılık azalan pH değeriyle % biyosorpsiyon veriminde artma gözlenmektedir. Şekil 7.2 ve 7.8'deki sürenin ve biyosorbent miktarının ikili kombinasyonunun değişimi % biyosorpsiyon verimini önemli ölçüde etkilememektedir. Şekil 7.3 ve 7.9'de görüldüğü gibi pH değerindeki azalmayla beraber çalışılan sürenin artması % biyosorpsiyon verimini artırmıştır. Şekil 7.4 ve 7.10'a ait veriler incelendiğinde ise boyarmadde derişiminin ve pH değerinin artırılması biyosorpsiyon veriminde azalmaya neden olmaktadır. Biyosorbent miktarıyla birlikte boyarmadde derişiminde yapılan değişikliğin % biyosorpsiyon verimine etkisini gösteren Şekil 7.5 ve 7.11'deki veriler incelendiğinde biyosorbent miktarı ve boyarmaddenin derişiminde yapılan değişikliklerin % biyosorpsiyon verimi üzerinde etkili olmadığı görülmektedir. Aynı şekilde Şekil 7.6 ve 7.12'deki veriler incelendiğinde boyarmadde derişimi ve sürenin ikili kombinasyonlarıyla yapılan çalışmalarda bu iki değişkenin değerlerindeki değişim % biyosorpsiyon verimini etkilememektedir. Sonuç olarak MagLS ve LS ile RS2 biyosorsiyonun % biyosorpsiyon veriminin daha çok pH değerinin değişimine bağlı olduğu bulunmuştur. Bu sonuçlar ANOVA (Çizelge 7.2 ve 7.3) değerleriyle de desteklenmektedir. Anyonik karakterli boyarmadde molekülleri düşük pH değerinde MagLS ve LS biyokütlerinin protonlanmış bağlanma bölgelerine daha fazla bağlanma ilgisi duyduğundan pH değerinin artmasıyla beraber biyosorpsiyon veriminin azaldığı tespit edilmiştir. Artan pH değeriyle beraber çalışılan her iki biyokütlenin de fonksiyonel gruplarının deprotonizasyonu yüzünden boyarmadde moleküllerinin bağlanma ilgisi azalmaktadır. Bu durum Şekil 7.13.'de verilen her iki biyosorbente ait zeta potansiyeli değerleri ile de doğrulanmaktadır. Artan pH değerleriyle beraber biyosorbentlerin yüzey yükleri negatif değer almaktadır. MagLS ve LS biyokütlerine ait bu yüzey yükü sonuçları incelendiğinde MagLS için suda ve boyarmadde de alınan zeta potansiyel değerlerine göre izoelektronik noktası pH 2,25 civarında iken LS için bu değer pH 2,15 civarındadır. Ayrıca YCM ile yapılan çalışmalarda bu durumu desteklemektedir. YCM kullanılarak yapılan deney sonuçlarının istatistiksel olarak değerlendirilmesi sonucu her iki biyosorbent için çalışmada kullanılacak optimum pH değeri 2,0 bulunurken MagLS için optimum biyosorbent miktarı $1,488 \text{ g L}^{-1}$ ve LS için ise $2,012 \text{ g L}^{-1}$ olarak tespit edilmiştir. MagLS' nin çözeltiden ayrılma kolaylığının

yanında, LS' ye oranla daha az miktarda kullanılması proses ekonomisine olumlu yönde katkı sağlamaktadır.

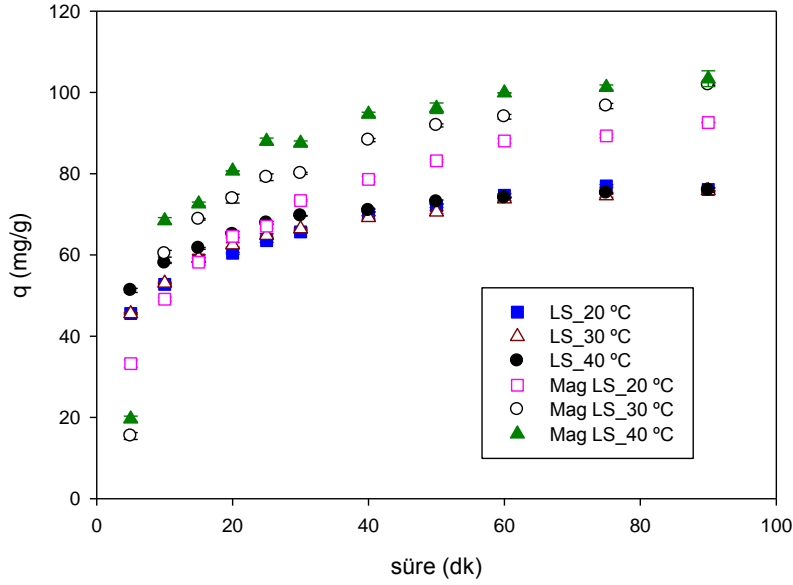


Şekil 7.13. MagLS ve LS'ye ait farklı pH değerlerindeki zeta potansiyeli değerleri

7.2. Biyosorpsiyona Denge Süresi ve Sıcaklığın Etkisi

RS2 boyarmaddesinin giderimine ilişkin LS ve MagLS optimum koşullarda ve farklı sıcaklıklardaki (20, 30, 40 °C) biyosorpsiyon kapasitelerinin süreyle değişimleri Şekil 7.14.'de verilmiştir.

Şekil 7.14 incelendiğinde LS'nin artan sıcaklıkla birlikte biyosorpsiyon kapasitesinde önemli bir değişiklik olmadığı halde MagLS'nin sıcaklık artışıyla beraber biyosorpsiyon kapasitesinin arttığı görülmektedir. LS için her üç sıcaklıktaki denge süresi 60 dk iken, MagLS için denge süresi 20 ve 30 °C'de 60 dk, 40 °C'de ise 50 dk olarak tespit edilmiştir. Denge süresine ulaşıldığında her iki biyosorbentin de biyosorpsiyon kapasiteleri sabitlenmiştir. Sıcaklığın artışıyla beraber MagLS'nin biyosorpsiyon kapasitesinin artması, bu biyosorbentin kullanıldığı biyosorpsiyon sürecinin endotermik olduğunun bir göstergesidir.



Şekil 7.14. LS ve MagLS ile RS2 biyosorpsiyonuna sürenin etkisi

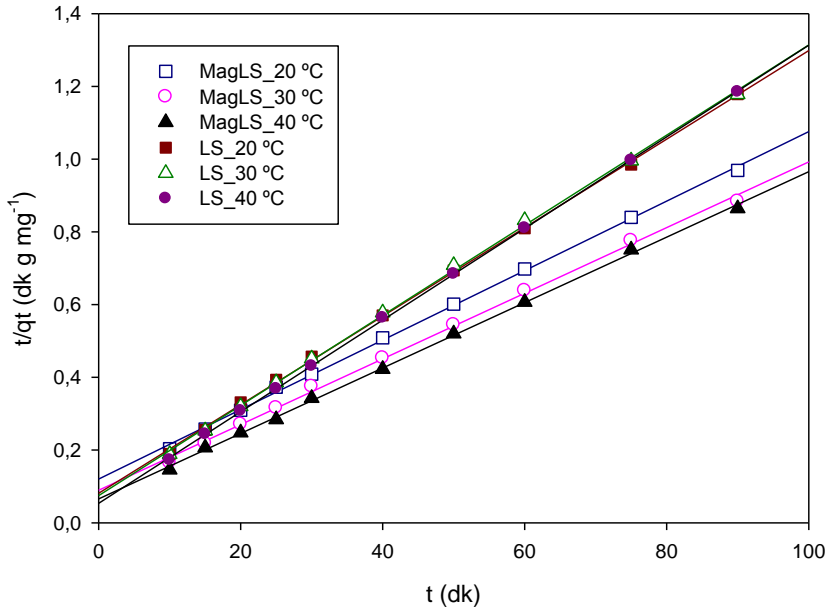
7.3. Biyosorpsiyon Kinetik Değerlendirilmesi

MagLS ve LS ile RS2 boyarmaddesinin giderimine yönelik biyosorpsiyonun kinetik mekanizması değerlendirilirken Lagergren yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden kinetik modelleri ve tanecik içi difüzyon modeli göz önüne alınmıştır. Biyosorpsiyona ait kinetik modeller ile ilgili parametreler ve R^2 değerleri Çizelge 7.6'da verilmiştir.

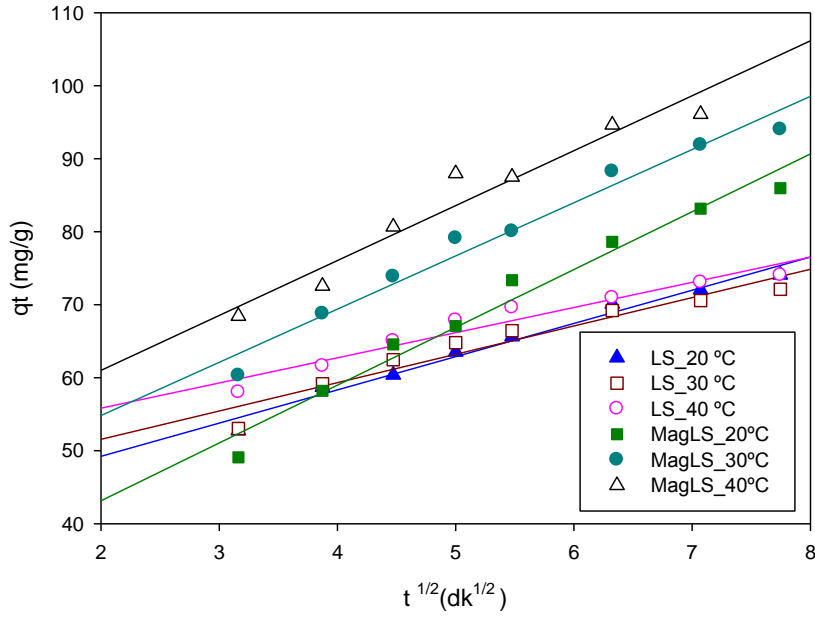
Çizelge 7.6. MagLS ve LS ile RS2 boyarmaddesinin biyosorpsiyonuna ait kinetik parametreler

	T (°C)	Yalancı birinci derece kinetik modeli			Yalancı ikinci derece kinetik modeli			Tanecek içi difüzyon modeli		
		k_1 (dk ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	R_1^2	k_2 (g mg ⁻¹ dk ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	R_2^2	k_p (mg g ⁻¹ dk ^{-1/2})	C (mg g ⁻¹)	R_p^2
MagLS	20	$5,26 \times 10^{-2}$	56,43	0,923	$7,60 \times 10^{-4}$	104,71	0,999	7,92	27,32	0,973
	30	$5,14 \times 10^{-2}$	48,91	0,911	$9,16 \times 10^{-4}$	110,77	0,999	7,29	40,25	0,972
	40	$4,75 \times 10^{-2}$	28,79	0,789	$1,23 \times 10^{-3}$	111,14	0,999	7,52	45,95	0,941
LS	20	$4,40 \times 10^{-2}$	27,94	0,914	$1,83 \times 10^{-3}$	82,10	0,999	4,55	40,12	0,978
	30	$4,31 \times 10^{-2}$	19,49	0,891	$2,04 \times 10^{-3}$	80,71	0,999	3,88	43,79	0,930
	40	$3,88 \times 10^{-2}$	16,44	0,844	$2,96 \times 10^{-3}$	79,43	0,999	3,44	48,95	0,941

Çizelge 7.6'da yer alan R^2 değerleri incelendiğinde MagLS ve LS biyosorbentleri ile RS2 biyosorpsiyonunun çalışılan sıcaklıkların tümünde yalancı ikinci derece kinetik modeline uyum sağladığı görülmektedir. Her iki biyosorbente ait yalancı ikinci derece kinetik modeli Şekil 7.15'de verilmiştir. Sıcaklığın artmasıyla birlikte MagLS biyosorbentine ait yalancı ikinci derece kinetik modeline ait biyosorpsiyon hız sabit değerlerinin artması, MagLS biyokütlesiyle RS2 biyosorpsiyonunun yüksek sıcaklıkta daha hızlı gerçekleştiğinin bir göstergesidir. Biyosorbentler için tanecik içi difüzyon modelinden (Şekil 7.16) elde edilen R^2 değerleri incelendiğinde biyosorpsiyon denge sürelerine kadar olan süreçte bu modelin, çalışılan sıcaklıklarda her iki biyosorbent için de uyumlu olduğu söylenebilir.



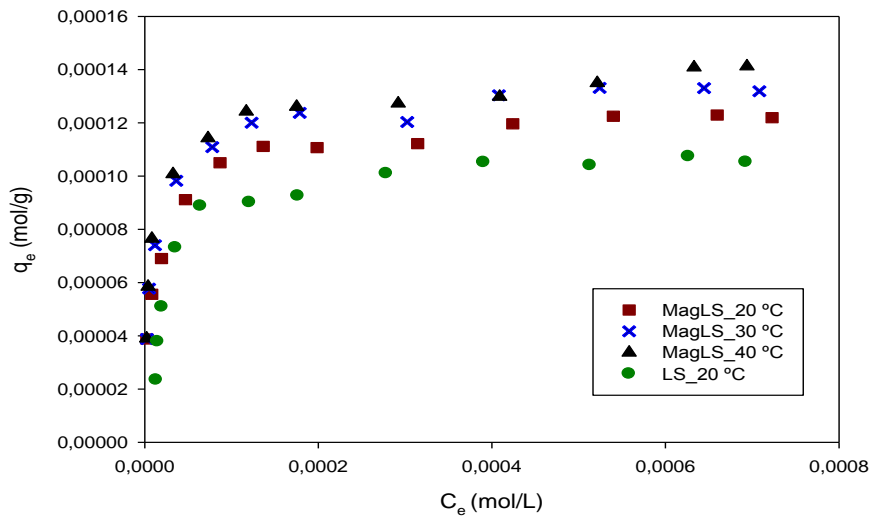
Şekil 7.15. MagLS ve LS ile RS2 biyosorpsiyonunun farklı sıcaklıklardaki yalancı ikinci dereceden kinetik grafiği



Şekil 7.16. MagLS ve LS ile RS2 biyosorpsiyonuna ait tanecik içi difüzyon grafiği

7.4. Biyosorpsiyon İzotermalarının Değerlendirilmesi

MagLS ve LS ile farklı sıcaklıklarda (20, 30, 40 °C) optimum koşullarda gerçekleştirilen kesikli sistemdeki RS2 biyosorpsiyonu çalışmalarına ait genel izoterm grafiği Şekil 7.17'de, Freundlich, Langmuir ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modellerine ait parametreler ise Çizelge 7.7.'de sunulmuştur.

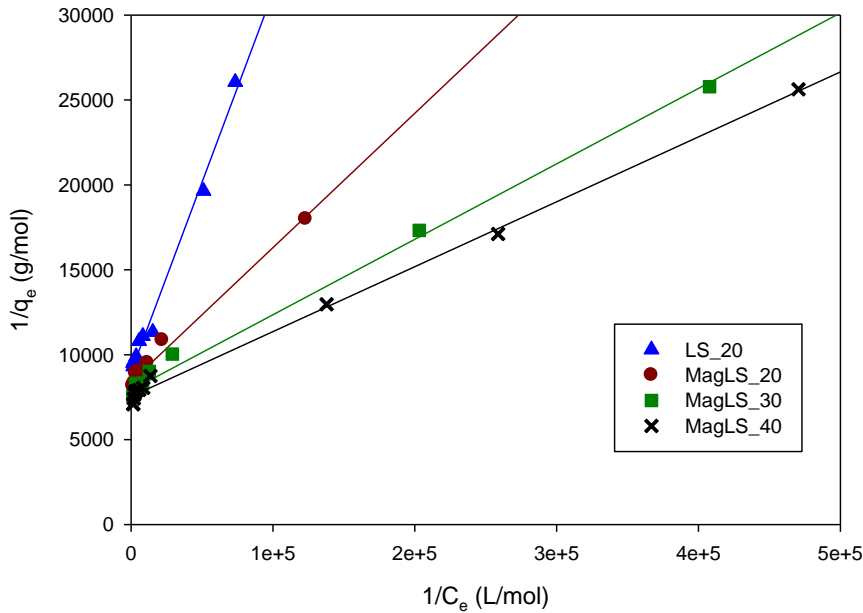


Şekil 7.17. MagLS ve LS ile RS2 biyosorpsiyonuna ait genel izoterm grafiği

Çizelge 7.7. MagLS ve LS ile RS2 biyosorpsiyonuna ait izoterm parametreleri

	Langmuir izoterm modeli					Freundlich izoterm modeli			Dubinin-Radushkevich izoterm modeli (D-R)				
	t (°C)	q_{mak} (mol g ⁻¹)	K_L (L mol ⁻¹)	R^2	R_L	n	K_F (L g ⁻¹)	R_F^2	q_{mak} (mol g ⁻¹)	β (mol ² kJ ⁻²)	R^2_{D-R}	E (kJ mol ⁻¹)	
MagLS	20	$1,19 \times 10^{-4}$	$10,62 \times 10^4$	0,986	$1,25 \times 10^{-8}$	6,26	$4,17 \times 10^{-4}$	0,882	$2,05 \times 10^{-4}$	$1,42 \times 10^{-9}$	0,924	$18,74 \times 10^3$	
	30	$1,26 \times 10^{-4}$	$17,82 \times 10^4$	0,994	$7,47 \times 10^{-9}$	5,07	$6,23 \times 10^{-4}$	0,899	$2,46 \times 10^{-4}$	$1,63 \times 10^{-9}$	0,939	$17,49 \times 10^3$	
	40	$1,32 \times 10^{-4}$	$19,83 \times 10^4$	0,996	$6,71 \times 10^{-9}$	5,27	$6,08 \times 10^{-4}$	0,909	$2,45 \times 10^{-4}$	$1,55 \times 10^{-9}$	0,938	$17,97 \times 10^3$	
LS	20	$1,11 \times 10^{-4}$	$40,39 \times 10^4$	0,991	$3,29 \times 10^{-8}$	4,30	$6,46 \times 10^{-4}$	0,858	$2,32 \times 10^{-4}$	$2,09 \times 10^{-9}$	0,894	$15,467 \times 10^4$	

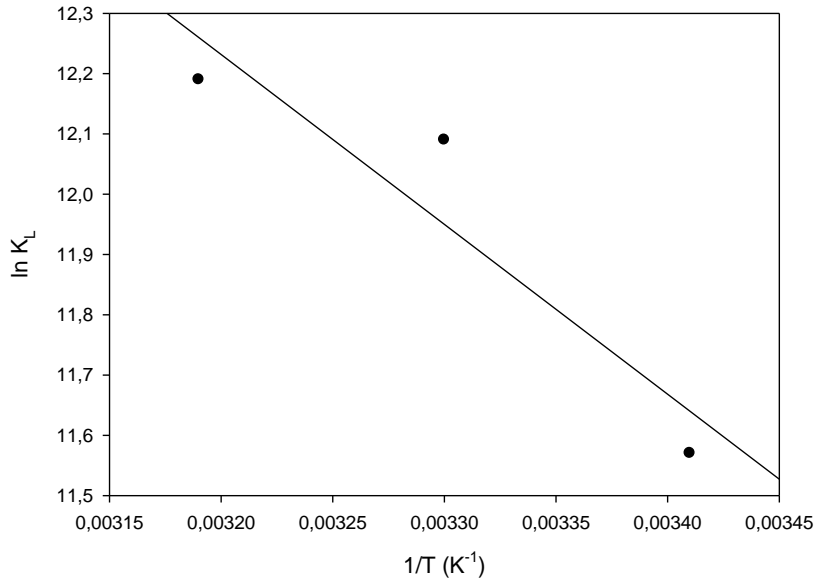
Çizelge 7.7'deki R^2 değerleri incelendiğinde dikkate alındığında; çalışılan tüm sıcaklıklarda hem MagLS hem de LS biyosorbentinin RS2 biyosorpsiyonuna ait denge verilerinin Langmuir izoterm modeline (Şekil 7.18) uyum sağladığı söylenebilir. Buna göre her iki biyosorbent üzerinde de tek tabakalı homojen bir bağlanmanın söz konusu olduğu anlaşılmaktadır. Langmuir izoterm modeline ait R_L değerlerinin MagLS için $1,25 \times 10^{-8}$ (20 °C); $7,47 \times 10^{-9}$ (30 °C); $6,71 \times 10^{-9}$ (40 °C) ve LS için $3,29 \times 10^{-8}$ (20 °C) değerlerinde olması biyosorpsiyon sürecinin istemli olarak geliştiğinin bir göstergesidir. Langmuir izoterm modeline göre biyosorpsiyon kapasite değerleri LS için 20 °C'de $1,11 \times 10^{-4}$ mol g⁻¹ (92,24 mg g⁻¹) ve Mag LS için; 20 °C'de $1,19 \times 10^{-4}$ mol g⁻¹ (98,89 mg g⁻¹); 30 °C' de $1,26 \times 10^{-4}$ mol g⁻¹ (104,71 mg g⁻¹); 40 °C $1,32 \times 10^{-4}$ mol g⁻¹ (109,69 mg g⁻¹) olarak hesaplanmıştır. Elde edilen verilerde MagLS'nin sıcaklık artışıyla beraber biyosorpsiyon kapasitesinde artma olduğunu göstermektedir. Bu durum MagLS'nin biyosorpsiyon sonrasında çözelti ortamından kolaylıkla ayrılabilmesinin yanı sıra sahip olduğu bir diğer avantajdır.



Şekil 7.18. MagLS ve LS ile RS2 biyosorpsiyonuna Langmuir izoterm grafiği

7.5. Biyosorpsiyon Termodinamiği

MagLS ile farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen biyosorpsiyon çalışmaları için termodinamik parametreler olan Gibbs serbest enerjisi değişimi (ΔG°), entalpi değişimi (ΔH°) ve entropi değişimi (ΔS°) değerlerini hesaplanmasında $1/T$ değerlerine karşı $\ln K_L$ değerlerinin grafiği (Şekil 7.19) kullanılmış ve termodinamik parametreleri Çizelge 7.8’de verilmiştir.



Şekil 7.19. MagLS ile RS2 biyosorpsiyonuna ait $\ln K_L$ 'ye karşı $1/T$ grafiği

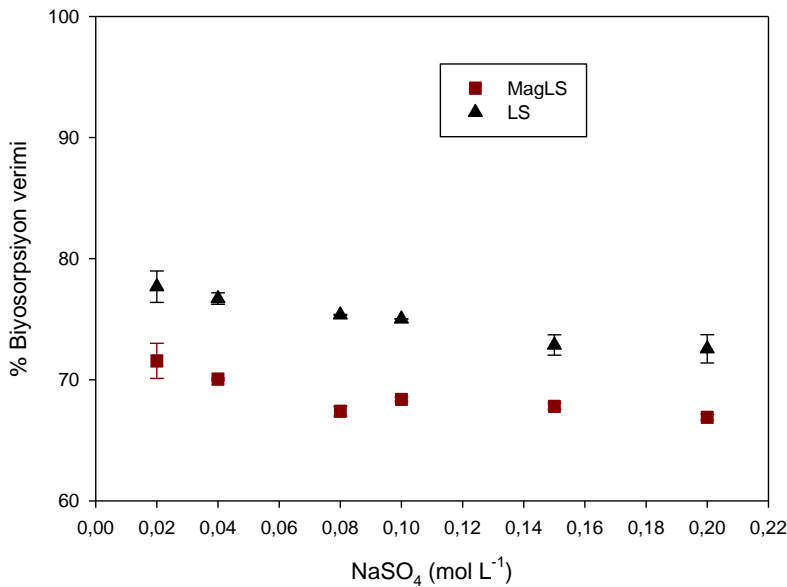
Çizelge 7.8. MagLS ile RS2 biyosorpsiyonu ait termodinamik parametreler

t (°C)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (kJ K ⁻¹ mol ⁻¹)
20	-28,18	23,43	0,18
30	-30,46		
40	-31,72		

Çizelgede görülen pozitif ΔH^o değeri MagLS ile RS2 biyosorpsiyonu sürecinin endotermik olduğunu ve artan sıcaklıkla beraber manyetik biyosorbent RS2 boyarmaddesine daha iyi bağlanma potansiyeli sergilediğini göstermektedir. Bununla birlikte negatif ΔG^o değerleri ise biyosorpsiyonun çalışılan tüm sıcaklıklarda kendiliğinden gerçekleştiğinin bir kanıtıdır. Ayrıca hesaplanan pozitif ΔS^o değeri biyosorpsiyon esnasında manyetik biyosorbent-çözelti arayüzeyinde düzensizliğin arttığını ve süreçte iyon değişimi reaksiyonlarının gerçekleşmiş olabileceğini göstermektedir (Liu and Liu, 2008).

7.6. İyon Şiddeti Etkisi

Manyetik biyosorbent ve doğal formdaki biyosorbent ile RS2 biyosorpsiyonunun çözelti ortamında farklı iyonların bulunması durumundaki değişimini incelemek amacıyla biyosorpsiyon ortamında $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ ile $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ arasında değişen derişimlerde NaSO_4 çözeltileri kullanılmıştır. Burdan elde edilen sonuçlarla geliştirilen manyetik biyosorbent gerçık atıksu ortamında kullanılabilirliği araştırılmıştır. Kesikli sistemde yapılan bu çalışmada edilen veriler Şekil 7.20’de verilmektedir.



Şekil 7.20. MagLS ve LS ile RS2 biyosorpsiyonuna iyon şiddetinin etkisi ($C_0: 100 \text{ mg L}^{-1}$; pH:2; V:25 mL; t: 60 dk; T: 20°C)

Şekil 7.20’de görüldüğü gibi RS2 boyarmaddesi içerisindeki NaSO₄ derişiminin 0,02 mol L⁻¹ değerinden 0,2 mol L⁻¹ değerine artması her iki biyosorbentin de biyosorpsiyon veriminde küçük değişimlere yol açmıştır. Bu değişim MagLS için yaklaşık % 4,65 civarında iken LS için yaklaşık % 5,13 civarındadır. Biyosorpsiyon verimindeki bu küçük değişim anyonik karakterli boyarmadde molekülleri ile SO₄²⁻ iyonları arasındaki biyosorbent yüzeylerine olan bağlanma yarışından dolayı olduğu söylenebilir. Ancak biyosorpsiyon veriminde meydana gelen bu küçük düşüş biyosorpsiyon mekanızmasında iyon değişiminin önemli ölçüde etkili olmadığını göstermektedir. Bu durum ayrıca biyosorbentlerin gerçek atıksu uygulamalarında kullanımına yönelik bir avantaj olarak gösterilebilir.

7.7. Sürekli Akış Sisteminde Biyosorpsiyon

Biyosorpsiyon alanında geliştirilen bir biyosorbentin endüstriyel ölçekte uygulanabilirliğinin değerlendirilmesi oldukça önemlidir (Akar et al., 2013). Sürekli akış sistemi çalışmaları da biyosorbent materyalinin geniş ölçüğe taşınmasında önemli fikirler vermektedir. Bu amaçla çalışmamızda sürekli akış sisteminde her iki biyosorbent için biyosorpsiyon koşulları incelenmiştir.

Manyetik biyosorbent ve doğal formdaki biyosorbent ile sürekli akış sisteminde biyosorbent miktarının biyosorpsiyon verimi üzerine etkisi 1 mL dk⁻¹ akış hızında 0,4–6 g L⁻¹ arasında değişen biyosorbent miktarlarıyla 100 mg L⁻¹ boyarmadde derişimiyle çalışılmış ve MagLS için optimum biyosorbent miktarı 4 g L⁻¹; LS için ise 3,2 g L⁻¹ olarak belirlenmiştir. Bu noktalardan sonra her iki biyosorbent için biyosorpsiyon verimleri sabitlenmiştir.

Ayrıca her iki biyosorbent ile sürekli akış sisteminde optimum biyosorbent miktarının belirlenmesini takiben biyosorpsiyon verimi üzerine akış hızının etkisi araştırılmıştır. 100 mg L⁻¹ RS2 boyarmaddesi ile 0,5–6,0 mL dk⁻¹ arasında değişen akış hızlarıyla çalışılmış ve en uygun akış hızı her iki biyosorbent için de 1,0 mL dk⁻¹ olarak

belirlenmiştir. 0,5 ve 1,0 mL dk⁻¹ akış hızlarında manyetik ve doğal formdaki biyosorbentler için kaydedilen biyosorpsiyon verimleri kendi arasında karşılaştırıldığında farkların çok küçük olduğu görülmüş ve çalışmanın seyrini hızlandırmak amacıyla akış hızı 1,0 mL dk⁻¹ olarak seçilmiştir. Artan akış hızıyla beraber kolon içerisinde biyokütleler ve boyarmadde arasındaki temas süresi azaldığından biyosorpsiyon veriminde azalma gözlemlenmiştir. Sürekli akış sistemi çalışmalarından elde edilen tüm veriler Çizelge 7.5’de verilmiştir.

Çizelge 7.9. Sürekli sistemde MagLS ve LS ile RS2 biyosorpsiyonu üzerine akış hızı ve biyosorbent miktarı etkisi (kolon iç çapı:11 mm; pH:2,0)

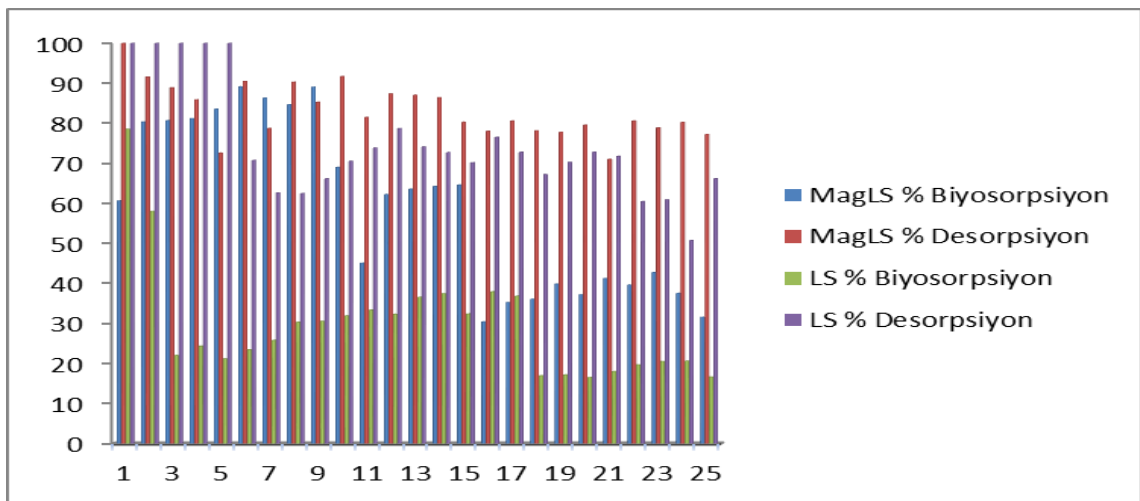
Biyosorbent miktarı (g L⁻¹)	0,4	0,6	0,8	1,2	1,6	2,4	3,2	4,0	6,0
MagLS için biyosorpsiyon verimi (%)	13,68	19,51	20,82	24,76	29,76	33,18	46,25	59,24	59,86
LS için biyosorpsiyon verimi (%)	20,00	26,39	31,58	42,09	46,67	68,69	80,15	80,62	
Akış Hızı (mL dk⁻¹)	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	6,0			
MagLS için biyosorpsiyon verimi (%)	61,51	59,44	26,54	25,95	21,4	15,10			
LS için biyosorpsiyon verimi (%)	81,23	79,73	72,44	57,65	57,67	57,92			

7.8. Gerçek Atıksu Ortamında Kesikli ve Sürekli Sistemde Yapılan Biyosorpsiyon Çalışmaları

İçeriği bölüm 6.8’de verilen gerçek atıksu ortamında en uygun koşullarda RS2 biyosorpsiyona yönelik çalışmalarda kesikli sistemde MagLS ve LS’ye ait biyosorpsiyon verimleri sırasıyla % 81,40, % 82,84 ve sürekli sistemdeki biyosorpsiyon verimleri sırasıyla % 73,03, % 72,87 olarak bulunmuştur. Bu durum her iki biyosorbentin gerçek atıksu ortamında RS2 boyarmaddesinin giderimine yönelik kullanılabileceğini göstermektedir.

7.9. Desorpsiyon ve Tekrar Kullanılabilirlik

Biyosorbentin yenilenebilme ve tekrar kullanılabilme potansiyeli endüstriyel uygulamalarda proses ekonomisi için önemli bir özelliktir (Vijayaraghavan and Yun, 2008). MagLS ve LS biyosorbentlerinin bu özelliğini araştırmak amacıyla; her iki biyosorbent için optimum kolon koşullarında geri alma çözeltisi olarak $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ NaOH çözeltisi kullanılarak 100 mg L^{-1} derişimindeki RS2 boyarmaddesi biyosorpsiyonu için sorbat materyalin rejenarasyonu araştırılmıştır. Şekil 7.21’de ardışık biyosorpsiyon-desorpsiyon süreçlerinde kaydedilen veriler görülmektedir.

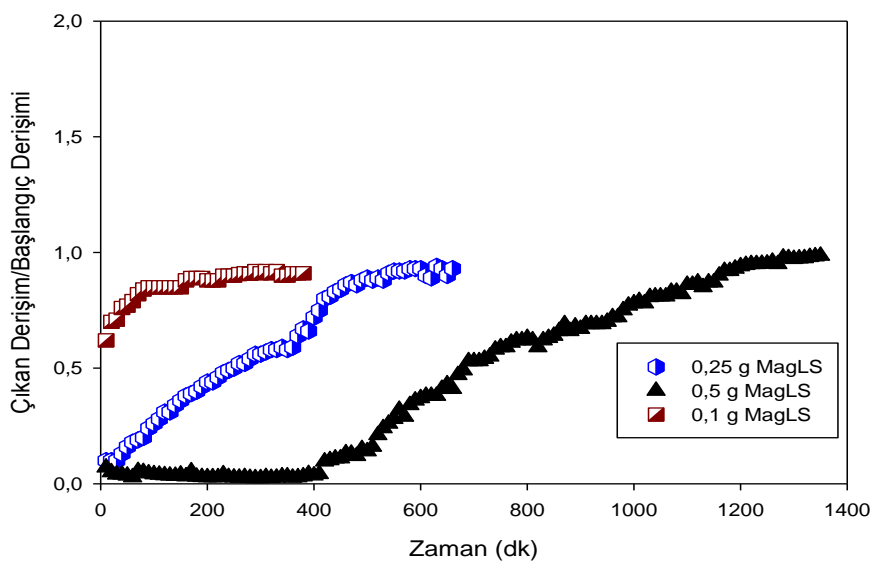


Şekil 7.21. MagLS ve LS ile RS2 boyarmaddesinin biyosorpsiyon-desorpsiyon döngüsü grafiği

Rejenarasyon araştırmasında her iki biyosorbent için 25 tur biyosorpsiyon-desorpsiyon döngüsü ve MagLS'nin LS'ye göre desorpsiyon performansının daha iyi olduğu gözlemlenmiştir. 25 döngü sonunda MagLS'nin biyosorpsiyon ve desorpsiyon verimleri sırasıyla % 31,58 ve % 77, 26, LS'nin biyosorpsiyon ve desorpsiyon verimleri ise yine sırasıyla % 16,67 ve % 66,18 olarak kaydedilmiştir. 25 döngü sonunda MagLS'nin biyosorpsiyon veriminde % 29, desorpsiyon veriminde ise % 22 civarında azalma görülmüştür. Aynı azalma LS'nin biyosorpsiyon verimi için % 61,82; desorpsiyon verimi için % 33 olarak kaydedilmiştir. Elde edilen sonuçlardan geliştirilen manyetik biyosorbentin tekrar kullanılabilirlik açısından doğal formdaki biyosorbente üstünlük sağladığını göstermektedir.

7.10. Kırılma Noktası Eğrisi

Biyosorpsiyon performansı LS'ye göre daha yüksek olan MagLS biyosorbentinin geniş ölçekte uygulanabilirliğini incelemek amacıyla daha fazla miktarlarda biyosorbent kullanılarak (0,1; 0,25; 0,5 g) RS2 boyarmaddesi biyosorpsiyonu daha büyük hacimde sürekli sistemde çalışılmıştır. Şekil 7.22'de çalışmaya ait sonuçlar verilmiştir.



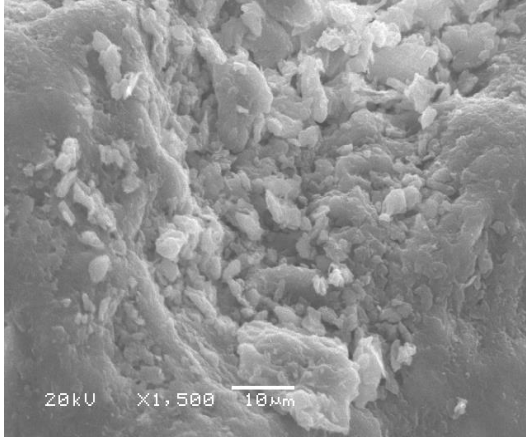
Şekil 7.22. MagLS ile RS2 boyarmaddesi biyosorpsiyonuna ait kırılma eğrisi grafiği (C_0 : 100 mg L⁻¹; pH: 2,0; akış hızı: 1 mL dk⁻¹; T: 25°C)

Şekil 7.22 incelendiğinde 0,5 g MagLS ile paketlenen kolon sisteminin 0,1 g ve 0,25 g MagLS ile paketlenen kolon sistemlerine göre daha yüksek performans gösterdiği görülmektedir. 0,5 g MagLS ile başlangıçtan 420. dk'ya kadar geçen sürede sürekli sistemde RS2 boyarmaddesini etkili bir şekilde sulu ortamdan giderdiği ve 410. dk' da kırılma noktasına, 1220. dk'da doyum noktasına ulaştığı tespit edilmiştir. Bu veriler MagLS'nin RS2 boyarmaddesinin sulu ortamdan uzaklaştırılmasında sürekli sistemde geniş ölçekli uygulamalarda kullanılabilme potansiyeli taşıdığını düşündürmektedir.

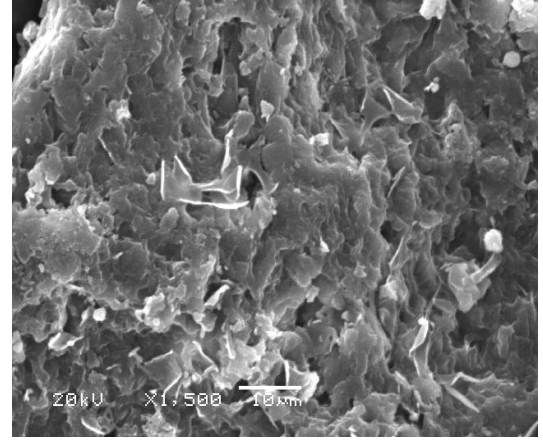
7.11. SEM-EDX Analizleri

LS'nin boyarmadde yüklenmeden (a) ve boyarmadde yüklendikten sonraki (b) ile MagLS'nin boyarmadde yüklenmeden (c) ve boyarmadde yüklendikten sonraki (d) yüzey görüntüleri Şekil 7.23'de verilmektedir. Şekil 7.23 incelendiğinde boyarmadde yüklenmeden önce LS ve MagLS'nin yüzeylerinin daha düzensiz, pürüzlü bir yapıya sahipken boyarmaddenin LS ve MagLS'nin yüzeyine tutunmasıyla yüzey görüntüleri biraz daha düzenli ve nispeten daha pürüzsüz bir hal almıştır. LS'nin ve MagLS'nin bu yüzey yapılarının boyarmaddenin biyosorpsiyonu için uygun olduğunu söylemek mümkündür.

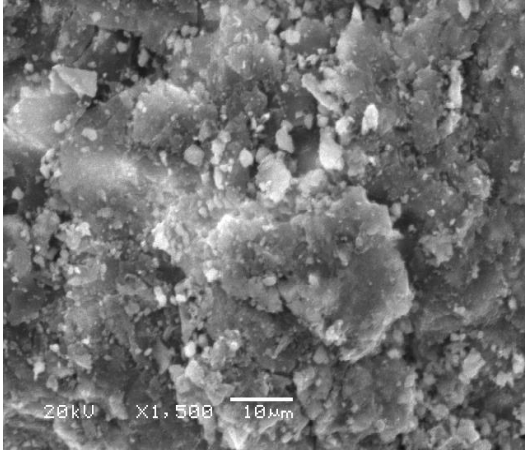
LS'ye (Şekil 7.24) ve MagLS'ye ait (Şekil 7.25) EDX spektrumları incelendiğinde; MagLS'nin yapısında Fe pikleri görülmektedir. Bunun sebebi LS'ye manyetik özellik kazandırmak için Fe_3O_4 ile yapılan kaplama işleminin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğinin göstergesidir.



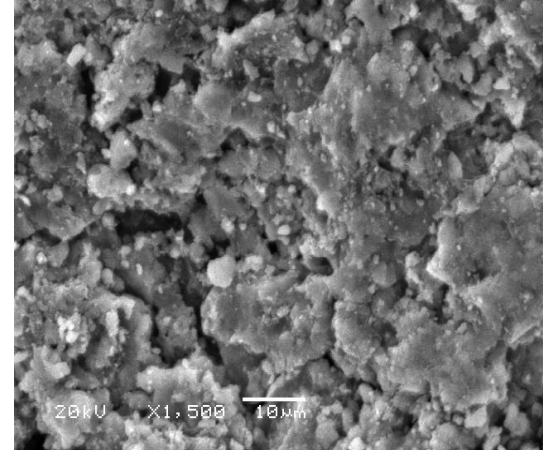
(a)



(b)

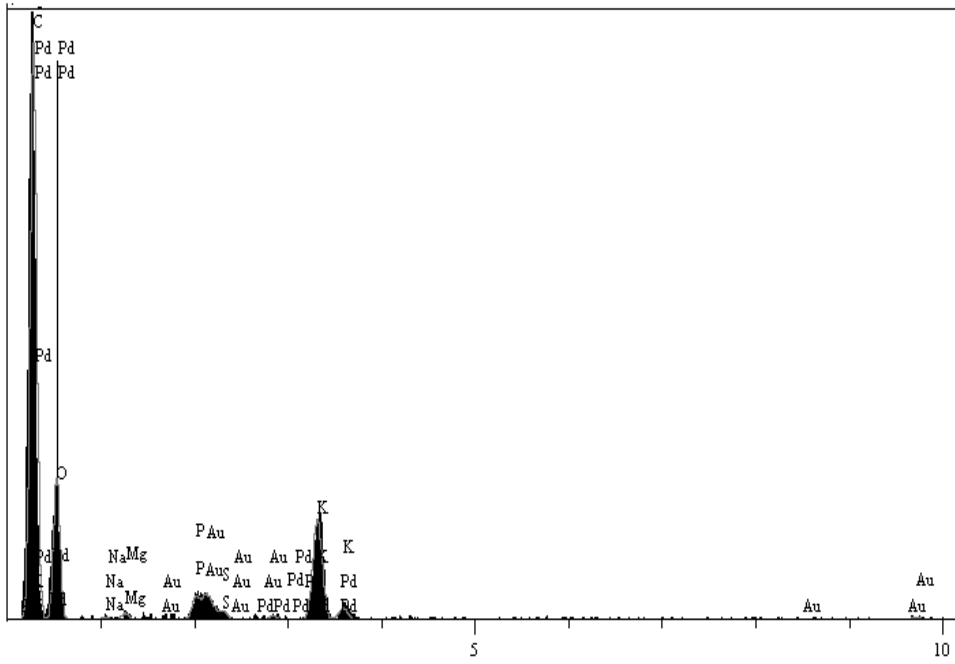


(c)

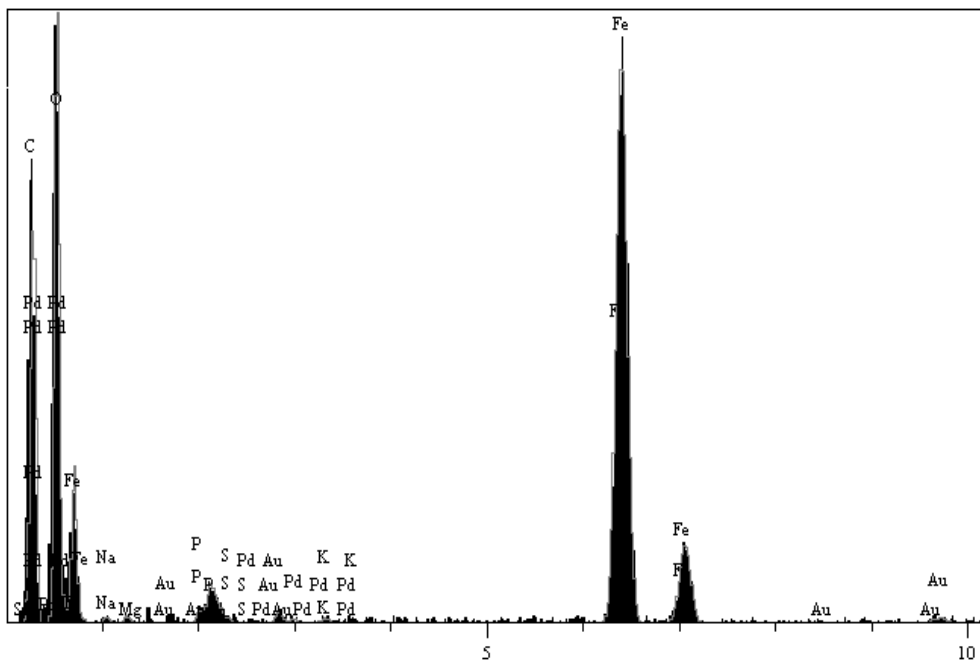


(d)

Şekil 7.23. LS'nin boyarmadde yüklenmeden (a) ve boyarmadde yüklendikten sonraki (b) ile MagLS'nin boyarmadde yüklenmeden (c) ve boyarmadde yüklendikten sonraki (d) yüzey görüntüsü



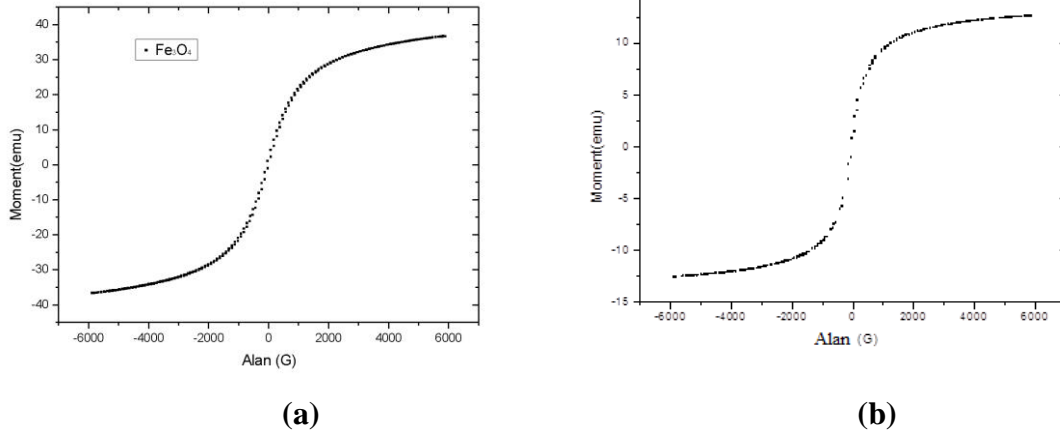
Şekil 7.24. LS'ye ait EDX Spektrumu



Şekil 7.25. MagLS'ye ait EDX spektrumu

7.12. VSM Analizleri

Şekil 7.26'da Fe_3O_4 'ye (a) ve MagLS'ye (b) ait manyetizasyon eğrileri verilmiştir.



Şekil 7.26. Fe_3O_4 'ün manyetizasyon eğrisi (a) ve MagLS'nin manyetizasyon eğrisi (b)

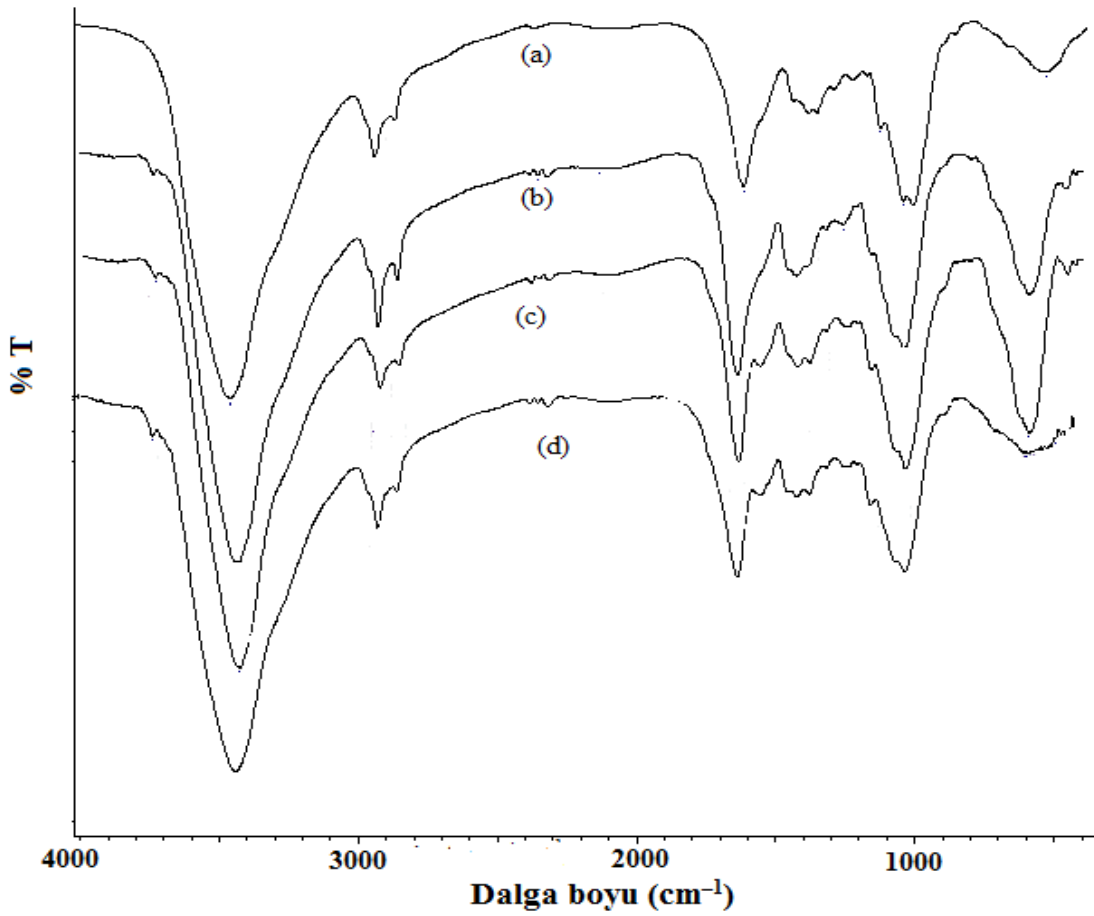
Eğrilerdeki emu birimli momentler manyetik momentleri temsil etmektedir. Eğriler incelendiğinde LS gibi manyetik özelliğe sahip olmayan bir biyokütle manyetik özellik kazandırılmıştır. MagLS'nin Fe_3O_4 'e göre manyetizasyon doyum noktası daha düşük olmasına rağmen MagLS iyi derecede mıknatıslanma özelliği göstermiştir.

7.13. FTIR Analizi

Şekil 7.27'de çalışmalarda kullanılan her iki tip biyosorbente (MagLS ve LS) ait biyosorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR spektrumları verilmektedir.

LS'ye ait biyosorpsiyon öncesi FTIR spektrumunda görülen 3427 cm^{-1} 'deki geniş absorpsiyon bandı $-\text{NH}$ ve $-\text{OH}$ gerilim titreşimlerine aittir. 2856 ve 2924 cm^{-1} 'de gözlemlenen bantlar $-\text{CH}_3$ ve $-\text{CH}_2$ gruplarına ait simetrik ve asimetrik gerilim titreşimleri ve 1377 ve 1458 cm^{-1} 'de görülen bantlar bu iki grubun eğilme titreşimleridir. 1635 , 1155 ve 1041 cm^{-1} 'deki bantlar sırasıyla $\text{C}=\text{O}$, $\text{P}=\text{O}$ ve $\text{P}-\text{OH}$

gerilme titreşimleri olarak değerlendirilebilir. Karboksil grubuna ait C—O gerilme titreşimleri 1407 ve 1253 cm^{-1} 'de görülmektedir (Akar et al., 2013). LS'nin biyosorpsiyon öncesi spektrumunda görülen pikler haricince MagLS'ye ait biyosorpsiyon öncesi FTIR spektrumunda 590 cm^{-1} 'de Fe—O titreşimine ait pikin görülmesi LS biyokütlesinin manyetik karakterini kanıtlamaktadır (Deng et al., 2014). LS'nin spektrumunda 3427 cm^{-1} 'de görülen bant LS'ye boyarmadde yüklenmesinden sonra 3431 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. LS'ye ait biyosorpsiyon sonrası spektrumda 1554 cm^{-1} 'de gözlemlenen N=N gerilme titreşimi pikinin; MagLS'ye ait biyosorpsiyon sonrası spektrumda da görülmesi RS2 boyarmaddesinin LS ve MagLS biyosorbentleri üzerine biyosorpsiyonunu destekleyen bulgulardır (Yuen et al., 2005).



Şekil 7.27. Biyosorpsiyon öncesi LS (a), MagLS (b), biyosorpsiyon sonrası MagLS (c) ve biyosorpsiyon sonrası LS'ye (d) ait FTIR spektrumları

BÖLÜM 8

SONUÇ

Bu çalışmada, *L. salmonicolor* fungal biyokütlesine manyetik özellik kazandırılmış olup, manyetik ve doğal formdaki biyosorbentlerin sulu ortamdan RS2 boyarmaddesinin giderimine yönelik biyosorpsiyon potansiyelleri incelenmiştir. İstatistiksel deney tasarımıyla kesikli sistemde RS2 boyarmaddesi giderimi için gerekli en uygun pH ve biyosorbent miktarını belirlemeye yönelik yapılan çalışmalardan elde edilen deneysel sonuçlar modelden elde edilen verilerle uyumluluk göstermiştir. Biyosorpsiyon denge süresini belirlemek amacıyla yapılan çalışmalarda doğal biyosorbente nazaran daha az miktarda manyetik biyosorbent kullanılmış ve manyetik biyosorbent ile doğal biyosorbentin biyosorpsiyon kapasitesinden (74 mg g^{-1}) daha yüksek biyosorpsiyon kapasitesine ($96,10 \text{ mg g}^{-1}$) ulaşılmıştır. Sürekli sistemde yapılan desorpsiyon çalışmalarında manyetik biyosorbentin 25 biyosorpsiyon–desorpsiyon döngüsünde başarıyla kullanıldığı ve oldukça iyi sayılabilecek yenilenme özelliğine sahip olduğu belirlenmiştir. Geliştirilen manyetik biyosorbentin endüstriyel ölçekli çalışmalarda kullanılabilirliğini araştırmak amacıyla kırılma noktasını belirlemeye yönelik yapılan çalışmada manyetik biyosorbentin uzun süre yüksek biyosorpsiyon verimini koruduğu gözlemlenmiştir. Bu durum büyük ölçekli çalışmalarda da manyetik biyosorbentin iyi potansiyel taşıdığına bir göstergesidir. Gerçek atıksu ortamında hem kesikli hem de sürekli sistemde yapılan çalışmalarda manyetik biyosorbent ile yüksek biyosorpsiyon verimleri (kesikli sistem: % 81,40; sürekli sistem: %73,03) elde edilmesi geliştirilen bu biyosorbentin gerçek atıksu koşullarında kullanılabileceğini göstermektedir. Ayrıca geliştirilen biyosorbentin çevre dostu özelliğiyle birlikte manyetik karakteri sayesinde sulu ortamdan kolayca ayrılma özelliği en önemli avantajları olarak sunulmuştur.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Ahmada, A., Alkharfya, K. M., Wanie, T.A., Raish, M., 2015, Application of Box–Behnken design for ultrasonic-assisted extraction of polysaccharides from *Paeonia emodi*, *International Journal of Biological Macromolecules*, 72, 990–997.
- Akar, T., Demir, T. A., Kiran, İ., Ozcan, A., Ozcan, A.S. and Tunali, S., 2006, Biosorption potential of *Neurospora crassa* cells for decolorization of Acid Red 57 (AR 57) dye, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 81, 1100–1106.
- Akar, T., Arslan, S., Tunali Akar, S., 2013, Utilization of *Thamnidium elegans* fungal culture in environmental cleanup: A reactive dye biosorption study, *Ecological Engineering*, 58, 363–370.
- Akar, T., Çelik, S., Ari, A. G., Akar, S. T., 2013, Nickel removal characteristics of an immobilized macro fungus: equilibrium, kinetic and mechanism analysis of the biosorption, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 88, 4, 680–689.
- Akar, T., Tosun, İ., Kaynak, Z., Kavas, E., İncirkuş, G., Tunali Akar, S., 2009, Assessment of the biosorption characteristics of a macro-fungus for the decolorization of Acid Red 44 (AR44) dye, *Journal of Hazardous Materials*, 15, 865–871.
- Akar, T., Ozcan, A.S., Tunali, S. and Ozcan, A., 2008, Biosorption of a textile dye (Acid Blue 40) by cone biomass of *Thuja orientalis*: Estimation of equilibrium, thermodynamic and kinetic parameters, *Bioresource Technology*, 3057–3065.
- Akar, T., Balk, Y. Y., Tuna, O., Akar, S. T., 2013, Characterization and application of plant-based magnetic biomaterial for batch and fixed-bed mode sequestration of lead from synthetic and real effluents, *Ecological Engineering*, 61, 251–257.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Akar, T., Kulcu, A., Tunali Akar, S., 2013, Effective decolorization potential of *Thamnidium elegans*: Biosorption optimization, modelling, characterization and application studies, *Chemical Engineering Journal*, 221, 461–468.
- Akar, T., Tosun, İ., Kaynak, Z., Kavas, E., Incirkus, G. and Tunali Akar, S., 2009c, Assessment of the biosorption characteristics of a macrofungus for the decolorization of Acid Red 44 (AR44) dye, *Journal of Hazardous Materials*, 171, 865–871.
- Aksu, Z., 2002, Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of the batch biosorption of nickel(II) ions onto *Chlorella Vulgaris*, *Process Biochemistry*, 38, 89–99.
- Aksu, Z., 2005, Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review, *Process Biochemistry*, 40, 997–1026.
- Aksu, Z. and Cagatay, S.S., 2006, Investigation of biosorption of Gemazol Turqies Blue-G Reactive dye by dried *Rhizopus arrhizus*, in batch and continuous systems, *Separation and Purification Technology*, 48, 24–35.
- Aksu, Z, Karabayir, G., 2008, Comparison of biosorption properties of different kinds of fungi for the removal of Gryfalan Black RL metal-complex dye, *Bioresour Technol.*, 99, 7730–41.
- Alberti, G., Amendola, V., Pesavento, M., Biesuz, R., 2010, Beyond the synthesis of novel solid phases: Review on modelling of sorption phenomena, *Coordination Chemistry Reviews*, 256, 28–45.
- Alver, E., Metin, A. Ü., 2012, Anionic dye removal from aqueous solutions using modified zeolite: Adsorption kinetics and isotherm studies, *Chemical Engineering Journal*, 200–202(0), 59–67.
- Bailey, S.E., Olin, T.J., Bricka, M., Adrian, D.D., 1999, A review of potentially low-cost adsorbents for heavy metals. *Water Res.*, 33, 2469–2479.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Banat, I.M., Nigam, P., Singh, D. and Marchant, R., 1996, Microbial decolorization of textile-dye-containing effluents: A review, *Bioresource Technology*, 58, 217–227.
- Başer, İ. ve İnancı, Y., 1990, *Boyarmadde Kimyası*, Marmara Üniversitesi Basımevi, 216 s.
- Bayramoglu, G. and Arica, M.Y., 2007, Biosorption of benzidine based textile dyes “Direct Blue 1 and Direct Blue 128” using native heat-treated biomass of *Trametes versicolor*, *Journal of Hazardous Materials*, 143, 135–143.
- Bouyakoub, A. Z., Kacha, S., Lartiges, B.S., Bellebia S., Derriche Z., 2009, Treatment of reactive dye solutions by physicochemical combined process. *Desalination and Water Treatment*, 12, 1-3, 202-209.
- Box, G.E.P., Hunter, W.G., Huter, J.S., 1978, *Statistics for Experiments*, John Wiley & Sons, USA.
- Burkinshaw, S. M., and Griffiths, J., 1990, *The Chemistry and Application of Dyes*, (David R. Waring and Geoffrey Hallas, ed.), pp. (1–16) and (275–375).
- Chan, Y. J., Chong, M., F., Law, C. L., Hassell, D. G., 2009, A review on anaerobic–aerobic treatment of industrial and municipal wastewater, *Chemical Engineering Journal*, 155, 1–18.
- Chang, Y.C., Chen, D.H., 2006, Recovery of gold(III) ions by a chitosan-coated magnetic nano-adsorbent, *Gold Bull.*, 39, 98–102.
- Chang, Y.C., Chang, S.W., Chen, D.H., 2006, Magnetic chitosan nanoparticles: studies on chitosan binding and adsorption of Co(II) ions, *React. Funct. Polym.*, 66, 335–34.
- Chatwal, G. R., 2009, *Synthetic Dyes*, Himalaya Publishing House, Chapter:1,3,4

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Crini, G., 2006, Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review, *Bioresource Technology*, 97, 1061–1085.
- Coughlin, M. F. Kinkle, B. K. Tepper, A. and Bishop, P. L., 1997, Characterisation of Aerobic Azo-Dye Degrading Bacteria and Their Activity In Biofilms, *Water Science and Technology*, 36, 1, 215-220.
- Dhankhar, R., Hooda, A., 2011, Fungal biosorption – an alternative to meet the challenges of heavy metal pollution in aqueous solutions, *Environ. Technol.*, 32, 467–491.
- Dubinin, M.M. and Radushkevich, L.V., 1947, Equation of the characteristic curve of activated charcoal, *Proceedings of the Academy of Sciences, Physical Chemistry Section, U.S.S.R.*, 55, 331–333.
- Duncan, J. S. , Savage, N., Street, A., 2014, *Solutions for Improving Water Quality, Nanotechnology Applications for Clean Water (Second Edition)*, 529–555.
- Fewson, C.A., 1988, Biodegradation of xenobiotic and other persistent compounds: The causes of recalcitrance, *Trends Biotechnology*, 6, 148–153.
- Fomina, M., and Gadd, G. M. , 2014, Biosorption: current perspectives on concept, definition and application, *Bioresource Technology*, 160, 3–14.
- Forgacs, E., Cserhati, T. and Oros, G., 2004, Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review, *Environmental International*, 30, 953–971.
- Foo, K.Y., Hameed, B. H., 2010, Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, *Chemical Engineering Journal*, 156 ,2010, 2–10.
- Freundlich, H.M.F., 1906, Über die adsorption in lösungen, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 57, 385–470.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Fu, Y. and Viraraghavan, T., 2000, Removal of a dye from an aqueous solution by fungus *Aspergillus niger*, Water Quality Research Journal of Canada, 35, 95–111.
- Fu, Y. and Viraraghavan, T., 2002a, Dye biosorption sites in *Aspergillus niger*, Bioresource Technology, 82, 139–145.
- Fu, Y. and Viraraghavan, T., 2002b, Removal of Congo Red from an aqueous solution by fungus *Aspergillus niger*, Advances in Environmental Research, 7, 239–247.
- Gadd, G. M., 1993, Interactions of fungi with toxic metals, New Phytol., 124, 25–60.
- Gadd, G.M., 2009, Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment. J. Chem. Technol. Biotechnol., 84, 13–28.
- Gadd, G.M., 2010, Metals, minerals and microbes: geomicrobiology and Bioremediation, Microbiology, 156, 609–643.
- Gadd, G.M., Fomina, M., 2011, Uranium and fungi. Geomicrobiol. J., 28, 471–482.
- Gadd, G.M., Rhee, Y.J., Stephenson, K., Wei, Z., 2012, Geomycology: metals, actinides and biominerals. Environ. Microbiol., Rep. 4, 270–296.
- Giakisikli, G., Anthemidis, A. N., 2013, Magnetic materials as sorbents for metal/metalloid preconcentration and/or separation. A review, Analytica Chimica Acta, 789, 1– 16.
- Gregory, P., 2009, Dyes and Dyes Intermediates, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, 66p.
- Gupta, V.K. and Suhas, 2009, Application of low-cost adsorbent for dye removal- A review, Journal of Environmental Management, 90, 2313–2342.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Gupta, V.K., Kumar, R., Nayak, A., Saleh, T. A., Barakat, M. A., 2013, Adsorptive removal of dyes from aqueous solution onto carbon nanotubes: A review, *Advances in Colloid and Interface Science*, 193–194, 24–34.
- Güner, S., 2007, *Biyokimya-1*, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Genel Yayın No: 224, Trabzon, 316 s.
- Hall, K.R., Eagleton, L.C., Acrivos, A. and Vermeulen, T., 1966, Pore and solid diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions, *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 5, 212–223.
- Hariharasuthan, R., Rao, A. N., Bhaskaran, A., 2013, Adsorption studies on reactiveblue 4 by varying the concentration of MgO In Sorel's cement, *Adsorption*, 2(1), 287–292.
- Helferich, F., 1962, *Ion Exchange*, McGraw Hill, New York, USA, 166p.
- Ho, Y.S., 2006, Review of second-order models for adsorption systems, *Journal of Hazardous Materials*, B136, 681–689.
- Ho, Y.S. and McKay, G., 1999, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochemistry*, 34, 5, 451- 465.
- Ho, Y. S., McKay, G., 1999b The sorption of lead(II) ions on peat. *Water Research*, 33, 578–84.
- Ho, Y.S., McKay, G., 2000, The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat., *Water Research*, 34, 735–42.
- Ho, Y. S., Ng, J.C.Y., McKay, G., 2000, Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review. *Sep Purif Methods*, 29, 189–232.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Hu, C., Deng, J., Zhao, Y., Xia, L., Huang, K., Ju, S., Xiao, N., 2014, A novel core-shell magnetic nano-sorbent with surface molecularly imprinted polymer coating for the selective solid phase extraction of dimetridazole, *Food Chemistry*, 158, 366–373.
- Hunger, K., 2003, *Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications*, Wiley-VCH: Weinheim, 660p.
- Ince, N.H., Gonenc, D.T., 1997, Treatability of a textile azo dye by UV/H₂O₂. *Environmental Technology*, 18, 179–185.
- Ince, N. H., and Tezcanlı, G., 2001, Reactive dyestuff degradation by combined sonolysis and ozonation, *Dyes and Pigments*, 49, 145.
- Ince, N. H., Tezcanlı G., Belen R. K., Apikyan, I. G., 2001, Ultrasound as a catalyzer of aqueous reaction systems: the state of the art and environmental applications. *Applied Catalysis B: Environmental*, 29, 3, 167-176.
- Joo, D. J., Shin, W. S., Choi, J. H., Choi, S. J., Kim, M. C., Han, M. H., Ha, T. W., Kim Y. H., 2007, Decolorization of reactive dyes using inorganic coagulants and synthetic polymer, *Dyes and Pigments*, 73, 59-64.
- Kabbout, R., Taha, S., 2014 Biodecolorization of textile dye effluent by biosorption on fungal biomass materials, *Physics Procedia*, 55, 437 – 444.
- Kapoor, A. and Viraraghavan, T., 1995, Fungal biosorption—An alternative treatment option for heavy metal bearing wastewaters: A review, *Bioresource Technology*, 53, 195–256.
- Kaushik, P. and Malik, A., 2009, Fungal dye decolorization: Recent advances and future potential, *Environment International*, 35, 127–141.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Kekalo, K., Agabekov, V., Zhavnerko, G., Shutava, T., Kutavichus, V. , Kabanov, V. , Goroshko, N., 2007, Magnetic nanocomposites for sorbents and glue layers, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 311, 63–67.
- Komarov, V.S., 1997, *Adsorbents. Problems of Theory, Synthesis and Structure*, Belarusian Science, Minsk.
- Kumar, M.N.V.R., Sridhar ,T.R., Bhavani, K.D., Dutta, P.K., 1998, Trends in colour removal in textile mill effluents, *Colourage*, 40, 25–34.
- Lagergren, S., 1898, Zur theorie der sogenannten adsorption geliöster stoffe, *Kunglika Svenska vetenskapsakademiens, Handlingar*, 24, 1–39.
- Langmuir, I., 1918, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *Journal of American Chemical Society*, 40, 1361–1403.
- Lin, S.H. and Peng, C.F., 1994, Treatment of textile wastewater by electrochemical method, *Water Research*, 28, 277–282.
- Liu, Y. and Liu, Ya–Juan, 2008, Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics, *Separation and Purification Technology*, 61, 229–242.
- Mameri, N., Boudries, N., Addour, L., Belhocine, D., Lounici, H., Grib, H., Paus, A., 1999 Batch zinc biosorption by a bacterial nonliving *Streptomyces rimosus* biomass. *Water Research*, 33, 1347–54.
- Matheickal, J. T., Yu, Q., 1997, Biosorption of lead (II) from aqueous solutions by *Phellinus badius*, *Miner. Eng.* 10, 947–957.
- Maurya, N.S., Mittal, A.K., Cornel, P. and Rother, E., 2006, Biosorption of dyes using dead macro fungi: effect of dye structure, ionic strength and pH, *Bioresource Technology*, 97, 512–521.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Myers, R. H., Montgomery, D. C., 2002. Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments, second ed. John Wiley & Sons, USA.
- Mezohegyi, G., Van der Zee, F. P., Font, J., Fortuny, A., Fabregat, A., 2012, Towards advanced aqueous dye removal processes: A short review on the versatile role of activated carbon, *Journal of Environmental Management*, 102, 148–164.
- Michalak, I., Chojnacka, K., Witek-Krowiak, A., 2013, State of the Art for the Biosorption Process—a Review, *Appl Biochem Biotechnol.*, 170, 1389–1416.
- Mittal, A.K. and Gupta, S.K., 1996, Biosorption of cationic dyes by dead macro fungus *Fomitopsis carnea*: batch studies, *Water Science and Technology*, 34, 81–87.
- Modak, J.M. and Natarajan, K.A., 1995, Biosorption of metals using nonliving biomass—a review, *Mineral and Metal Process*, 12, 189–196.
- Nassar, M.M. and El-Geundi, M.S., 1991, Comparative cost of colour removal from textile effluents using natural adsorbents, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 50, 257–264.
- Needles, H. L., 1986, *Textile fibers, dyes, finishes, and processes*, Noyes Publication, pp. 158–192.
- Oliveira, L. C. A., Rios, R. V. R. A., Fabris, J. D., Sapag, K., Garg, V. K., Lago, R. M., 2003, Clay–iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water, *Appl. Clay Sci.*, 22, 169–177.
- Oliveira, L. C. A., Petkowicz, D. I., Smaniotto, A., Pergher, S. B. C., 2004, Magnetic zeolites: a new adsorbent for removal of metallic contaminants from water, *Water Res.*, 38, 3699–3704.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Panneerselvam, P., Morad, N., Tan, K. A., 2011, Magnetic nanoparticle (Fe_3O_4) impregnated onto tea waste for the removal of nickel(II) from aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials*, 186, 160-168.
- Papinutti, L., Mouso, N., Forchiassin, F., 2006, Removal and degradation of the fungicide dye malachite green from aqueous solution using the system wheat bran-*Fomes sclerodermeus*. *Enzyme Microb Technol* 2006;39:848–53.
- Park, D., Yun, Y., Park, J.M., 2010, The Past, Present, and Future Trends of Biosorption. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 15, 86-102.
- Pearce, C. I., Loyd, J. R., Guthrine, J. T., 2003, The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review, *Dyes and Pigments*, 58, 3, 179–196.
- Poots, V. J., McKay, G. & Heakt, J. J. ,1976, The removal of acid dye from effluent using natural absorbents--II., *Water Resarch*, 10, 1067-1070.
- Pouralinazar, F., Yunus, M.A.C., Zahedi, G. (2012) Pressurized liquid extraction of *Orthosiphon stamineus* oil: Experimental and modeling studies. *J. Supercrit. Fluid*, 62:88-95.
- Raghavacharya, C., 1997, Colour removal from industrial effluents-a comparative review of available technologies, *Chemical Engineering World*, 32, 53–54.
- Rangabhashiyam, S., Anu, N., Giri Nandagopal, M. S., Selvaraju, N., 2014, Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural byproducts, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2, 398–414.
- Ravikumar, K., Pakshirajan, K., Swaminathan, T., Balu, K., 2005. Optimization of batch process parameters using response surface methodology for dye removal by a novel adsorbent. *Chem. Eng. J.* 105, 131e138.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R. and Nigam, P., 2001, Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment Technologies with a proposed alternative, *Bioresource Technology*, 77, 247–255.
- Rossi, G., 2015, Achieving ethical responsibilities in water management: A challenge, *Agricultural Water Management*, 147, 96–102.
- Sales, P. F., Magriotis, Z. M., Rossi, M. A. L. S., Resende, R. F., Nunes, C. A., 2013, Optimization by Response Surface Methodology of the adsorption of Coomassie Blue dye on natural and acid-treated clays, *Journal of Environmental Management*, 130, 417–428.
- Sarı, A. and Tuzen, M., 2009, Kinetic and equilibrium studies of biosorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution by macrofungus (*Amanita rubescens*) biomass, *J.Hazard. Materials*, 164, 1004–1011.
- Seshadri, S., Bishop, P.L. and Agha, A.M., 1994, Anaerobic/aerobic treatment of selected azo dyes in wastewater, *Waste Management*, 15, 127–137.
- Sharma, P., Singh, L., Dilbaghi, N. (2009) Optimization of process variables for decolorization of Disperse Yellow 211 by *Bacillus subtilis* using Box–Behnken design. *J. Hazard. Mater.* 164:1024-1029.
- Shore, J., 1996, Advances in direct dyes. *Indian J. Fib. Text. Res.* 21, 1–29.
- Singh, K.P., Gupta, S., Singh, A.K., Sinha, S., 2011. Optimizing adsorption of crystal violet dye from water by magnetic nanocomposite using response surface modeling approach. *J. Hazard. Mater.* 186, 1462e1473.
- Slokar, Y.M. and Le Marechal, A.M., 1997, Methods of decoloration of textile wastewaters, *Dyes and Pigments*, 37, 335–356.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Socha, K., 1991, Treatment of Textile Effluents, Textile Month, 12, 52-56.

Su, S.-N., Nie, H.-L., Zhu, L.-M., Chen, T.-X., 2009., Optimization of adsorption conditions of papain on dye affinity membrane using response surface methodology, Bioresource Technology, 100, 2336–2340.

Telefoncu, A., 1995, Biyoteknoloji, Ege Üniversitesi Basımevi, 356s.

Tsezos, M., 2001, Biosorption of metals. The experience accumulated and the outlook for technology development, Hydrometallurgy, 59, 241–243.

Tunali Akar, S., Uysal, S., 2010, Untreated clay with high adsorption capacity for effective removal of C.I. Acid Red 88 from aqueous solutions: Batch and dynamic flow mode studies, Chemical Engineering Journal, 162, 591–598.

Tunali, S., Akar, T., Özcan, A. S., Kiran, İ., Özcan., A., 2006, Equilibrium and kinetics of biosorption of lead(II) from aqueous solutions by *Cephalosporium aphidicola*, Separation and Purification Technology, 47, 2006, 105–112.

Tübitak, 2013, 109G083 Nolu Kamag Projesi El Kitabı, 274 s.

Ulrich, A. H. and Smith, M. V. , 1951, The biosorption process of sewage and waste treatment, Sewage Ind. Wastes, 23, 1248–1253.

Vakili, M., Rafatullah, M., Salamatinia, B., Abdullah, A. Z., Ibrahim, M. H., Tan, K. B., Gholami, Z., Amouzgar, P., 2014, Application of chitosan and its derivatives as adsorbents for dye removal from water and wastewater: A review, Carbohydrate Polymers, 113, 115–130.

Verma, A. K., Dash, R. R., Bhunia, P., 2012, A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters, Journal of Environmental Management, 93, 154–168.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Veglio, F. and Beolchini, F., 1997, Removal of metals by biosorption: a review, *Hydrometallurgy*, 44, 301–316.
- Vijayaraghavan, K. and Yun, Y.S., 2008, Bacterial biosorbents and biosorption, *Biotechnology Advances*, 26, 3, 2008, 266–291.
- Volesky, B., (1999) Evaluation of sorption performance, <http://www.mcgill.ca/biosorption/publication/book/book.htm>
- Volesky, B., 2000, Biosorption: a solution to pollution?, *Internatl Microbiol*, 3, 17–24.
- Volesky, B., 2004, Sorption and biosorption, BV–Sorbex Inc., Quebec, Canada.
- Volesky, B., 1990, *Biosorption of Heavy Metals*, CRC Press, Boca Raton, FL.
- Volesky, B., 2001, Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next Century, *Hydrometallurgy* 59, 203–216.
- Volesky, B., 2003a, Sorption and Biosorption, BV Sorbex Inc, Montreal, Canada.
- Volesky, B., 2007. Biosorption and me. *Water Res.* 41, 4017–4029.
- Waranusantigula, P., Pokethitiyooka, P., Kruatrachuea, M., Upatham, E.S., 2003, Kinetics of basic dye (methylene blue) biosorption by giant duckweed (*Spirodela polyrrhiza*), *Environmental Pollution*, 125, 385–392.
- Weber, WJ. and Morris, JC., 1963, Kinetics of adsorption on carbon from solutions, *Journal. Sanitary Engineering Division, American Society of Civil Engineers*, 89, 31–60.
- Xu, Y. and Lebrun, R.E., 1999, Treatment of textile dye plant effluent by nanofiltration membrane, *Separation Science and Technology*, 34, 2501–2519

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Yao, S., Lai, H., Shi, Z., 2012, Biosorption of methyl blue onto tartaric acid modified wheat bran from aqueous solution, Iranian J. Environ. Health. Sci. Eng., 9, 1, 16.
- Yuen, C. W. M., Ku, S. K. A., Choi, P. S. R., Kan, C. W., Tsang, S. Y., 2005, Determining Functional Groups of Commercially Available Ink-Jet Printing Reactive Dyes Using Infrared Spectroscopy, *RJTA*, 9, No. 2, Institute of Textiles and Clothing, The Hong Kong Polytechnic University, China.
- Zahrim, A.Y., Tizaoui, C., Hilal, N., 2010, Evaluation of several commercial synthetic polymers as flocculant aids for removal of highly concentrated C.I. Acid Black 210 dye. *Journal of Hazardous Materials*, 182, 624-630.
- Zeroual, Y., Kim, B.S., Kim, C.S., Blaghen, M. and Lee, K.M., 2006, Biosorption of Bromophenol Blue from aqueous solutions by *Rhizopus sitonifer* biomass, *Water, Air, Soil, Pollution*, 177, 135–146.
- Zulfadhly, Z., Mashitah, M. D., Bhatia, S., 2001, Heavy metals removal in fixed-bed column by the macro fungus *Pycnoporus sanguineus*, *Environ. Pollut.*, 112, 463–470.