

**SERBEST VE İMMOBİLİZE *Neurospora sitophila* FUNGAL BİYOKÜTLESİ  
İLE KADMİYUM İYONLARI VE REAKTİF SARISI 2 BOYARMADDESİNİN  
BİYOSORPSİYON KOŞULLARININ ARAŞTIRILMASI**

**Zerrin KAYNAK  
DOKTORA TEZİ  
Kimya Anabilim Dalı  
Haziran 2011**

**INVESTIGATION OF THE BIOSORPTION CONDITIONS OF CADMIUM  
IONS AND REACTIVE YELLOW 2 DYESTUFF BY FREE AND  
IMMOBILIZED FUNGAL BIOMASS of *Neurospora sitophila***

**Zerrin KAYNAK**  
**Ph.D. THESIS**  
**Department of Chemistry**  
**June 2011**

**SERBEST VE İMMOBİLİZE *Neurospora sitophila* FUNGAL BİYOKÜTLESİ  
İLE KADMİYUM İYONLARI VE REAKTİF SARISI 2 BOYARMADDESİNİN  
BİYOSORPSİYON KOŞULLARININ ARAŞTIRILMASI**

**Zerrin KAYNAK**

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca  
**Kimya Anabilim Dalı**  
**Biyokimya Bilim Dalında**  
DOKTORA TEZİ  
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Doç. Dr. Tamer AKAR

**Haziran 2011**

## ONAY

Kimya Anabilim Dalı Doktora öğrencisi Zerrin KAYNAK'ın DOKTORA tezi olarak hazırladığı “Serbest ve İmmobilize *Neurospora sitophila* Fungal Biyokütlesi ile Kadmiyum İyonları ve Reaktif Sarısı 2 Boyarmaddesinin Biyosorpsiyon Koşullarının Araştırılması” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

10/06/2011

**Danışman** : Doç. Dr. Tamer AKAR

**İkinci Danışman** : -

**Doktora Tez Savunma Jürisi:**

**Üye:** Doç. Dr. Tamer AKAR

**Üye:** Prof. Dr. Adnan ÖZCAN

**Üye:** Doç. Dr. Metin BÜLBÜL

**Üye:** Doç. Dr. Ahmet ÇABUK

**Üye :** Yrd. Doç. Dr. Temir Ali DEMİR

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

Prof. Dr. Nimetullah BURNAK

Enstitü Müdürü

## ÖZET

Bu çalışmada serbest ve immobilize formdaki *Neurospora sitophila* fungal biyokütlesinin biyosorpsiyon potansiyeli araştırılmıştır. Hedef kirletici olarak kadmiyum iyonları ve Reaktif Sarısı 2 (RS2) tekstil boyarmaddesi seçilmiştir. Öncelikle serbest haldeki *N. sitophila* fungal biyokütlesi ile kesikli sistemde belirtilen kirleticiler için en uygun biyosorpsiyon koşulları belirlenmiştir. Daha sonra biyosorpsiyon özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla *N. sitophila* hücreleri zeytinyağı fabrikası atığı olan pirina biyokütlesi üzerine immobilize edilmiştir. Immobilize biyokütlenin kesikli ve sürekli akış sistemlerindeki RS2 boyarmaddesi ve Cd<sup>2+</sup> iyonlarının biyosorpsiyonu için optimum koşullar araştırılmıştır.

Desorpsiyon çalışmaları ile immobilize biyokütlenin tekrar kullanılabilirliği araştırılmış ve biyosorpsiyon–desorpsiyon özellikleri serbest biyokütle ile karşılaştırılmıştır. Sürekli sistemde büyük hacim biyosorpsiyon çalışmalarıyla geliştirilen biyosorbent sisteminin endüstriyel ölçeklerde uygulanabilirliği araştırılmıştır. Ayrıca immobilize biyokütlenin sentetik ve gerçek atıksulardaki biyosorpsiyon performansları incelenmiştir. Serbest ve immobilize formdaki biyokütle için biyosorpsiyonun kinetik ve izoterm modellemeleri yapılmıştır. Ayrıca olası biyomateryal-kirletici etkileşimleri FTIR, SEM, EDX ve zeta potansiyeli analizleri ile incelenmiş ve biyosorpsiyonun mekanizması aydınlatılmaya çalışılmıştır.

Biyosorpsiyonun kinetiği Lagergren birinci dereceden kinetik modeli, yalancı ikinci derece kinetik model ve tanecik içi difüzyon modelleri ile değerlendirilmiştir. Denge biyosorpsiyon verilerine Langmuir, Freundlich ve Dubinin–Radushkevich (D–R) izoterm modellerine uygulanmıştır. Sonuçlar *N. sitophila*–pirina immobilize biyokütle sisteminin, sulu ortamdan kadmiyum iyonlarının ve RS2 boyarmaddesinin uzaklaştırılmasında etkin ve ekonomik bir biyosorbent olabileceğini düşündürmektedir.

Anahtar Kelimeler: Biyosorpsiyon, *Neurospora sitophila*, Reaktif Sarısı 2, Kadmiyum

## SUMMARY

Biosorption potential of the free and immobilized form of *Neurospora sitophila* fungal biomass has been investigated. Cadmium ions and Reactive Yellow 2 (RY2) dye were chosen as target pollutants. The optimum batch biosorption conditions of the free form of *N. sitophila* were determined. In order to improve the biosorption properties *N. sitophila* cells were immobilized by olive pomace biomass as waste of the olive oil factory. Optimum biosorption conditions of immobilized biomass for dye and metal ions were investigated in batch and dynamic flow mode.

The reusability of immobilized biomass was investigated by desorption studies and biosorption-desorption properties of this biomass was compared with the free form of biomass. Additionally, research on applicability of immobilized biomass in real and synthetic wastewater. Also, the applicability of suggested biomass in industrial scale was investigated by the biosorption studies in synthetic and real wastewater and high volume dynamic flow mode. Kinetic and isotherm models of biosorptions for free and immobilized form biomass were applied. In order to clarified the biosorption mechanism, the possible biomass-pollutant interactions were evaluated by FTIR, SEM, EDX and zeta potential analyses.

Biosorption kinetically analyzed by Lagergren first order, the pseudo second order kinetic and intraparticle diffusion models. Equilibrium biosorption data were applied to Langmuir, Freundlich and Dubinin–Raduskavich (D–R) isotherm models. Overall, the results indicated that the suggested biosorbent system may be an effective and economic candidate for the removal of cadmium ions and RY2 dye from aqueous solutions.

Keywords: Biosorption, *Neurospora sitophila*, Reactive Yellow 2, Cadmium

## TEŞEKKÜR

Danışmanım Sayın Doç. Dr. Tamer AKAR'a tez konumun seçiminde ve çalışmalarım sırasında göstermiş olduğu ilgi, destek ve yardımlarından dolayı sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sürecinde her türlü bilgi, destek ve ilgisini esirgemeyen Hocam Sayın Doç. Dr. Sibel AKAR'a çok teşekkür ederim.

200819007 nolu proje kapsamında temin edilen *N. sitophila* fungal kültürü için Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu'na ve çalışmalarım sırasında gösterdikleri yardımlardan dolayı Bilecik Üniversitesi'ne çok teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında her zaman desteklerini hissettiğim arkadaşlarım Sema ÇELİK, Yrd. Doç. Dr. Burcu ANILAN, Yrd. Doç. Dr. Aslı GÖRGÜLÜ ve Yrd. Doç. Dr. İlknur TOSUN'a çok teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında maddi ve manevi yardımları ile beni destekleyen aileme ve eşime sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
<b>ÖZET</b> .....	<b>v</b>
<b>SUMMARY</b> .....	<b>vi</b>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	<b>vii</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	<b>xi</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	<b>xiii</b>
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ</b> .....	<b>xiv</b>
<b>1. GİRİŞ VE AMAÇ</b> .....	<b>1</b>
<b>2. AĞIR METALLER ve BOYARMADELER</b> .....	<b>3</b>
2.1. Ağır Metaller ve Etkileri.....	3
2.1.1. Kadmiyum (Cd <sup>2+</sup> ).....	4
2.2. Boyarmaddeler ve Etkileri.....	5
2.2.1. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması.....	6
2.2.2. Reaktif Boyarmaddeler.....	7
2.2.3. Reaktif Sarısı 2 Boyarmaddesi.....	8
<b>3. ENDÜSTRİYEL ATIKSULARIN ARITILMASINDA KULLANILAN</b>	
<b>YÖNTEMLER</b> .....	<b>10</b>
3.1. Atıksuların Genel Özellikleri.....	10
3.2. Su Arıtımında Kullanılan Alternatif Yöntemler.....	11
3.2.1. Fiziksel arıtım yöntemleri.....	11
3.2.2. Kimyasal arıtım yöntemleri.....	11
3.2.3. Biyolojik arıtım yöntemleri.....	13
3.2.4. İleri arıtım yöntemleri.....	15



İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

<b>4. BİYOSORPSİYON.....</b>	<b>19</b>
4.1. Biyosorpsiyonda Kullanılan Biyosorbentler .....	20
4.2. Biyosorpsiyonda Kullanılan Fungal Biyoküteller.....	21
4.3. İmmobilize Biyoküteller.....	22
4.4. Biyosorpsiyonu Etkileyen Faktörler.....	22
4.4.1. pH.....	22
4.4.2. Biyokütle özellikleri.....	23
4.4.3. Sıcaklık.....	23
4.4.4. Karıştırma hızı.....	24
4.4.5. Kirletici özellikleri.....	24
4.5. Biyosorpsiyon Kinetiği.....	24
4.5.1. Lagergren yalancı birinci dereceden kinetik modeli.....	25
4.5.2. Yalancı ikinci dereceden kinetik modeli.....	25
4.5.3. Tanecik içi difüzyon modeli.....	26
4.6. Biyosorpsiyon İzotermi.....	27
4.6.1. Langmuir izoterm modeli.....	27
4.6.2. Freundlich izoterm modeli.....	28
4.6.3. Dubinin-Radushkevich (D–R) izoterm modeli.....	29
4.7. Biyosorpsiyon Termodinamiği.....	30
<b>5. MATERYAL VE METOD.....</b>	<b>32</b>
5.1. Serbest Biyokütlenin Hazırlanması.....	32
5.2. İmmobilize Biyokütlenin Hazırlanması.....	33
5.3. Reaktif ve Çözeltiler.....	34
5.3.1. Metal çözeltilerinin hazırlanması.....	34
5.3.2. Boyarmadde çözeltilerinin hazırlanması.....	34
5.4. Kesikli Sistemde Metal Biyosorpsiyonu Çalışmaları.....	34

**İÇİNDEKİLER (devam ediyor)**

5.5. Sürekli Sistemde Cd <sup>2+</sup> Biyosorpsiyon Çalışmaları.....	35
5.6. Kesikli Sistemde RS2 Boyarmadde Biyosorpsiyon Çalışmaları.....	37
5.7. Sürekli Sistemde RS2 Boyarmaddesi Biyosorpsiyon Çalışmaları.....	38
5.8. Biyosorpsiyonun Kinetik Modeller ile Değerlendirilmesi.....	39
5.9. Biyosorpsiyonun İzoterm Modelleri ile Değerlendirilmesi.....	39
5.10. Atıksu Ortamında Biyosorpsiyon Çalışmaları.....	40
5.11. Zeta Potansiyeli, SEM, EDX ve FTIR Analizleri.....	40
<b>6. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA.....</b>	<b>41</b>
6.1. Serbest ve İmmobilize Biyokütleler ile Kadmiyum İyonları ve Reaktif Sarısı 2 Boyarmaddesinin Biyosorpsiyonu.....	41
6.1.1. Biyosorpsiyona çözeltinin başlangıç pH'sının etkisi.....	41
6.1.2. Biyosorpsiyona biyosorbent miktarının etkisi.....	44
6.1.3. Biyosorpsiyona sıcaklık ve etkileşim sürenin etkisi.....	47
6.1.4. Biyosorpsiyonun kinetik değerlendirilmesi.....	51
6.1.5. Biyosorpsiyon izotermi .....	55
6.1.6. Biyosorpsiyon termodinamiği .....	59
6.2. Sürekli Sistemde Kadmiyum İyonları ve Reaktif Sarısı 2 Boyarmaddesinin Biyosorpsiyonu.....	60
6.3. Atıksu Ortamında Biyosorpsiyon Uygulamaları.....	62
6.4. Desorpsiyon ve Tekrar Kullanılabilirlik.....	65
6.5. Kırılma Noktası Eğrisi.....	67
6.6. FTIR Analizi.....	69
6.7. SEM ve EDX Analizleri.....	77
<b>7. SONUÇ.....</b>	<b>87</b>
<b>8. KAYNAKLAR DİZİNİ.....</b>	<b>89</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 RS2 boyarmaddesinin kimyasal yapısı .....	9
6.1 <i>N. sitophila</i> , pirina ve <i>N. sitophila</i> –pirina biyosorbent sistemi ile Cd <sup>2+</sup> iyonları biyosorpsiyonuna başlangıç pH'sının etkisi .....	41
6.2 Serbest ve immobilize <i>N. sitophila</i> biyokütlelerinin farklı pH değerlerindeki zeta potansiyeleri .....	42
6.3 Serbest ve immobilize <i>N. sitophila</i> ile RS2 biyosorpsiyonuna başlangıç pH'sının etkisi.....	44
6.4 <i>N. sitophila</i> , pirina ve <i>N. sitophila</i> –pirina biyosorbent sistemi ile Cd <sup>2+</sup> iyonları biyosorpsiyonuna biyosorbent miktarının etkisi.....	45
6.5 <i>N. sitophila</i> , pirina ve <i>N. sitophila</i> –pirina biyosorbent sistemi ile RS2 biyosorpsiyonunda biyosorbent miktarının etkisi.....	46
6.6 <i>N. sitophila</i> ve <i>N. sitophila</i> –pirina biyosorbent sistemi ile Cd <sup>2+</sup> biyosorpsiyonunun zamana karşı değişimi.....	48
6.7 Serbest <i>N. sitophila</i> ile RS2 biyosorpsiyonunun zamana karşı değişimi.....	49
6.8 <i>N. sitophila</i> –pirina biyosorbent sistemi ile RS2 biyosorpsiyonunun farklı sıcaklıklarda zamana karşı değişimi.....	50
6.9 Serbest <i>N. sitophila</i> ile Cd <sup>2+</sup> biyosorpsiyonu için yalancı ikinci dereceden kinetik grafiği .....	53
6.10 <i>N. sitophila</i> –pirina biyosorbent sistemi ile Cd <sup>2+</sup> biyosorpsiyonu için yalancı ikinci dereceden kinetik grafiği.....	53
6.11 Serbest <i>N. sitophila</i> ile RS2 biyosorpsiyonu için yalancı ikinci dereceden kinetik grafiği.....	54
6.12 <i>N. sitophila</i> –pirina biyosorbent sistemi ile farklı sıcaklıklarda RS2 biyosorpsiyonu için yalancı ikinci dereceden kinetik grafiği.....	54
6.13 Serbest <i>N. sitophila</i> ile Cd <sup>2+</sup> biyosorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği .....	57
6.14 <i>N. sitophila</i> –pirina biyosorbent sistemi ile Cd <sup>2+</sup> biyosorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği.....	57
6.15 Serbest <i>N. sitophila</i> ile RS2 biyosorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği.....	58
6.16 <i>N. sitophila</i> –pirina biyosorbent sistemi ile RS2 biyosorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği .....	58
6.17 Biyosorbent sistemi ile RS2 biyosorpsiyonu için ln K <sub>L</sub> ' ye karşı 1/T grafiği.....	59
6.18 <i>N. sitophila</i> , pirina ve <i>N. sitophila</i> –pirina biyosorbentleri ile Cd <sup>2+</sup> biyosorpsiyonuna ait biyosorpsiyon-desorpsiyon döngüsü grafiği.....	66
6.19 <i>N. sitophila</i> , pirina ve <i>N. sitophila</i> –pirina biyosorbentleri ile RS2 boyarmaddesinin biyosorpsiyon-desorpsiyon döngüsü .....	67
6.20 <i>N. sitophila</i> –pirina biyosorbent sistemi ile Cd <sup>2+</sup> biyosorpsiyonuna ait kırılma noktası eğrisi grafiği .....	68
6.21 <i>N. sitophila</i> –pirina biyosorbent sistemi ile RS2 boyarmaddesi biyosorpsiyonuna ait kırılma noktası eğrisi grafiği .....	69
6.22 <i>N. sitophila</i> FTIR spektrumu .....	70
6.23 <i>N. sitophila</i> –Cd <sup>2+</sup> FTIR spektrumu .....	71
6.24 <i>N. sitophila</i> –RS2 FTIR spektrumu.....	72
6.25 <i>N. sitophila</i> –pirina FTIR spektrumu.....	73

**ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)**

<b><u>Sekil</u></b>		<b><u>Sayfa</u></b>
6.26	<i>N. sitophila</i> –pirina–Cd <sup>2+</sup> FTIR spektrumu.....	74
6.27	<i>N. sitophila</i> –pirina–RS2 FTIR spektrumu.....	75
6.28	<i>N. sitophila</i> biyokütlesinin SEM görüntüleri.....	78
6.29	Pirina üzerine immobilize edilmiş <i>N. sitophila</i> biyokütlesinin SEM görüntüleri	78
6.30	Serbest <i>N. sitophila</i> 'nın EDX spektrumu .....	80
6.31	<i>N. sitophila</i> 'nın Cd <sup>2+</sup> biyosorbsiyonundan sonraki EDX spektrumu.....	81
6.32	<i>N. sitophila</i> 'nın RS2 biyosorpsiyonundan sonraki EDX spektrumu.....	82
6.33	<i>N. sitophila</i> –pirina biyosorbent sistemi EDX spektrumu.....	83
6.34	<i>N. sitophila</i> –pirina biyosorbent sisteminin Cd <sup>2+</sup> biyosorpsiyondan sonraki EDX spektrumu.....	84
6.35	<i>N. sitophila</i> –pirina biyosorbent sisteminin RS2 biyosorpsiyonundan sonraki EDX spektrumu.....	85

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
5.1 <i>N. sitophila</i> fungal kültürünün sıvı besiyeri ortamında büyümesi için gerekli besiyeri bileşenleri .....	32
6.1 Serbest ve immobilize <i>N. sitophila</i> ile Cd <sup>2+</sup> biyosorpsiyonuna ait kinetik parametreler .....	52
6.2 Serbest ve immobilize <i>N. sitophila</i> ile RS2 biyosorpsiyonuna ait kinetik parametreler .....	52
6.3 Serbest ve immobilize <i>N. sitophila</i> ile kesikli sistemde Cd <sup>2+</sup> biyosorpsiyonu için izoterm parametreleri.....	56
6.4 Serbest ve immobilize <i>N. sitophila</i> ile kesikli sistemde RS2 biyosorpsiyonu için izoterm parametreleri.....	56
6.5 Biyosorbent sistemi ile RS2 biyosorpsiyonu için termodinamik Parametreler.....	60
6.6 Sürekli sistemde immobilize biyokütlenin Cd <sup>2+</sup> biyosorpsiyon verimi üzerine akış hızı ve biyosorbent miktarının etkisi.....	61
6.7 Sürekli sistemde <i>N. sitophila</i> –pirina biyosorbent sisteminin RS2 biyosorpsiyon verimi üzerine akış hızı ve biyosorbent miktarı etkisi.....	62
6.8 Sentetik atıksu bileşenleri .....	62
6.9 Metal içeren gerçek atıksu bileşenleri .....	63
6.10 Boyarmadde içeren sentetik boyarmadde atıksu bileşenleri .....	64
6.11 Boyarmadde içeren gerçek atıksu bileşenleri .....	64

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
$C_0$	Başlangıç biyosorbat derişimi
$C_e$	Dengede çözeltide kalan biyosorbat derişimi
$K_F$	Freundlich biyosorpsiyon izoterm katsayısı
$n$	Freundlich izoterm sabiti
$K_L$	Langmuir izoterm sabiti
$r^2$	Regresyon katsayısı
$pH$	Çözeltideki hidrojen iyonu molar derişiminin eksi logaritması
$K_1$	Yalancı birinci derece hız sabiti
$q_{max}$	Maksimum biyosorpsiyon kapasitesi
$q_e$	Dengedeki biyosorpsiyon kapasitesi
$q_t$	Herhangi bir zamandaki biyosorpsiyon kapasitesi
$k_2$	Yalancı ikinci derece hız sabiti
$q_2$	Maksimum biyosorpsiyon kapasitesi
$t^{1/2}$	Yarılanma süresi
$k_p$	Tanecik içi difüzyon hız sabiti
$\beta$	Biyosorbatın 1 molü başına biyosorpsiyon ortalama serbest enerjisiyle ilgili sabit
$\varepsilon$	Polanyi potansiyeli
$R$	İdeal gaz sabiti
$T$	Mutlak sıcaklık
$E$	Biyosorpsiyonun ortalama serbest enerjisi
$\Delta G^\circ$	Serbest enerji değişimi
$\Delta H^\circ$	Entalpi değişimi
$\Delta S^\circ$	Entropi değişimi
$V$	Hacim
$^\circ C$	Santigrat derece
$R_L$	Langmuir izoterm ayırma faktörü
$J$	Joule

**SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam ediyor)**

<b><u>Kısaltmalar</u></b>	<b><u>Açıklama</u></b>
cm	Santimetre
dk	Dakika
et.al	ve diğerleri
L	Litre
m	Biyosorbent kütlesi
mL	Mililitre
M	Molar
mg	Miligram
RS 2	Reaktif Sarı 2
vb.	ve benzeri
vd.	ve diğerleri
UV	Ultraviyole
AAS	Atomik absorpsiyon spektroskopisi
nm	nanometre
D-R	Dubin-Radushkevich
g	gram
FTIR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
BOİ	Biyolojik oksijen ihtiyacı
KOİ	Kimyasal oksijen ihtiyacı
PDA	Potato dekstroz agar

## BÖLÜM 1

### GİRİŞ VE AMAÇ

Ülkemizde ve tüm dünyada çevre sorunları ve bu sorunların çözümlerine yönelik çalışmaların sayısı her geçen gün hızla artmaktadır. Çevre bilincinin artmakta olduğu günümüzde çevre kirliliğini en aza indirmek amacıyla pek çok yeni teknik ve yöntem geliştirilmektedir. Çevresel kirlilikler arasında oldukça önemli bir yer tutan su kaynaklarının kirlenmesi, yeryüzündeki kullanılabilen sınırlı su kaynakları düşünüldüğünde hızlı ve etkili çözümler bekleyen önemli bir sorun durumundadır.

İnsanlığın yaşam kalitesini arttırmak adına canlı organizmalardan veya bu organizmaların çeşitli kısımlarından yararlanan biyokimya, mikrobiyoloji ve mühendislik bilimlerinin entegre uygulama alanında bulunan biyoteknoloji pek çok alan için olduğu gibi su kirliliğinin önlenmesinde de çevre dostu alternatifler sunmaktadır (Telefoncu, 1995; Theimand and Palladino, 2004).

Sulu ortamdan organik ve inorganik kirleticilerin giderimi olarak tanımlanan biyosorpsiyon yöntemi son dönemde üzerinde en fazla çalışılan biyoteknolojik konulardan birisidir. Biyosorpsiyon yöntemi, pek çok kirletici üzerinde etkili bir şekilde kullanım potansiyeli taşımaktadır. Bu yöntem ile atıksularda bulunan çözünmüş organik maddeler, toksik maddeler, ağır metaller ve boyarmaddeler gibi kirleticiler giderilebilmektedir. Fungal, algal, bakteriyel ve bitkisel kökenli biyomateryaller ve yine biyolojik kökenli bazı endüstriyel atıklar biyosorpsiyon sürecinde biyosorbent olarak kullanılabilir (Diniz et al, 2008; Akar et al., 2008 ; Akar et al., 2009a; Villaescusa et al., 2004; Annadurai et al., 2002).

Biyosorbent olarak kullanılacak olan madde; ekonomik, yüksek performanslı ve kolay elde edilebilir olmalıdır. Ayrıca biyosorpsiyon sonunda arıtılan ortamda zararlı etkiler bırakmaması da oldukça önemlidir. İmmobilizasyon ise etkili ve ekonomik biyosorbentler geliştirilebilmesi için son dönemde uygulanan yöntemlerden birisidir.



İmmobilizasyon ile biyokütlenin başta mekanik kararlılık olmak üzere pek çok özelliğinin iyileştirilmesi hedeflenir. Biyosorpsiyonda önemli olan bir diğer faktörde biyokütlenin desorpsiyon (tekrar kullanılabilirlik) özelliğidir. Geliştirilen biyokütlenin tekrar kullanılabilir olması çok önemli bir özelliktir. Çünkü var olan pek çok arıtma yönteminde arıtımda kullanılan maddenin kendisi bir atık haline gelmektedir. Bu çalışmada, boyarmadde ve metal giderimine yönelik etkili, ekonomik ve kolay elde edilebilir bir biyosorbent geliştirilmesi amaçlanmış ve bu amaçla kadmiyum iyonları ve reaktif sarısı 2 boyarmaddesi hedef kirleticiler olarak seçilmiştir.

Çalışmanın ilk bölümünde serbest haldeki *Neurospora sitophila* fungal biyokütlesinin, sulu çözeltilerden kadmiyum iyonları ve Reaktif sarısı 2 boyarmaddesinin biyosorpsiyonundaki optimum koşullar kesikli sistemde araştırılmıştır. Literatürde, *N. sitophila* fungal kültürü ile lityum ve uranil iyonları giderimi ile protein zenginleştirme çalışmalarına (Tsuruta, 2005; Shojaosadati et al., 1999; Tsuruta 2002) rastlanmış olup belirtilen türün reaktif boyarmadde gideriminde biyosorbent olarak kullanımı ilk kez araştırma grubumuz tarafından ortaya konmuştur (Çelik, 2011). Bu türün kadmiyum iyonları ve Reaktif sarısı 2 boyarmaddesi gideriminde kullanımına yönelik çalışmalara rastlanmamıştır.

Çalışmanın ikinci bölümünde ise biyokütlenin özelliklerinin geliştirilebilmesi amacıyla *N. sitophila* hücreleri, zeytinyağı fabrikası atığı olan pirina biyokütlesi üzerine immobilize edilmiştir. Bir biyosorbent olarak pirinanın kullanıldığı çalışmalar olsada (Pagnenelli et al., 2003; Pagnenelli et al., 2005; Banat et al., 2007; Akar et al., 2009b) ilk kez çalışmamızda, immobilizasyon destek maddesi olarak kullanılmıştır. Immobilize biyosorbent ile boyarmadde ve metal giderimindeki optimum koşullar, kesikli ve sürekli sistemlerde araştırılmıştır. Ayrıca immobilize biyokütlenin tekrar kullanılabilirliğine yönelik çalışmalar yapılmış ve geliştirilen biyokütle sistemi gerçek ve sentetik atıksulara uygulanmıştır. Biyokütlenin büyük ölçeklerde uygulanabilirliğinin araştırılması için kırılma noktası eğrileri çıkarılmıştır. Son olarak FTIR, SEM, EDX ve zeta potansiyeli analizleri ile biyosorpsiyon mekanizması aydınlatılmaya çalışılmıştır.

## BÖLÜM 2

### AĞIR METALLER ve BOYARMADELER

Teknolojik ve endüstriyel gelişmeler; insanların yaşam kalitesini arttırmakla beraber, önemli çevre sorunlarını da beraberinde getirmektedir. Her türlü maddenin doğal birikiminin üstündeki değerlerde çevrede bulunması çevre kirliliği olarak adlandırılmaktadır. Su kirliliği ise çevre kirliliğinin en önemli grubunu oluşturmaktadır. Evsel, endüstriyel veya diğer kullanımlar sonucu özellikleri kısmen veya tamamen değiştirilmiş sular atıksu olarak adlandırılmaktadır. Atıksularda bulunan çözülmüş organik maddeler, toksik maddeler, ağır metaller ve boyarmaddeler suyun kimyasal özelliğini etkileyen maddelerdir (Gönen, 2006; Kertmen, 2006; Akpınar 1998).

Ağır metaller ve boyarmaddeler; sularda düşük oranlarda bulunmaları halinde bile canlılara zarar verebilen maddelerdir. Bu maddeleri içeren atıksular, arıtılması en güç sulardır. Ağır metaller ve boyarmaddeler taşıdıkları teknolojik önem nedeniyle pek çok alanda yaygın olarak kullanılmakta ve bu kullanım sıklıkları onların atıksu içerisinde istenmeyen derişimlerde olmasına yol açmaktadır. Bu nedenle kirlilik kaynaklarından oluşan atıksular, çevreye verilmeden önce arıtılarak çeşitli su standartlarına göre izin verilen kirlilik değerlerinin altına düşürülmelidir (Bahadır, 2005; Gönen, 2006).

#### 2.1. Ağır Metaller ve Etkileri

Ağır metaller, düşük konsantrasyonlarında bile insan sağlığına zararlı olabilen maddelerdir. Eser miktarlarda bile zararlı olabilen bu maddeler arasında en önemli grubu Pb, Be, Cr, Ni, Sb, Mn, Cd, Ag, Hg, Se ve Zn gibi elementler oluşturmaktadır.

İçme sularında ve atıksulardaki ağır metal içeriğinin çoğu kez izin verilen yasal sınırları aşmasından dolayı, ağır metal kirliliği dünyada pek çok ülkede önemli bir çevre sorunu haline gelmiştir (Sarı and Tuzen, 2008; Ünlü ve Ersöz, 2006; Martins et al, 2006).

Ağır metaller; canlılarda pek çok sistemin çalışmasını olumsuz etkilemektedir. Ağır metallerin etkilediği sistemler arasında bağışıklık sistemi, hormonal sistem, sinir sistemi, enzimler ve dolaşım sitemi sayılabilir (Siegel, 2002).

Ağır metal içeren sular genellikle asidik, suda yaşayan ve bu suyu kullanan canlılar için zehirleyici nitelikte olan sulardır. Bu metallerin toksik ve kanserojenik etkilerinin yanında biyobirikimleri de söz konusudur. Özellikle kadmiyum, kurşun ve krom gibi ağır metaller fizyolojik olarak atılamadıkları için, canlı vücudunda birikime uğramaktadır (Bahadır, 2005).

Ağır metal kirliliği içeren atıksular pek çok endüstri kolundan sulara bulaşabilir. Bunlar arasında; metal ve maden endüstrisi atıksuları, kaplama, kağıt, otomotiv, elektronik ve malzeme endüstrisi atıksuları sayılabilir (ubuku, 1998; Ucu, 2001; Bahadır, 2005).

### 2.1.1. Kadmiyum ( $Cd^{2+}$ )

Atom numarası 48 ve kütle numarası 112,4 g mol<sup>-1</sup>'dir. Metalik parlaklığa sahiptir. Kadmiyum bileşikleri ve tuzları son derecede zehirli maddelerdir. Kadmiyum doğada kadmiyum sülfür ( $CdS$ ), kadmiyum karbonat ( $CdCO_3$ ) ve çinko cevherlerinin yanında nadir olarak bulunur (Etc, 2008; şahinci, 1991).

Kadmiyum; çeşitli alaşımların bileşimlerinde, PVC stabilizasyonunda, endüstriyel olarak nikel/kadmiyum pillerde, plastik ve camların yapılarında pigment olarak, korozyona karşı dayanıklı olması nedeniyle uçak, otomobil ve gemi endüstrilerinde kullanılan çeliklerin kaplanmasında, katalizör ve batarya üretiminde, düşük erime noktalı alaşımlarda, yarı iletken malzemelerin yapımında ve elektronik endüstrisinde kullanılır (Gültekin, 2005; Etc, 2008; Bahadır, 2005).

Kadmiyum evre ve canlı sistemlerde kolayca birikebilen toksik metallerden biridir. Maden, kaplama, plastik, pil ve pigment endüstrileri gibi pek çok endüstri kolu tarafından çevreye verilmektedir. Kadmiyumun atıksularda ve içme sularındaki izin verilen

değerleri sırasıyla 0,1 ve 0,05 mgL<sup>-1</sup> olarak belirtilmiştir. Çeşitli çalışmalarda kadmiyumun insan sağlığı üzerinde; renal bozukluklar, akciğer yetmezliği, kemik lezyonları, kanser ve hipertansiyon gibi olumsuz etkileri olduğu rapor edilmiştir (Yin and Blanch, 1989; Sharma, 1995; Gupta and Rastogi, 2008).

## 2.2. Boyarmaddeler ve Etkileri

Boyarmaddeler, cisimlerin renklendirmesinde, dış etkenlerden korunmasında ve güzel görünümün sağlanmasında kullanılan maddelerdir. Sentetik boyarmaddeler, başlıca tekstil endüstrisi (Won and Yun, 2008) olmak üzere, deri (Kabdalı et al., 1999), plastik (Ikegami et al., 2009), kağıt (Ivanov et al., 1996), gıda (Poul et al., 2009), saç boyası (Scarpi et al., 1998), inşaat ve baskı endüstrisi gibi pek çok alanda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

Çok çeşitli türde olan bu maddeler genelde uzun zincirli, birden fazla aromatik halka, birden fazla çift bağ ve değişik fonksiyonel gruplar taşımaları nedeniyle biyolojik ayrışabilirlikleri az olan, dayanıklı ve kalıcı, çoğu zehirli kimyasal maddelerdir (Gurnham, 1965; Gönen'den 2006). Dünya çapında yılda 100.000 den fazla ticari boya türü üretimi olduğu ve bu boyaların yıllık üretim miktarının 7.10<sup>5</sup>-1.10<sup>6</sup> ton arasında olduğu tahmin edilmektedir. Üretim ve boyama süreçleri sırasında üretilen bu boyaların % 10–20'sinin kaybedildiği ve bunun sonucunda da büyük miktarlarda boya içeren atıksuların ortaya çıktığı bilinmektedir (Gao et al., 2010).

Tekstil endüstrisinde pek çok kimyasal madde içeren büyük hacimlerde su kullanılması nedeniyle, tekstil endüstrisi atıksuları, en sorunlu atıkların başında gelir. Çünkü bu sular renkliliğinden dolayı gözle görülebilir kirliliğinin yanında; yüksek kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ), atıksudaki katı madde miktarı ve içerik olarak toksik bileşenlerinden dolayı da büyük tehlike oluşturmaktadır (Won and Yun, 2008; Aksu, 2005). Ayrıca boyar maddeler kullanımları sırasında solmaya maruz kaldıklarından dolayı; kimyasal yapıları nedeniyle, ışığa ve birçok kimyasala karşı

dayanıklı olarak üretilmektedirler (Poots and McKay, 1976; McKay, 1979; Won and Yun, 2008).

Boyarmaddeler kromofor adı verilen renk verici gruplar içerirler. Renksiz hidrokarbonlar kromofor gruplarının bağlanması ile renkli hale getirilebilirler. Kromofor bağlanmış hidrokarbon grupları kromojen olarak adlandırılırlar (Zollinger, 1991; Erkurt, 2006). Kromojenler, “oksokrom” adı verilen ikinci bir grup da içerirler. Oksokromlar, kromofora bağlanarak renk şiddetini arttırlar. Oksokroma örnek olarak hidroksil, amino ve sülfon grupları verilebilir (Başer ve İnanıcı, 1990; Erkurt, 2006).

### 2.2.1. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

Boyarmaddeler kullanım alanlarına, çözünürlüklerine, kimyasal yapılarına ve boyama özelliklerine göre çeşitli şekillerde sınıflandırılabilirler. Ayrıca boyarmaddeler yapıldığı maddelere göre organik ve inorganik kaynaklı boyarmaddeler olmak üzere iki şekilde sınıflandırılırlar. İnorganik boyarmaddeler pigmentlerden yapılırlar. Organik boyarmaddeler ise petrol ve çeşitli hidrokarbon türevlerinden üretilirler. Aşağıda boyarmaddelerin sıklıkla kullanılan sınıflandırma türleri gösterilmiştir (Shreve and Brink, 1985; Başer ve İnanıcı, 1990; Gönen, 2006; Christie, 2007; Çelik, 2011).

Yapıldığı maddelere göre boyarmaddeler;

- \* Organik
- \* İnorganik

Çözünürlüklerine göre boyarmaddeler;

- \* Suda çözünen boyarmaddeler
- \* Suda çözünmeyen boyarmaddeler

Uygulama yöntemine göre boyarmaddeler;

- \* Anyonik boyarmaddeler
- \* Katyonik boyarmaddeler
- \* Uygulama öncesi kimyasal reaksiyon gerektiren boyarmaddeler
- \* Özel renklendirici sınıflar

Kimyasal yapılarına göre boyarmaddeler;

- \* Azo boyarmaddeler
- \* Nitro boyarmaddeler
- \* Karbonil boyarmaddeleri
- \* Kükürt boyarmaddeleri
- \* Azo [18] annulen boyarmaddeleri
- \* Metal kompleks boyarmaddeleri
- \* Arilmetin ve polimetin boyarmaddeleri

### 2.2.2. Reaktif Boyarmaddeler

Reaktif boyarmaddeler; elyaf, selüloz ve pamuk esaslı maddelerin boyanmasında kullanılan azo grubu içeren anyonik karakterli ve suda çözünürlüğü yüksek olan boyarmaddelerdir. Reaktif boyarmaddelerde başlıca üç temel grup bulunmaktadır. Bu gruplar, suda çözünebilen, moleküle renk veren ve reaktif gruplardır. Reaktif grup; bağlanacak yüzey ile kovalent bağ oluşturan gruptur. Bu boyarmaddeler ile boyanacak yüzey arasında kovalent bağ oluşumundan dolayı reaktif boyarmaddeler, diğer tüm boyarmadde sınıflarından ayrılırlar (Çiçek, 2007).

Reaktif boyarmaddeler tipik olarak, vinil sülfon, klorotriazin ve trikloropirimidin gibi farklı tip reaktif gruplarla kombine olmuş, azo temelli kromofor gruplar taşımaktadırlar. Anyonik ve iyonik boyaların yapısında bulunan bu kromofor grupların, çoğunlukla azo veya antrakinin gruplarından oluşmasından dolayı, azo bağlarının indirgenmesi sonucunda atıksularda toksik aminler oluşmaktadır (Akyol, 2008).

Reaktif boyarmaddelerin renkleri parlak ve canlıdır, renk sabitlenmesi ve tekrarlanabilirliği yüksek, ayrıca uygulanması kolay boyarmaddelerdir. Selülozik elyafın boyanması yanında yün, ipek, naylon ve derinin boyanmasında da kullanılırlar (Çiçek, 2007).

Bütün reaktif boyarmaddelerin ortak özelliği, hepsinin kromofor denilen renkli grup yanında, bir reaktif, bir de moleküle çözünürlük sağlayan grup içermeleridir. Reaktif grup

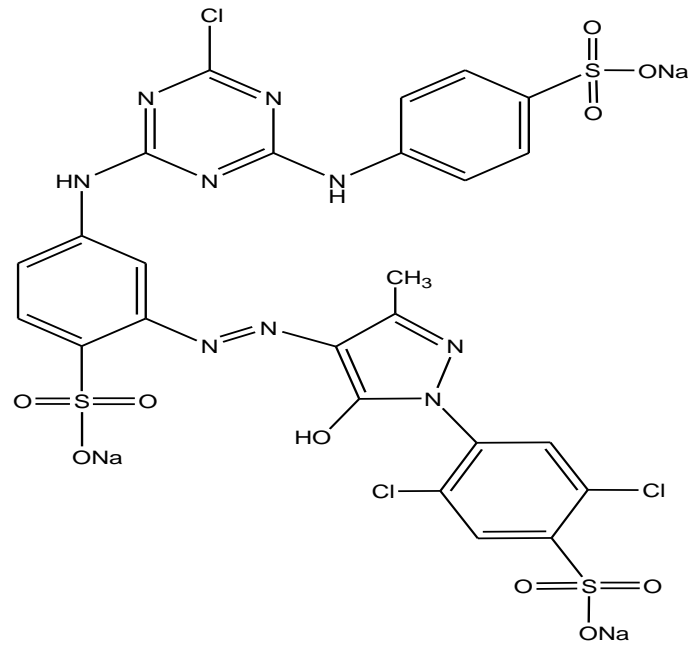
molekülün renkli kısmına bağlıdır. Boyarmaddenin reaksiyon yeteneğini ve hızını bu grup belirler (Çiçek, 2007). Bu boyalar daha çok kırmızı, sarı ve oranj renklerin eldesinde kullanılırlar. Türkiye'deki reaktif boyarmadde tüketimi yılda yaklaşık 5700 ton dolayındadır (Gönen, 2006; Clarke and Anlıker, 1980; Çelik, 2011). Piyasada kullanılmakta olan boyaların % 70'ni azo kromoforlu reaktif boyalar oluşturmaktadır (Dokuzoğlu vd., 2008). Suda çözünen reaktif boyarmaddeler, çoğu kez geleneksel arıtma sistemlerinden etkilenmeden geçmelerinden dolayı çevre kirliliğinde ciddi problemler yaratmaktadır.

### 2.2.3. Reaktif Sarısı 2 Boyarmaddesi

Reaktif sarısı 2 (RS2) boyarmaddesi diğer adı Cibacron Brilliant Yellow 2 olan ve Türk tekstil endüstrisinde yaygın bir şekilde kullanılan anyonik reaktif bir boyarmaddedir.

RS2 boyarmaddesi molekül formülü  $C_{25}H_{18}Cl_3N_9O_{10}S_3 \cdot 3Na$ , mol kütlesi;  $872,97 \text{ g mol}^{-1}$  olan sudaki çözünürlüğü oldukça yüksek bir boyarmaddedir. Kimyasal yapısında bir adet  $-N=N-$  çift bağ içermesinden dolayı mono azo boyarmadde sınıfına girmektedir. Belirtilen boyarmadde; tekstil endüstrisinin yanında pH, üre ve amonyak için optik sensör olarak da kullanılabilir. Ayrıca magnezyum için fotometrik indikatör olarak ve polipirol filmlerin elektrokimyasal sentezinde de RS2 boyarmaddesi kullanılmaktadır (Mascini, 1995; Egawa et al., 2006; Taras, 1948; Eiras et al., 2003; Bingöl vd; 2010). Liretatürde; RS2 boyarmaddesinin adsorpsiyon yöntemi ile giderilmesinde sepiolitin kullanıldığı çalışmalara (Bingöl vd, 2010), biyosorpsiyon yöntemi ile giderilmesinde ise; lizin fermentasyon prosesinde oluşan atık biyokütle (*Corynebacterium glutamicum*) (Won and Yun, 2008) ve aktive edilmiş çamur biyokütlelerinin (Aksu, 2001) kullanıldığı çalışmalara rastlanmış olup, belirtilen boyarmaddenin *N. sitophila* fungal biyokütlesi ile giderimine yönelik çalışmalara rastlanmamıştır.

RS2 boyarmaddesinin kimyasal yapısı Şekil 2.1'de gösterilmektedir.



Şekil 2.1. RS2 boyarmaddesinin kimyasal yapısı



## BÖLÜM 3

### ENDÜSTRİYEL ATIKSULARIN ARITILMASINDA KULLANILAN YÖNTEMLER

#### 3.1. Atıksuların Genel Özellikleri

Atıksular içerikleri bakımından çok çeşitli kirlilik unsurlarına sahiptir. Atıksularda bulunan kirleticiler arasında organik ve inorganik maddeler, radyoaktif maddeler, ağır metaller, asit ve alkaliler, pestisitler, boyarmaddeler ve zararlı mikroorganizmalar sayılabilir (Harrison, 1990; Çelik, 2011). Atıksuların karakterini, üretimde uygulanan işlemler, teknoloji çeşidi ve kullanılan kimyasallar belirlemektedir. Endüstriyel atıksulardaki kirleticilerin çoğu kararlı yapılar olup biyolojik olarak parçalanmaya dirençlidirler. Bu atıksuların arıtılması zor bir süreçtir ve çevresel yönden önemli bir araştırma alanıdır (Özcan and Özcan, 2004; Alloway and Ayres, 1993).

Atıksular genel olarak biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ) ve kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) yüksek olan sulardır (McKay, 1984). Atıksuyun karakteristik özelliğini, suda bulunan maddeler kadar suyu kullanan endüstri dalında etkilemektedir. Örneğin tekstil endüstrisi sularında sıcaklık oldukça yüksektir. Çünkü boyama işlemleri sırasında sıcaklığın 90 °C'nin üzerinde olduğu yıkama suları kullanılmaktadır. Yine metal ve boya endüstrilerinde çeşitli işlemler sırasında inorganik tuzların kullanılmasından dolayı bu suların iletkenlikleri de oldukça yüksektir (Buckley, 1992). Ayrıca tekstil endüstrisi atıksuları genellikle bazik karakterde olmasına rağmen ağır metal içeren sular genellikle asidik karakterdedir. Uygulamalar sırasında çeşitli kimyasal ilaveleriyle pH değerlerinde ani değişimler (pH 2–12) meydana gelebilmektedir (Buckley, 1992; Arceivala 2002). Metal içeren suların asidik karakteri ve atık sularda bulunan yağların ve sabunların ayrışması sonucu oluşan yağ asitleri kanalizasyon borularında korozyon etkisi yapmaktadır (Şengül, 1991). Yine atıksularda bulunan maddelerin pek çoğunun kötü koku yaptığı da bilinmektedir.

### 3.2. Su Arıtımında Kullanılan Alternatif Yöntemler

Atıksu arıtım yöntemleri fiziksel, kimyasal, biyolojik ve ileri arıtım teknikleri olarak sınıflandırılabilir. Atık su arıtımı için kullanılan kesin bir yöntem yoktur. Atık suyun çeşidine göre kullanılacak yöntem ve/veya yöntemler değişmektedir. Bu yöntemlerden her biri su arıtımı için tek başına kullanılabilirdiği gibi birkaç yöntem aynı anda bir arada da kullanılabilir (Samsunlu, 1987; Robinson et al., 2001; Başbüyük vd., 1998; Demir vd., 2000; Robinson et al., 2001; Berkün, 2006).

#### 3.2.1. Fiziksel arıtım yöntemleri

Fiziksel arıtım yöntemleri daha çok ön arıtım niteliğindedir. Bu yöntemler ile atıksudaki kirleticiler tam olarak arıtılamaz. Fiziksel yöntemler arasında; ızgaralar, elekler, kum tutucular, yüzen madde tutucular, dengeleme, çökeltme ve yüzdürme havuzları sayılabilir. Fiziksel yöntemler ile daha çok çökelebilen ve yüzebilen maddeler ortamdan uzaklaştırılmaktadır. Fiziksel arıtmadan daha sonra kimyasal ve/veya biyolojik işlemler uygulanır. Bu işlemlerinde yetersiz olduğu durumlarda daha üst düzey arıtım sağlayan ileri arıtma işlemleri uygulanır (Samsunlu, 1987; Demir vd., 2000; Topacık, 2000).

#### 3.2.2. Kimyasal arıtım yöntemleri

Fiziksel arıtım yöntemleri ile giderilemeyen, suda çözünmüş veya askıda kalan maddelerin, suya kimyasal madde ekleyerek uzaklaştırılması işlemidir (Samsunlu, 1987; Demir vd., 2000). Atıksuların kimyasal yöntemlerle arıtılması en çok rağbet gören yöntem olmuştur. En fazla kullanılan kimyasal arıtım yöntemleri arasında, Kimyasal Çöktürme, Koagülasyon–Flokülasyon, Yükseltgenme–İndirgenme ve Fotokimyasal Yöntemler sayılabilir.

Kimyasal çöktürme; sudaki kirliliğin, çökebilen bir bileşiği şekline dönüştürülmesi ile olur. Daha çok metal içeren suların temizlenmesinde kullanılır. Kimyasal çöktürmede çöktürülmek istenen madde, indirgeyerek, yükseltgeyerek ya da nötralize edilerek çökeltirilir. İndirgeyerek çökeltme yönteminde yüksek değerlikli madde, çökebilen bir

formuna indirgenir. Bu yöntem daha çok krom içeren atıkların arıtılmasında kullanılır. Yükseltgeyerek çökeltme yönteminde ise, indirgenmiş madde kararlı yükseltgenmiş ve çözünmeyen şekillerine dönüştürülür. Bu yöntem özellikle demir ve mangan iyonlarını içeren atıksular için kullanılır. Nötralizasyon-çökeltme yönteminde ise giderilecek olan atığın uzaklaştırılması için öncelikle atık nötralize edilir, daha sonra çöktürülerek arıtım sağlanır. Krom (VI), bakır (II), nikel (II), kadmiyum (II) gibi ağır metal iyonları sodyum hidroksit gibi çöktürücü reaktifler ile çöktürülerek atık sudan uzaklaştırılır (Gönen, 2006; Çabuk, 2001; Nourbakhsh, M., 1991).

Koagülasyon-Flokülasyon Yönteminde ise koagülasyon; pıhtılaşma, flokülasyon ise yumaklaştırma olarak tanımlanır. Koagülasyonda suda çözünmüş veya askıda kalmış maddelere çeşitli kimyasallar (kireç, magnezyum, demir tuzları vb) eklenip, hızla karıştırılarak askıdaki maddelerin bir araya gelmesi sağlanır. Flokülasyonda ise, koagülasyon sonucunda oluşan kararsız maddeler biraraya getirilerek yumaklar oluşturulur. Bu işlemle sudaki pek çok boyarmaddenin, organik ve inorganik bileşenlerin ve mikroorganizmaların giderimi mümkün olmaktadır. Bu yöntemler için en çok kullanılan kimyasallar arasında  $Al_2(SO_4)_3$ ,  $FeCl_3$ ,  $FeSO_4$  sayılabilir (Samsunlu, 1987; Berkün, 2006; Çelik, 2011; Kocaer ve Alkan, 2002; Turhan, 2006).

Yükseltgenme-İndirgenme Yöntemleri elektron alışverişine dayanan yöntemlerdir. Bu yöntemlerde arıtılmak istenen ortama  $H_2O_2$ , ozon, sodyum hiposülfid gibi çeşitli kimyasallar ilave edilerek arıtma sağlanır. Özellikle azo tabanlı boyarmaddelerin parçalanmasında indirgenme reaksiyonları oldukça etkilidir (Weber and Wolfe, 1987; Çelik, 2011). Bu yöntem maliyeti oldukça yüksek olan bir yöntemdir. Ayrıca son dönemde daha kararlı moleküllerin sentezlenmesi sonucunda istenilen arıtım sağlanamamaktadır. Bu yöntemin bir dezavantajıda işlem sonucunda fazla çamur üretimi söz konusudur (Mishra and Tripathy, 1993, Başıbüyük vd., 1998; Robinson et al., 2001; Forgacs et al., 2004).

Fotokimyasal Yöntemler; homojen ve heterojen yöntemler olarak ikiye ayrılmaktadır. Homojen fotokimyasal uygulamaları arasında  $H_2O_2/UV$ ,  $O_3/UV$ ,  $O_3/H_2O_2$ ,

Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) ve Fotofenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ) uygulamaları sayılabilir. Homojen fotokimyasal yöntemlerde  $\text{H}_2\text{O}_2$ , UV ışını ile etkileştirildiğinde fotoliz (ışıl bozunma) tepkimesi vererek  $\text{OH}^\bullet$  radikalleri oluşturur. Oluşan bu radikallerde ortamdaki organik molekülleri parçalar. Fotofenton yönteminde oksidasyonun daha hızlı olduğu bilinmektedir. Ayrıca bu yöntemde çökme olmaz ve en önemli üstünlüğü 200–400 nm dalga boylarında bu yöntemlerle çalışılabilir. Heterojen fotokatalitik oksidasyon yönteminde ise organik kirleticiler, UV ışığı varlığında ve yarı iletken katalizörlüğünde,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  ve mineral asitleri gibi maddelere dönüştürülür (Turhan, 2006).

### 3.2.3. Biyolojik arıtım yöntemleri

Biyolojik arıtım yöntemleri; mikroorganizmalar aracılığıyla atıksuların arıtılması olarak tanımlanır ve arıtımda kullanılan mikroorganizmanın oksijen kullanıp kullanmamasına göre aerobik ve anaerobik arıtma olarak ikiye ayrılır.

Aerobik arıtma sistemlerinde, mikroorganizmalar oksijen kullanarak atıkları parçalarlar. En yaygın kullanılan aerobik arıtım sistemleri arasında; havalandırmalı lagünler, stabilizasyon havuzları, aktif çamur sistemi, damlatmalı filtreler ve biyodiskler sayılabilir. Anerobik arıtma sistemlerinde ise, kirleticiler, oksijensiz ortamda parçalanarak,  $\text{CO}_2$  ve  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$  gibi son ürünlere dönüştürülür (Başbüyük vd., 1998).

Biyolojik arıtım yöntemlerine olan ilgi son yıllarda giderek artmaktadır. Mikroorganizmaların ortam koşullarından ve çevresel şartlardan çok fazla etkilenmeleri ve canlılıklarının devamının korunması gibi faktörler bu yöntemin sınırlayıcı bileşenleridir. Ancak, maliyetin daha düşük olması, bazı numuneler için etkili çözüm ve daha az kimyasal kullanılması gibi avantajları mevcuttur (Başbüyük vd., 1998; Demir vd., 2000; Samsunlu, 1987).

Aerobik sistemler arasında sıklıkla kullanılan bir yöntem aktif çamur sistemidir. Bu sistemde fiziksel olarak ön arıtmadan geçirilmiş olan sular havalandırma tanklarına alınır ve bu tanklarda sürekli karıştırma işlemi gerçekleştirilerek, aerobik mikroorganizmaların atıksudaki kirleticileri ayrıştırması sağlanır. Ancak bu yöntemin; atık çamur oluşumu, bu

çamurun tekrar işlenmesi zorunluluğu ve mikroorganizmaların ortamdan uzaklaştırılması gibi dezavantajları vardır (Samsunlu, 1987; Başbüyük vd., 1998 ).

Aerobik sistemlerde uygulanan başka bir yöntemde havalandırılmalı lagünlerin kullanımınıdır. Havalandırılmalı lagünlerde stabilizasyon havuzlarının mekanik havalandırıcılar tarafından havalandırılmaları gerçekleştirilir. Havalandırılmalı lagünler aktif çamur yöntemine benzemekle birlikte aktif çamur yöntemindeki gibi biriken çamur geri dönüşüme gönderilmez. Bu arıtma sistemlerinde dipte biriken çamur pompalar vasıtasıyla uzaklaştırılır. Oksijen ihtiyacı filtrelerde bırakılan çeşitli havalandırma delikleri, hava üfleyicilerle ya da fotosentez reaksiyonlarıyla sağlanır (Kocaer ve Alkan 2002).

Stabilizasyon havuzları aerobik arıtımda kullanılan en basit arıtma yöntemidir. Mikroorganizmaların biyokimyasal faaliyetlerinden yararlanarak doğal yollarla atıkların parçalanma sürecidir. İşletim kolaylığından dolayı da sıklıkla tercih edilen bir yöntemdir. Bu yöntemin dezavantajları ise biyolojik arıtımın en yavaş olduğu sistemdir, uzun zaman gerektirir. Bir diğer dezavantajı ise, havuzlar için büyük arazilerin gerekliliği ve arıtımın havuz ve iklim koşullarından çok fazla etkilenmesidir (Çelik, 2011; Gönen, 2006).

Damlatılmalı Filtrelerde atıksu; filtre içerisine konulan mikroorganizmalar aracılığı ile arıtılır. Bu filtreye gelen atıksuyun ön arıtım işlemlerinden geçmiş olması gerekmektedir. Mikroorganizmalar atıksudaki maddeleri besin maddesi olarak kullanırlar. Damlatılmalı filtrelerde verime etki eden faktörler arasında hidrolik ve organik yük, giriş suyunun organik madde konsantrasyonu ve sıcaklığı, mikroorganizmaların cins ve miktarı, filtre boyutları, geri devir miktarı ve oranı, malzeme karakteristikleri, özgül yüzey ve dispersiyon katsayısıdır (İleri, 1999).

Biyodisk sistemlerinde, diskler arasına mikroorganizma tutturulmuş dolgu malzemesi yerleştirilir. Diskler döndürülerek atıksu ile temas ettirilir. Biyodisk ünitesinde bakterilerin üzerinde bulunduğu disklerin % 60'a yakın bölümü sürekli havayla temas halindedir. Dolayısıyla biyodiskler ile arıtım kokusuzdur. Ayrıca sistemin çalışması çok az bir enerji gerektirir. Bu sistem ile arıtılan sular genellikle tarım alanında sulama suyu olarak kullanılır (Başbüyük vd., 1998; Çelik, 2011).

Anerobik arıtma sistemlerinin, aerobik arıtıma göre bazı avantajları mevcuttur. Bunlar arasında anerobik arıtımın daha az enerji ve besin gerektirmesi, kullanım maliyetinin daha az olması, yüksek atıksu içeriklerinde daha başarılı olması sayılabilir. Bu arıtımda anerobik bakterilerle karbon kaynağı başka bir karbon kaynağına dönüştürülmektedir. Bu yöntem daha çok gıda ve alkol endüstrisi atıksularında kullanılmaktadır. Bu yöntem kendi içerisinde sabit ve karıştırmalı sistemler olmak üzere ikiye ayrılır (Filiz, 2007).

### 3.2.4. İleri arıtım yöntemleri

Fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemlerle yapılan arıtımın yetersiz olduğu durumlarda daha spesifik arıtımın sağlandığı arıtım teknolojileri ileri arıtım olarak adlandırılır. Bu arıtım teknolojileri arasında; iyon değiştirme, membran ve filtreleme sistemleri, elektrokimyasal işlemler ve adsorpsiyon gibi yöntemler sayılabilir (Samsunlu, 1987; Başbüyük vd., 1998; Demir vd., 2000).

İyon değiştirme yöntemi, atıksuların arıtılmasında kullanılan ileri arıtım yöntemlerinin başında gelir. İyon değişimi hem endüstriyel tekniklerde hem de laboratuvarlarda önem taşır. Bu yöntem ile atıksulardaki anyonik veya katyonik maddeler bir iyon değiştirici vasıtasıyla ortamdan uzaklaştırılır. İyon değiştirici olarak genellikle reçineler kullanılır (Eckenfelder, 2000; Gupta and Suhas, 2009). İyon değiştirme yöntemi, iyonların çözeltilen katı bir yüzeye ya da katı bir yüzeyden çözeltilmeye transfer edildiği fiziksel ve kimyasal bir işlemdir. Bu yöntem çözeltideki iyonların katı bir yüzeyde elektrostatik güçlerle tutulan benzer yüklü iyonlarla yer değiştirmesi esasına dayanır. İyon değiştirici olarak genellikle alüminyum silikatlar, zeolit, sentetik reçineler ve sülfonlanmış hidrokarbonlar kullanılmaktadır. Kullanılan bu iyon değiştiricilerin ömrü, değiştirilen iyon miktarına, geçen atıksu debisine ve bu ortamın rejenere etmek için gerekli çözeltilenin konsantrasyonuna bağlıdır. Dezavantajları arasında sistemin pahalı olması ve uygulama alanının sınırlı olması sayılabilir (Filiz, 2007; Robinson et al., 2001).

Membran ve filtrasyon sistemleri ise; ultrafiltrasyon, ters osmoz ve membran filtrasyonu, gibi arıtım uygulamalarını içerir. Filtrasyon; su arıtımında askıda kalan katı

maddelerin filtre veya elekler kullanılarak gideriminin yapıldığı bir sistemdir. Yaygın olarak kullanılan granül filtre malzemeleri; kum, silis ve antrasit kömürüdür. Filtrelerin uzun zamanlı ve verimli bir biçimde kullanılabilmesi ancak iyi bir geri yıkama sistemi ile olmaktadır (Filiz, 2007).

Ters osmoz, ise suyun içindeki istenmeyen mineralleri sudan ayıran saf ve içme suyu teminine yönelik olarak kullanılan membran filtrasyon prosesinin adıdır. Atıksuyun yeniden kullanılabilmesini sağlamak, yüksek kalitede su elde etmek, tatlı su kaynaklarının sınırlı olduğu yerlerde deniz suyundan içme suyu temin etmek ve kirlenme kontrolü amacıyla ters osmoz yöntemi kullanılır (Filiz, 2007). Bu filtrasyon tekniğinde yarı geçirgen bir membranla ayrılmış iki hücrede atık ve temiz su arasındaki osmotik basınç yardımıyla arıtma gerçekleştirilir (Demir vd., 2000).

Ultrafiltrasyon metodunda da yarı geçirgen bir membran kullanılır. Bu yöntemi ters osmoz sistemlerinden ayıran özellik, daha düşük basınç gerektirmesidir. Bileşiminde, büyük molekül veya kolloid özellikte maddelerin bulunduğu atıksular, ters osmoz işlemine göre daha az basıncın uygulandığı ultrafiltrasyon yöntemi ile arıtılabilir (Filiz, 2007).

Filtrasyon tekniklerinde suya kimyasal ilavesi olmadan ayırma gerçekleştirilir. Ultrafiltrasyon teknolojisi sayesinde, suda bulunan askıda katı maddeler, bulanıklık, renk pigmentleri ve sularda bulunması muhtemel bakteri ve virüslerin tamamı giderilebilmektedir. Filtrasyon teknikleri pek çok endüstri dalında ayrıca kaynak suları veya içme suları arıtımında çok önemli bir avantaj sağlamaktadır. Bu sistemlerin en önemli dezavantajları arasında sistem maliyetinin oldukça yüksek olması, filtrelerde biriken atık çamurun uzaklaştırılması ve filtrelerin tıkanması gibi sorunlar sayılabilir. Ayrıca sistemin diğer bir dezavantajı ise bu yöntemleri uygulayabilmek için suların mutlaka bir ön arıtmadan geçmesi gerekliliğidir (Demir vd., 2000; Başbüyük vd., 1998).

Atıksu arıtımına yönelik elektrokimyasal süreçler ise; elektrokoagülasyon, elektroflotasyon ve elektrooksidasyon olmak üzere başlıca üç grup altında toplanabilir.

Elektrokoagülasyon ile arıtma uygulamalarının esası; koagülant maddenin elektroliz hücresinde anot materyali olarak seçilmesine ve elektrik akımı ile ortama geçirilmesine dayanır. Uygulanabilirliği basit ve yüksek verim elde edilen bir yöntemdir. Renk ve koku gideriminde oldukça başarılı sonuçlar vermektedir. Yöntem de ayrıca, demir bileşikleri çöken bileşikleri haline getirilir. İlave kimyasal madde kullanılmaması da su kalitesini arttırmada çok büyük bir etkidir. Birçok kirletici parametreyi bir arada gidermeside önemli bir avantajdır. Yöntemin dezavantajları arasında, elektrotların zamanla oksidasyona uğraması ve yenilenmesi zorunluluğu, iletkenliği düşük olan sularda işlem süresinin uzaması ve enerji gerektirmesi sayılabilir (Filiz, 2007; Gönen 2006).

Elektroflasyon ise genellikle başka bir elektrokimyasal prosesle birlikte kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemin esası; elektrotlardan açığa çıkan gaz kabarcıklarının kirleticileri adsorbe ederek, yüzeye taşınmasıdır. Yüksek sıcaklıklarda uygulanabilir olması bu yöntemin önemli avantajlarından. Elektrot yenilenmesi gereği ise yöntemin en önemli dezavantajıdır. Bu yöntemle atıksulardan daha çok yağ, emülsiyon ve düşük yoğunluklu maddelerin giderimi sağlanır. Elektroksidasyon yönteminde ise elektrotlar aracılığı ile anot bölgesinde oluşturulan gazlar, peroksit ve oksijen radikalleri ile kirleticinin oksidasyonunu gerçekleştirir. Bu yöntem tekstil endüstrisi atıksularının uygulanmasında başarılı bir şekilde uygulanmaktadır (Filiz, 2007; Kurt, 2007; Robinson et al., 2001).

Adsorpsiyon ise en yaygın kullanılan arıtma tekniklerinden birisidir. Adsorpsiyon, sıvı ortamdaki çözülmüş bileşenlerin katı bir madde tarafından tutulması işlemi olarak tanımlanmaktadır. Birikim gösteren maddeye adsorbat, adsorplayan katıya adsorban denir. Çözeltinin adsorpsiyonu, adsorbe olacak maddenin ve adsorbanın doğasına, çözelti içerisindeki kirletici konsantrasyona, pH ve sıcaklığa bağlıdır (Nas, 2006). Adsorpsiyon, tutulmada etkili olan kuvvetlere göre, fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon olarak ikiye ayrılır. Fiziksel adsorpsiyonda adsorbat ile adsorban arasında Van der Waals kuvvetlerinin çekimi söz konusudur. Kimyasal adsorpsiyonda ise, belirtilen maddeler arasında kimyasal etkileşim vardır. Kimyasal etkileşim fiziksel etkileşime oranla çok daha kuvvetlidir (Eckenfelder, 2000; Gupta and Suhas, 2009).



Adsorpsiyon olayının genel olarak dört adımda gerçekleştiği kabul edilmektedir. Adsorbat, ilk adımda adsorbanı çevreleyen su tabakası sınırına doğru, ikinci adımda ise yüzey sınır tabakasına doğru taşınır. Üçüncü adımda ise, adsorbat adsorban yüzeyindeki bağlanma bölgelerine tutunur. Bu olay gözenek difüzyonu olarak adlandırılır. Dördüncü ve son adımda, gözenek ve kapiler yüzeyde bağlanma gerçekleştiği kabul edilir (Nas, 2006).

Adsorpsiyon; kolay uygulanabilirliği, yüksek verim sağlaması, etkili arıtım sağlaması gibi pek çok avantajı olan bir yöntemdir. En yaygın olarak kullanılan adsorban aktif karbondur. Aktif karbon büyük yüzey alanı ve gözenekli yapısından dolayı oldukça etkili bir adsorbandır. Ancak aktif karbonun yenilenebilirliğinin düşük olması, yüksek maliyeti ve atık çamur oluşturması gibi dezavantajlarından dolayı yeni adsorbanlar geliştirilmesi gereği ortaya çıkmaktadır (Gönen, 2006). Son yıllarda yapılan çalışmalarda pek çok yeni adsorban geliştirilmiştir. Bu adsorbanlar arasında biyolojik kökenli adsorbanlar önemli yer tutmaktadır (Weber Jr. et al., 1970; Pirbazari et al., 1991; Choy et al., 1999; Imamura et al., 2002).

## BÖLÜM 4

### BİYOSORPSİYON

Biyosorpsiyon; çeşitli biyokütleler kullanılarak sulu çözeltilerden organik ve inorganik kirleticilerin uzaklaştırılması olarak tanımlanmaktadır (Diniz et al, 2008). Biyosorpsiyonda, canlı veya ölü hücreler kullanılabilir. Biyosorpsiyon ile arıtım sonunda zararlı maddelerin oluşmaması, sürecin düşük maliyetli olması, bazı biyosorbentlerin desorpsiyon özelliğinin olması ve tekrar kullanılabilirliği en önemli avantajlar arasında sayılabilir. Biyosorpsiyon yöntemiyle sulu ortamlardan; metaller, boyarmaddeler, fenol bileşikleri, radyoaktif elementler ve çeşitli organik bileşikler uzaklaştırılabilmektedir (Aksu, 2005; Gadd, 1990; Özdavarlı, 2006 ).

Biyosorpsiyonda canlı hücrelerin kullanılması daha çok “biyobirikim” olarak adlandırılmaktadır. Biyobirikimde canlı hücrelerin kullanılmasından dolayı biyobirikim, hücrenin metabolik aktivitesiyle yakından ilgili olup hücre canlılığının sürekliliğini gerektirir. Ayrıca biyobirikimde; sürekli besiyeri ihtiyacı olup, kirleticilerin hücre için toksik etki göstermesi durumunda mevcuttur. Bu sebepler biyoaküstasyonu sınırlı tutmaktadır. Ancak yapılan bazı çalışmalarda, canlı hücrelerin, ağır metal iyonlarını seçici olarak alıkoyma özelliğinin olduğu gösterilmiştir (Sağ et al., 1998; Özdavarlı, 2006). Belirtilen bu özellik biyobirikimin en büyük avantajları arasında sayılabilmektedir. Biyobirikimde kirletici hücre duvarına bağlanabildiği gibi, hücre içinde de biriktirebilmektedir (Kujan et al., 1995; Deng and Wilson, 2001; Kocberber and Donmez, 2007).

Biyosorpsiyonda yaygın olarak ölü hücreler de kullanılmaktadır. Atıkların giderilmesinde ölü hücrelerin kullanılması işlemi hücre metabolizmasından bağımsız bir süreçtir. Bu süreç; toksisite probleminin olmaması ve hücre canlılığının korunması gerekliliğinin ortadan kalkmış olmasından dolayı besiyeri gerektirmez ve çok daha ekonomik bir süreçtir. Ayrıca ölü biyokütlelerin mekanik dayanıklılığın çok daha fazla olduğu bilinmektedir (Hu, 1992; Modak and Natarajan, 1995; Chojnacka, 2010). Yine ölü

hücrelerle yapılan biyosorpsiyonun çok daha hızlı bir süreç olması da önemli bir avantajdır. Canlı biyokütleler ile ölü biyokütlelerin biyosorpsiyon özellikleri karşılaştırıldığında çoğu kez ölü hücrelerin çok daha başarılı olduğu görülmektedir. Yine son dönemde yapılan bazı çalışmalar; biyokütlenin öldürülmesi, kurutulması, öğütülmesi, çeşitli kimyasallarla muamele edilmesi gibi ön işlemlere tabi tutulması durumunda biyosorpsiyon kapasitesinin önemli ölçüde arttığını göstermektedir (Tsezos et al, 1981; Tieng et al., 2000; Bayromoğlu and Arıca, 2007).

#### 4.1. Biyosorpsiyonda Kullanılan Biyosorbentler

Biyosorbent olarak kullanılan malzemenin ucuz, etkili ve kolay elde edilebilir olmasının yanında, atık biyokütlelerin değerlendirilebilirliği gibi faktörler göz önünde bulundurulmalıdır. Mikrobiyal kökenli biyosorbentlerin seçiminde ise, genellikle hızlı üreyen ve bol miktarda biyokütle oluşturabilen mikroorganizmalar ön plana çıkmaktadır. Son dönemde yapılan çalışmalar biyokütle olarak; fermentasyon atıkları, bakteriler, algler ve fungal biyokütlelerin kullanılabilirliği üzerinde yoğunlaşmaktadır (Volesky, 1990; Wase and Forster, 1997; Munoz et al., 2006; El-Sikaily, 2011).

Biyosorpsiyon çalışmalarında kullanılan biyosorbentler; bitkisel, hayvansal ve mikrobiyal kökenli biyosorbentler olarak sınıflandırılabilir. Literatürde biyosorpsiyon çalışmalarında kullanılan çok çeşitli bitkisel, hayvansal ve mikrobiyal kökenli biyosorbentlere rastlanmak mümkündür. *Thuja orientalis* ve *Capsicum anuum* tohumları, *Pyracantha coccinea*, üzüm sapı, muz, pirinç ve fındık kabukları, pirina atığı, atık çay yaprağı; gibi pek çok bitkisel kökenli biyokütle biyosorpsiyon çalışmalarında kullanılmıştır (Akar et al., 2008 ; Akar et al., 2009a; Villaescusa et al., 2004; Annadurai et al., 2002; Banat et al., 2007; Akar et al., 2009b; Özcan et al., 2005; McKay et al., 1999; Zulkali et al., 2006; Joshi et al., 2003). Hayvansal kökenli biyokütleler arasında ise; yengeç kabuğu ve hayvansal kemiklere (Niu and Volesky, 2003; Vijayaraghavan et al., 2006) rastlamak mümkündür. Biyosorpsiyonda yaygın bir şekilde kullanılan bir diğer biyosorbent türünde mikrobiyal kökenli biyosorbentlerdir. Mikrobiyal kökenli biyosorbentlere örnek olarak; mantarlar (*Agaricus bisporus*, *Aspergillus niger*, *Mucor rouxi*, *Trametes versicolor* vb.),

mayalar (*Candida tropicalis*, *Saccharomyces cerevisiae*, *Cryptococcus heveanensis* vb.), algler (*Caulerpa lentillifera*, *Fucus vesiculosus*, *Sargassum fluitans* vb.) ve bakteriler (*Aeromonas* sp., *Bacillus subtilis*, *Pseudomonas putida* vb.) verilebilir (Ertugay and Bayhan, 2008; Akar et al., 2009c; Tsezos and Volesky, 1981; Modak et al., 1996; Fu and Vijaraghavan, 2002a; Yan and Viraraghavan, 2003; Benito et al., 1997; Bayramoğlu and Arıca, 2007; Dönmez, 2002; Kumari and Abraham, 2007; Polman and Breckenridge, 1996; Apiratikul and Pavasant, 2008; Diniz and Volesky, 2005; Hu, 1992 ; Pardo et al., 2003).

#### 4.2. Biyosorpsiyonda Kullanılan Fungal Biyoküteller

Biyosorpsiyonda yaygın bir şekilde kullanılan biyokütle türünde fungal biyokütellerdir. Son dönemde fungal kültürlerle yapılan çalışmaların sayısının hızla arttığı görülmektedir. Fungal kültürlerin yaygın bir şekilde kullanılmalarının en büyük nedenleri arasında; üretilmeleri için gerekli besiyeri ortamının oldukça ekonomik olması, bol miktarda biyokütle elde edilebilmesi, basit fermantasyon yöntemleri ile üretilibilmeleri ve kısa sürede çoğalabilmeleri sayılabilir (Kapoor and Viraraghavan, 1995; Azmi et al., 1998; Coulibaly et al., 2003).

Biyokütellerin hücre duvarında bulunan çeşitli fonksiyonel grupların biyosorpsiyonda etkili olduğu bilinmektedir. Diğer biyokütellerde olduğu gibi fungal biyokütellerin de hücre duvarında bulunan polisakkarit, protein, lipit, polifosfat ve diğer selülozik yapılar sulu ortamdan kirlilik gideriminde temel rol oynamaktadır. Bayramoğlu ve arkadaşları (2006) fungal hücrelerde bol miktarda bulunan kitinin gideriminde etkin rol oynadığını göstermişlerdir. Literatürde fungal biyokütellerin kullanıldığı pek çok çalışmaya rastlamak mümkündür. *Neurospora crassa*, *Aspergillus niger*, *Trametes versicolor*, *Rhizopus arrhizus* gibi pek çok fungal biyokütle boyarmadde ve metal gideriminde kullanılmıştır (Akar et al., 2006; Fu and Viraraghavan, 2000, 2002b; Zhou and Banks, 1993; Aksu and et al., 2007; Benito, et al., 1997).

### 4.3. İmmobilize Biyoküteller

Biyosorpsiyon yöntemi ile kirletici giderimde en etkili ve ekonomik biyosorbentin kullanımı büyük önem taşımaktadır. İmmobilizasyon; etkili biyosorbent geliştirilmesinde uygulanan yöntemlerden birisidir. İmmobilizasyon; serbest hücrenin bir destek maddesine fiziksel olarak tutuklanması veya hapsedilmesi için geliştirilen sistemler ya da yöntemler olarak tanımlanmaktadır (Rodriguez Couto, 2009; Çelik, 2011). İmmobilizasyon, tutuklanma ve bir yüzey üzerinde tutulma olmak üzere iki türlü olabilmektedir. Tutuklanmada, immobilize edilecek hücre destek materyaline hapsedilir. Yüzeyde tutulmada ise hücre destek maddesi üzerinde çeşitli etkileşimler aracılığı ile tutulur. Bazen serbest biyoküteller, mekanik kararlılık yönünden zayıf olabilmektedir. Sürekli sistem uygulamalarında ve büyük ölçekli çalışmalarda immobilize biyosorbentlerin kullanımı önem taşımaktadır. Biyosorpsiyon çalışmalarında immobilize biyosorbentlerin kullanımı oldukça yaygın olmakla birlikte immobilizasyon destek maddesi olarak kullanılan maddeler arasında silika, poliakrilamid jel, agar, aljinat, kil ve kozalak gibi pekçok madde bulunmaktadır (Rangsayatorn et al., 2004; Nakajima and Sakaguchi, 1986; Prigione et al., 2008; Tunalı Akar et al., 2009; Çabuk et al., 2007; Khattar et al., 1999). İmmobilizasyon ile biyosorbente mekanik dayanıklılığın yanında, tekrar kullanılabilirlik, çözeltiden kolay ayrılabilme, çevre koşullarından daha az etkilenme gibi karakteristiklerde kazandırılmaktadır (Arica et al., 1993; Tieng and Sun, 2000; Stenberg and Dorn, 2002).

### 4.4. Biyosorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Biyosorpsiyonu etkileyen faktörler arasında; pH, biyokütle özellikleri (biyokütlenin yüzey özelliği, tipi, derişimi ve hazırlanış şekli), sıcaklık, karıştırma hızı ve kirletici özellikleri (kirletici derişimi, kimyasal yapısı, tür, yük ve diğer kirleticilerin etkisi) sayılabilir.

#### 4.4.1. pH

pH biyosorpsiyonu etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Ortamdaki hidrojen iyonu derişiminin göstergesidir. pH biyosorpsiyon kapasitesini ciddi şekilde

etkilemektedir. Kirletici molekülleri ile biyosorbent yüzeyi arasındaki etkileşim ortam pH'sından etkilenmektedir. Ortam pH'sı yüzeydeki fonksiyonel grupları etkilemektedir. Biyosorbent yüzey yükü, anyonik ve katyonik kirleticileri bağlaması açısından çok önemlidir (O'Mahony et al., 2002; Fu and Viraraghavan, 2002b).

#### 4.4.2. Biyokütle özellikleri

Biyosorpsiyon kapasitesi biyokütlenin tip ve yüzey özellikleri ile yakından ilgilidir. Biyosorpsiyon; biyosorbent spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Biyosorbent gözenekli yapıda olması yüzey alanını ciddi şekilde arttırmaktadır. Tanecik boyutunun da biyosorpsiyonda etkili olduğunu gösteren çalışmalar mevcuttur. Tanecik boyutu küçüldükçe yüzey alanı artmakta ve biyokütle kirletici ile daha fazla etkileşim içerisinde olmaktadır. Biyosorbent kimyasal yapısı ise biyosorpsiyonda etkili olan fonksiyonel gruplar açısından çok önemlidir. Biyokütle miktarının artması yüzey alanını arttırdığından biyosorpsiyon verimini arttırmaktadır, belirli bir biyokütle miktarından sonra ise biyokütle doygunluğa ulaşmakta ve biyosorpsiyon verimi sabit kalmaktadır (Chu and Chen, 2002; Gong et al., 2005a). Biyosorpsiyonda biyokütlenin hidrofilik ve hidrofobik özelliği de biyosorpsiyon kapasitesini negatif veya pozitif yönde etkilemektedir. Bazı çalışmalarda ise biyosorbente fiziksel ve kimyasal işlemler uygulanarak biyosorbent özellikleri geliştirilmektedir. Biyosorbent çeşitli kimyasallarla ön işleme tabi tutularak, otoklavlanarak, kurutulmuş, çeşitli destek maddelerine immobilize edilerek biyokütlenin özellikleri geliştirilmekte ve etkili biyosorbentler geliştirilmektedir. Bu ön işlemler sayesinde biyokütlerde bulunan fonksiyonel grupların sayısının artırılması, yada mevcut olan grupların etkin bir şekilde işlev görmesi sağlanmaktadır (Volesky, 1990; Wase and Foster, 1997; Fu and Viraraghavan, 2002a; Aksu, 2005; Zeroual et al., 2006; Bayramoğlu and Arıca, 2007).

#### 4.4.3. Sıcaklık

Biyosorpsiyonu etkileyen faktörlerden biride sıcaklıktır. Sıcaklık değiştikçe biyosorpsiyon kapasitesinin değişmesi biyosorpsiyon sürecinin endotermik yada

ekzotermik olduğunun göstergesidir. Biyosorpsiyonda sıcaklığın artmasıyla biyosorpsiyon kapasitesi artıyorsa süreç endotermik, azalıyorsa ekzotermiktir.

#### 4.4.4. Karıştırma hızı

Kesikli sistemlerde yapılan bazı çalışmalar, karıştırma hızının biyosorpsiyon kapasitesinde önemli olduğunu göstermiştir. Karıştırma hızının artması, çözelti ile biyosorbentin daha rahat etkileşimini sağlamaktadır. Karıştırma hızının artması genel olarak biyosorpsiyon kapasitesini belirli bir noktaya kadar arttırmaktadır (Chu and Chen, 2002).

#### 4.4.5. Kirletici özellikleri

Biyosorpsiyonu etkileyen faktörlerden biriside sulu ortamdan giderilecek olan maddenin özelliğidir. Çünkü biyosorpsiyon; giderilecek olan madde ile biyokütle arasındaki etkileşime dayanır. Kirleticinin kimyasal özelliği ve yükü biyosorbent ile etkileşiminde son derece önemlidir. Kirleticinin başlangıç derişimi de biyosorpsiyonda etkili olan önemli bir faktördür. Başlangıç kirletici derişimi arttığında biyokütleye bağlanan molekül sayısında belirli bir noktaya kadar artmaktadır. Bu artış biyokütlenin maksimum kapasitesine ulaşınca kadar devam etmektedir. Ayrıca atıksular sadece tek bir kirletici içermezler. Bu suların içerisinde bulunan diğer kirleticiler (birden fazla türde boya ve/veya metal iyonları, çeşitli tuzlar, asit ve alkaliler) biyosorpsiyon kapasitesini etkilemektedir. Ortamda bulunan bu kirleticiler biyokütlenin bağlanma bölgelerine bağlanarak, biyosorpsiyonu etkilemektedir. Bu etki büyük ölçüde negatif yönde olmakla beraber, bazen pozitif yönde de olabilmektedir (Zhou and Banks, 1993; O'Mahony et al., 2002; Zeroual et al., 2006; Kumari and Abraham, 2007; Sağ, 1998).

#### 4.5. Biyosorpsiyon Kinetiği

Biyosorpsiyon aslında biyolojik maddelerle yapılan adsorpsiyon olarak da nitelendirilebilir. Adsorpsiyon için geçerli olan pek çok parametre biyosorpsiyon içinde geçerlidir. Kinetik inceleme, hız basamaklarının anlaşılması için önemli bir adımdır (Ho

and McKay, 1999). Biyosorpsiyon kinetiği, biyosorpsiyon dengesinin kurulması için gereken zamanı ifade eder. Biyosorpsiyon hızını belirlemede çeşitli kinetik modeller kullanılmaktadır. Bu kinetik modellerden en yaygın olanları; Lagergren yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden kinetik modeller ve tanecik içi difüzyon modelleridir.

#### 4.5.1. Lagergren yalancı birinci dereceden kinetik modeli

Lagergren yalancı birinci dereceden kinetik modeli, biyosorpsiyon hızının biyosorbent yüzeyindeki boşluk sayısı ile doğru orantılı olduğunu öne sürmektedir. Lagergren yalancı birinci dereceden kinetik modeli aşağıdaki eşitlikle ifade edilmektedir:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (4.1)$$

Burada;

$t$ : Zaman (dk),

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

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

$q_t$ : Herhangi bir zamandaki biyosorpsiyon kapasitesini ( $\text{mg g}^{-1}$ ) göstermektedir

(Lagergren, 1898).

Eşitlikteki,  $\ln(q_e - q_t)$  değerleri  $t$ 'ye karşı grafiğe geçirildiğinde eğimi  $-k_1$  ve kesim noktası  $\ln q_e$  olan bir doğru elde edilmelidir. Bu kinetik modele uyan değerler için grafiğin doğrusallığını ifade eden  $r^2$  değerlerinin 1'e yakın olması beklenir.

#### 4.5.2. Yalancı ikinci dereceden kinetik modeli

Yalancı ikinci dereceden kinetik modeli, pek çok araştırmacı tarafından, tercih edilen bir modeldir. Çünkü bu model, uygulanması basit ve deneysel sonuçları uygun bir şekilde temsil eden bir modeldir. Bu kinetik model; biyosorpsiyonun hız belirleyici basamağında, biyosorbent ile biyosorbent arasında kimyasal bir etkilişimin olduğunu ifade eder.

Yalancı ikinci derece kinetik modeli aşağıdaki eşitlikle ifade edilmektedir:



$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_2^2} + \frac{1}{q_2} t \quad (4.2)$$

Burada;

$t$ : Zaman (dk),

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

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

$q_t$ : Herhangi bir zamandaki biyosorbe olan madde miktarıdır ( $\text{mg g}^{-1}$ ) (Ho and McKay 1999).

#### 4.5.3. Tanecik içi difüzyon modeli

Bu modelde;  $qt$  değerlerinin,  $t^{1/2}$  ye karşı grafiği çizilir. Bu grafiğin doğrusal olması, partiküller arası difüzyonun adsorpsiyon sistemi içerisinde yer aldığı bir göstergesidir. Ayrıca çizilen bu grafikte doğrunun orijinden geçmesi difüzyonun hız belirleyici basamak olduğu gösterir. Tanecik içi difüzyonda, biyosorpsiyon hızını tam olarak etkileyen basamağın tanecik içi difüzyon basamağı olduğu kabul edilir (Başbüyük and Forster, 2003).

Tanecik içi difüzyon modeli;

$$q_t = k_p t^{1/2} + C \quad (4.3)$$

şeklinde ifade edilmektedir. Burada;

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

$t^{1/2}$ : yarılanma süresi ( $\text{dk}^{1/2}$ )

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

#### 4.6. Biyosorpsiyon İzotermi

Çözeltideki moleküller için; adsorplayıcı ve adsorplanan yanında sıcaklıkta sabit tutulduğunda, adsorpsiyon yalnızca derişime bağılı olmaktadır. Bu durumda bir maddenin sabit sıcaklıkta yüzeye bağlanan miktarının, o maddenin çözeltideki derişimiyle bağıntısını gösteren denkleme adsorpsiyon izotermi denilmektedir (Sarıkaya, 2007).

Adsorpsiyon izotermi biyosorpsiyon mekanizmasını belirlemede önemli bir yol oynamaktadır. Biyosorpsiyonda pek çok izoterm modeli uygulanmakta olup uygulamada en çok karşılaşılan izotermi Langmuir, Freundlich ve Dubinin–Radushkevich (D–R) izotermi dir.

##### 4.6.1. Langmuir izoterm modeli

Bu izoterm modeli, biyosorbent yüzeyinde tek tabakalı bir biyosorpsiyon meydana geldiğini öngörmektedir. Modele göre, biyosorbent homojen bir yüzeye sahiptir ve bir molekül yüzey tarafından tutulduğunda aynı bölgede daha fazla tutulma gerçekleşmemektedir. Yüzey, maksimum doyma noktasında, tek bir tabaka ile kaplanmakta ve yüzeye biyosorbe olan madde miktarı sabit kalmaktadır. Langmuir biyosorpsiyon hızının, çözeltideki biyosorbentin derişimiyle ve yüzeydeki boş biyosorpsiyon alanlarıyla doğrusal bir artış gösterdiğini ifade etmektedir. Langmuir'e göre desorpsiyon hızı ise yüzeydeki biyosorplanmış molekül sayısı ile doğru orantılıdır. Langmuir eşitliği; aşağıdaki şekilde verilebilir (Langmuir, 1918).

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{mak}} + \left( \frac{1}{q_{mak} K_L} \right) \frac{1}{C_e} \quad (4.4)$$

Burada;

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

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

$C_e$ : Dengede çözeltide kalan maddenin derişimi ( $\text{mg L}^{-1}$ )

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

Bu izoterm modelinde biyosorpsiyonun istemli olup olmadığının anlaşılabilmesi için, ayırma faktörü veya denge parametresi olarak tanımlanan  $R_L$  değeri aşağıdaki eşitlikle hesaplanmaktadır ( Hall, et al., 1966; Weber and Chakravorti, 1974 ).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (4.5)$$

Burada;

$C_0$ : Maddenin çözültideki başlangıç derişimini ( $\text{mol L}^{-1}$ ).

$K_L$ : Langmuir izoterm sabitini ( $\text{L mg}^{-1}$ ) göstermektedir.

Buradan hesaplanan  $R_L$  değerinin 0 ile 1 arasında olması istemli, 1'den büyük olması istemli olmayan biyosorpsiyon, 1'e eşit olması doğrusal, ve 0'a eşit olması da tersinmez biyosorpsiyonu ifade etmektedir (Weber and Chakravorty, 1974; Çelik 2011).

#### 4.6.2. Freundlich izoterm modeli

Freundlich izotermi, biyosorbent yüzeyinde bulunan biyosorpsiyon bölgelerinin heterojen yapıda olduğunu öngörür ve Langmuir modelindeki gibi tek tabaka biyosorpsiyonu hakkında bilgi vermez. Model; aşağıdaki eşitlikle ifade edilir (Freundlich, 1906).

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4.6)$$

Burada;

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

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

$K_F$  ( $\text{L g}^{-1}$ ) ve  $n$  (birimsiz) Freundlich izoterm sabitleridir.  $K_F$  ( $\text{L g}^{-1}$ ) ve  $n$  sırasıyla, biyosorpsiyonun doğrusallıktan sapma derecesini verir.

#### 4.6.3. Dubinin–Radushkevich (D–R) izoterm modeli

Dubinin–Radushkevich (D–R) izoterm modelinde heterojen yüzeylerde gerçekleşen biyosorpsiyonun fiziksel ya da kimyasal oluşu hakkında bilgi verilir.

Bu modele aşağıdaki eşitlikle ifade edilmektedir (Dubinin and Radushkevich, 1947):

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (4.7)$$

Burada;

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

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

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

$\varepsilon$ : Polanyi potansiyelidir ( $\text{mol kJ}^{-1}$ ).

Polanyi potansiyelini tanımlayan eşitlik ise aşağıda verilmektedir:

$$\varepsilon = RT \ln \left( 1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (4.8)$$

Bu formülde;

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

T: Mutlak sıcaklıktır (K).

Bu modelde ilk olarak çalışılan sıcaklıklar için  $C_e$  değerlerine karşılık gelen polanyi potansiyelleri hesaplanmaktadır. Sonraki işlem ise polanyi potansiyellerinin ( $\varepsilon$ ) karesi ile  $\ln q_e$  değerlerinin grafiğe geçirilmesidir. Çizilen grafikte doğrunun eğimi  $\beta$ 'yi ve kesim noktası da  $q_m$ 'i verir.  $\beta$ , aşağıdaki eşitlikte yerine koyulduğunda biyosorpsiyonun

ortalama serbest enerjisi  $E$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) hesaplanabilir. Bu enerji biyosorbataın molekülü başına gerçekleşen enerjidir (Hasany and Chaudhary, 1996).

$$E = \frac{1}{(2\beta)^{\frac{1}{2}}} \quad (4.9)$$

Bu değer, biyosorpsiyonda hangi mekanizmanın (kimyasal iyon değişimi veya fiziksel) etkili olduğu halında fikir verir.  $E$  değerinin büyüklüğü  $8-16 \text{ kJ mol}^{-1}$  arasında ise kimyasal iyon değişimi, söz konusudur (Helfferich, 1962; Onyango et al., 2004).

#### 4.7. Biyosorpsiyon Termodinamiği

Gibbs serbest enerji değişimi ( $\Delta G^\circ$ ), standart entalpi ( $\Delta H^\circ$ ) ve standart entropi değişimi ( $\Delta S^\circ$ ) gibi termodinamik parametreler biyosorpsiyona sıcaklık etkisinin araştırılmasında kullanılmaktadır.

Termodinamik verilerin hesaplanmasında aşağıdaki eşitlikler kullanılmaktadır.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_L \quad (4.10)$$

$$\ln K_L = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (4.11)$$

$K_L$ : Langmuir izoterminden hesaplanan denge sabiti,

$\Delta G^\circ$ : Serbest enerji değişimi,

$\Delta H^\circ$ : Entalpi değişimi,

$\Delta S^\circ$ : Entropi değişimidir.

$\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  ve  $\Delta S^\circ$  değerleri, biyosorpsiyonun termodinamik doğası hakkında bilgi vermektedir. Gibbs serbest enerjisi değişiminin ( $\Delta G^\circ$ ), negatif değerleri biyosorpsiyonun kendiliğinden geręekleştiiğini, Entalpi ( $\Delta H^\circ$ ) değişiminin negatif değerleri biyosorpsiyonun ekzotermik, pozitif değerleri ise endotermik olduğunu ifade eder. Pozitif entropi değişimi ise ( $\Delta S^\circ$ ) biyosorbent-çözelti ara yüzeyindeki düzensizliğin artışıını ifade etmektedir (Sarıkaya, 2007).

## BÖLÜM 5

### MATERYAL VE METOD

#### 5.1. Serbest Biyokütlenin Hazırlanması

*N. sitophila* (ATCC-36935) fungal kültürü Potato Dekstros Agar (PDA), yatık besi yerinde +4°C’de korunmuştur. Sıvı besiyerine aşılama için PDA yatık besi yerinde +26°C’de 7 gün inkübe edilen kültür kullanılmıştır.

Sıvı besiyeri, Çizelge 5.1’de belirtilen besiyeri bileşenleri gerekli miktarlarda tartılarak hazırlanmıştır. Besiyerinin pH’sı 5,5 olacak şekilde derişik HCl kullanılarak ayarlanmıştır. 250 mL’lik erlenlerin her birine 100 mL’lik sıvı besiyeri konulmuş ve erlenlerin ağızları pamukla kapatıldıktan sonra pamuğun üzeri alüminyum folyo ile kaplanmıştır. Besiyeri, otoklavda (Hirayama HV-50L) 121°C’de 20 dakika süreyle sterilize edilmiştir.

**Çizelge 5.1.** *N. sitophila* fungal kültürünün sıvı besiyeri ortamında büyümesi için gerekli besiyeri bileşenleri (Shojaosadati et al., 1999).

Bileşenler	Miktar (g)
Glikoz	10,00
Maya özütü	2,00
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,47
Üre	0,86
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0,71
MgSO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O	0,20
CaCl <sub>2</sub>	0,20
FeCl <sub>3</sub>	3,20.10 <sup>-3</sup>
ZnSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	4,40.10 <sup>-3</sup>
CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O	0,78.10 <sup>-3</sup>
MnCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	0,14.10 <sup>-3</sup>
Distile su	1 L

PDA yatık besiyerlerinde hazırlanan *N. sitophila* aşı kültürüne inkübasyon sürecinden sonra, 10 mL steril saf su eklenerek ve bir öze ile karıştırılarak sporların suya geçmesi sağlanmıştır. Daha sonra bu spor süspansiyonu, eşit miktarlarda steril sıvı besiyerini içeren erlenlere aseptik koşullarda aktarılmıştır. Ekimi yapılan kültürler, çalkalamalı koşullarda (120 devir dk<sup>-1</sup>), 26 °C'de 7 gün süreyle inkübasyona bırakılmıştır.

Sıvı besiyerinde 7 günlük inkübasyon sonunda oluşturulan biyokütle vakumda süzme ile besiyerinden ayrılmış ve saf su ile yıkandıktan sonra petrilere yayılarak 60 °C sıcaklıktaki etüvde kurutulmuştur. Kurutulan biyokütle laboratuvar değirmeninde (IKA A11) öğütüldükten sonra 150 µm'lik elekten geçirilmiş ve çalışmalarda kullanılmak üzere kapaklı cam şişelerde saklanmıştır.

## 5.2. İmmobilize Biyosorbentin Hazırlanması

İmmobilize biyokütlenin hazırlanmasında immobilizasyon destek maddesi olarak kullanılan pirina Bursa Gemlik'de bulunan yerel bir zeytin işleme tesisinden elde edilmiştir. Pirina birkaç kez deiyonize su ile yıkandıktan sonra, etüvde 60 °C'de kurutulmuş ve kuruyan biyokütle öğütülerek 150 µm'lik elekten geçirilerek immobilizasyon için hazırlanmıştır.

*N. sitophila*-Pirina biyosorbent sisteminin hazırlanmasında; 250 mL'lik erlenlere Çizelge 5.1' de içeriği verilen ve pH'sı 5,5 olan, 100 mL sıvı besiyeri konulmuş ve her bir erlene 1,0 g pirina ilave edilmiştir. Pirina içeren besiyeri daha önce belirtilen koşullarda steril edilmiştir. İmmobilize biyokütlenin hazırlanmasında pirina içeren steril sıvı besiyerine *N. sitophila* fungal kültürü, serbest biyoküttele olduğu gibi inokule edilmiş ve immobilize biyokütlenin kurutulmasına kadar yine Bölüm 5.1'de açıklanan serbest biyokütlenin hazırlanması için izlenen adımlar tekrarlanmıştır. Çalışmada tüm *N. sitophila* hücrelerinin pirina biyokütlesi üzerine immobilize olduğu kabul edilmiştir. Elde edilen immobilize biyosorbent 212 µm'lik elekten geçirilerek kullanıma kadar kapaklı cam şişelerde saklanmıştır.



### 5.3. Reaktif ve Çözeltiler

#### 5.3.1. Metal çözeltilerinin hazırlanması

$\text{Cd}^{2+}$  iyonu içeren metal çözeltilerinin hazırlanmasında  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Fluka) tuzu kullanılmıştır. Belirtilen metalin  $1,0 \text{ g L}^{-1}$ 'lik stok çözeltisi hazırlandıktan sonra diğer konsantrasyonların hazırlanmasında bu stok çözelti kullanılmıştır. Her bir aşamada yeni hazırlanan çözeltiler kullanılmıştır. Çözeltilerin pH'larının istenilen değerlere ayarlanmasında konsantrasyonları  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  olan  $\text{HNO}_3$  ve  $\text{NaOH}$  çözeltileri kullanılmıştır.

#### 5.3.2. Boyarmadde çözeltilerinin hazırlanması

Çalışmada RS2 (Sigma Aldrich; CI 18972) boyarmaddesinin  $1,0 \text{ g L}^{-1}$ 'lik stok çözeltisi hazırlandıktan sonra çalışma çözeltileri bu stok çözeltilerden hazırlanmıştır. Her bir aşamada yeni hazırlanmış çözeltiler kullanılmıştır. Çözelti pH'larının istenilen değerlere ayarlanmasında;  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{HCl}$  veya  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{NaOH}$  çözeltileri kullanılmıştır.

### 5.4. Kesikli Sistemde Metal Biyosorpsiyonu Çalışmaları

Kesikli sistem deneylerinde  $\text{Cd}^{2+}$  biyosorpsiyonuna; pH, biyokütle miktarı, sıcaklık süre ve başlangıç metal derişimi etkileri araştırılmıştır.

Bu amaçla,  $100 \text{ mL}$ 'lik beherler içerisine  $50 \text{ mL}$  hacminde  $\text{Cd}^{2+}$  iyonları içeren çözeltiler konularak, çok noktalı dijital manyetik karıştırıcı ile  $200 \text{ devir dk}^{-1}$  karıştırma hızında çalışılmıştır.

Biyosorpsiyona pH etkisi, pH  $2,0-8,0$  aralığında incelenmiştir.  $2,0 \text{ g L}^{-1}$  biyosorbent,  $50 \text{ mL}$   $100 \text{ mg L}^{-1}$   $\text{Cd}^{2+}$  iyonu içeren, pH'sı istenilen değerlere ayarlanmış metal çözeltileri ile  $60 \text{ dk}$  süre ile karıştırılarak biyosorpsiyon için en uygun pH belirlenmiştir.

Biyosorpsiyona biyosorbent konsantrasyonunun etkisi ise belirlenen optimum pH'da araştırılmıştır. 100 mgL<sup>-1</sup> Cd<sup>2+</sup> iyonu içeren çözeltiler 1,0 ile 8,0 gL<sup>-1</sup> arasında değişen miktarlarda biyosorbent ile 60 dk boyunca muamele edilmiş ve en uygun biyosorbent miktarı belirlenmiştir.

Metal biyosorpsiyonuna sıcaklık etkisinin araştırılmasında; 2,0 g L<sup>-1</sup> biyosorbent örneği, 50 mL, 100 mg L<sup>-1</sup> Cd<sup>2+</sup> iyonu içeren optimum pH değerlerindeki çözeltiler ile farklı sıcaklıklarda (15, 25, 35, 45°C) 60 dk süre ile muamele edilmiş ve biyosorpsiyonda sıcaklığın etkisinin olup olmadığı incelenmiştir.

Cd<sup>2+</sup> iyonu biyosorpsiyonunun denge süreleri, biyosorpsiyonun kapasitesinde sıcaklıkla herhangi bir değişim gözlenmemesinden dolayı diğer koşullar değiştirilmeksizin 25°C'de ve karıştırma süreleri 5–90 dk arasında değiştirilerek incelenmiştir.

Ayrıca biyosorpsiyona başlangıç metal iyonu konsantrasyonunun etkisinin araştırılmasında, belirlenen optimum koşullarda serbest *N. sitophila* için 25–300 mg L<sup>-1</sup>, pirinada immobilize edilmiş *N. sitophila* için ise 25–500 mg L<sup>-1</sup> konsantrasyon aralığında Cd<sup>2+</sup> iyonu içeren çözeltiler kullanılmıştır.

Her bir optimizasyon işlemi sonrasında biyosorbent, çözeltiden 4500 devir dk<sup>-1</sup> de 5 dk santrifüjlenerek ayrılmış ve çözeltide kalan metal derişimleri alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AAS) (Unicam 929) ile 228,8 nm dalga boyunda 0,5 nm bant genişliğinde, hava–asetilen alevi kullanılarak tayin edilmiştir.

### 5.5. Sürekli Sistemde Cd<sup>2+</sup> Biyosorpsiyon Çalışmaları

Immobilize biyokütle ile sürekli akış sistemindeki biyosorpsiyon çalışmaları, 25°C'de, 9 mm iç çaplı silindirik cam kolonlarda ve çözelti akış yönü aşağıdan yukarıya doğru olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan immobilize biyokütle, kolonlara cam yünleri arasında olacak şekilde paketlenmiş ve bu kolonlarda, sürekli akış sistemi

parametrelerinin optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalarda metal çözeltileri kolonlardan peristaltik pompa (Ismatec Ecoline) kullanılarak geçirilmiş, pompa ve kolonlar arasında tygon tüp bağlantıları kullanılmıştır.

İmmobilize biyosorbentin kolon performansını değerlendirebilmek için ilk olarak akış hızı optimize edilmiştir. Sürekli sistemdeki, optimizasyon çalışmaları sırasında 50 mL, 100 mg L<sup>-1</sup> konsantrasyonunda Cd<sup>2+</sup> iyonu içeren çözeltiler kullanılmıştır. 2,0 gL<sup>-1</sup> immobilize biyokütle, kolona doldurulduktan sonra Cd<sup>2+</sup> iyonu içeren çözeltiler, akış hızları 0,5–5,0 mL dk<sup>-1</sup> arasında değiştirilerek kolon içerisinden geçirilmiştir.

Sürekli sistemde biyokütle miktarının optimizasyonu çalışmalarında ise belirlenen en uygun akış hızında (0,5 mL dk<sup>-1</sup>) kolona doldurulan immobilize biyosorbent miktarı 2,0–10,0 g L<sup>-1</sup> aralığında değiştirilmiştir.

Sürekli akış sisteminde en uygun akış hızı ve biyokütle miktarı belirlendikten sonra kolonun rejenerasyonuna yönelik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla 50 mL, 100 mg L<sup>-1</sup> Cd<sup>2+</sup> iyonu içeren metal çözeltisi, 9,0 g L<sup>-1</sup> immobilize biyokütle konulan kolon içerisinden 0,5 mL dk<sup>-1</sup> akış hızı ile geçirildikten sonra kolona geri alma çözeltisi olarak 50 mL, 0,1 mol L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> çözeltisi, aynı akış hızında uygulanmış ve immobilize biyokütlenin desorpsiyon verimi incelenmiştir. Biyosorpsiyon–desorpsiyon işlemleri ard arda 10 kez tekrarlanmıştır. Her bir döngü sonunda kolondan saf su geçirilerek kolon yıkanmıştır. Ayrıca bu aşamada immobilizasyonun mekanik kararlılık ve tekrar kullanılabilirlik açısından etkisini görebilmek amacıyla, serbest *N. sitophila* ve immobilizasyon destek maddesi olarak kullanılan pirina içinde optimum koşullarda 10 biyosorpsiyon–desorpsiyon döngüsü gerçekleştirilmiş ve immobilize biyokütlenin serbest *N. sitophila* ve destek materyaline göre rejenerasyon performansı karşılaştırılmıştır.

Ayrıca büyük hacim çalışmasında sürekli sistem çalışmasında belirlenen optimum akış hızı ve pH değerleri kullanılmıştır. 9 mm çaplı kolon içerisine 2,0 g immobilize biyokütle paketlenmiş ve kolondan 100 mg L<sup>-1</sup> konsantrasyonunda Cd<sup>2+</sup> iyonu çözeltisi

geçirilerek biyosorbent sistemi için kırılma ve doygunluk noktaları belirlenmiştir. Bu noktaların tayininde geçen süre ve kolona verilen çözelti hacmi kullanılmıştır.

Geliştirilen biyokütle sistemi sürekli akış sisteminde, belirlenen optimum koşullarda gerçek ve sentetik atıksulara uygulanmıştır.

### 5.6. Kesikli Sistemde RS2 Boyarmadde Biyosorpsiyon Çalışmaları

Kesikli sistemde RS2 boyarmaddesinin biyosorpsiyonuna pH, biyokütle miktarının etkisi, sıcaklık, süre ve başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun etkileri araştırılmıştır.

Kesikli sistemde; 100 mL'lik beherler içerisine, 50 mL hacminde RS2 boyarmaddesi içeren çözeltiler konularak, çok noktalı dijital manyetik karıştırıcı ile 200 devirdk<sup>-1</sup> karıştırma hızında çalışılmıştır. Biyosorpsiyon için en uygun pH'nın belirlenmesi amacıyla 2,0 g L<sup>-1</sup> serbest ve immobilize biyokütle pH değerleri 1,0 ile 10,0 arasında değişen 100 mg L<sup>-1</sup> RS2 konsantrasyonuna sahip çözeltiler ile 25°C'de 60 dk muamele edilmiştir.

Biyosorpsiyona biyosorbent konsantrasyonunun etkisi ise belirlenen optimum pH'da araştırılmıştır. Bu amaçla, miktarları sırasıyla 0,2– 4,0 ve 1,0 – 6,0 g L<sup>-1</sup> aralığında değişen serbest ve immobilize *N. sitophila* hücreleri 25°C'de pH 2,0'a ayarlanmış 50 mL boya çözeltileri (100 mg L<sup>-1</sup>) ile 60 dk muamele edilmiştir.

RS2 biyosorpsiyonuna sıcaklık etkisi ise 2,0 g L<sup>-1</sup> biyosorbent örneği ile 50 mL, 100 mgL<sup>-1</sup> RS2 boyarmaddesi içeren çözeltilerin optimum pH değerlerinde farklı sıcaklıklarda (15, 25, 35, 45 °C) 60 dk süre ile muamele edilmesiyle araştırılmıştır.

Biyosorpsiyona süre etkisi ise serbest haldeki *N. sitophila* için biyosorpsiyon kapasitesinde sıcaklıkla değişim gözlenmemesinden dolayı 25°C'de, pirinada immobilize

edilmiş *N. sitophila* için ise belirtilen dört farklı sıcaklıkta, karıştırma süresi 5–90 dk arasında değiştirilerek incelenmiştir.

Ayrıca biyosorpsiyona başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun etkisinin araştırılmasında belirlenen optimum pH, biyokütle miktarı ve süre parametrelerinden yararlanarak başlangıç RS2 konsantrasyonu 50–1000 mg L<sup>-1</sup> aralığında değiştirilmiştir. Serbest *N. sitophila* hücreleri için başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun etkisi 25°C’de, pirinada immobilize *N. sitophila* için ise belirtilen dört farklı sıcaklıkta araştırılmıştır.

Her bir optimizasyon işlemi sonrasında biyosorbent, çözeltilerden 4500 devir dk<sup>-1</sup>’de 5 dk santrifüjlenerek ayrıldıktan sonra çözeltide kalan boyarmadde derişimleri Ultraviyole spektrofotometresi (UV) (Shimadzu UV–2550) kullanılarak, boyarmaddenin maksimum dalga boyu olan 404 nm’de tayin edilmiştir.

### 5.7. Sürekli Sistemde RS2 Boyarmaddesi Biyosorpsiyon Çalışmaları

Sürekli akış sisteminde RS2 boyarmaddesi biyosorpsiyonu çalışmaları, 25°C’de, 9 mm iç çaplı silindirik cam kolonlarda gerçekleştirilmiştir. Kolonlar Bölüm 5.5’de belirtildiği gibi hazırlanmış ve sürekli sistem uygulamalarında yine yukarı yönlü akış sağlanmıştır.

Sürekli sistemde RS2 boyarmaddesi optimizasyonu için 50 mL, 100 mg L<sup>-1</sup> konsantrasyonundaki RS2 çözeltileri kullanılmıştır. Biyosorbent sisteminin sürekli akış sistemdeki performansını değerlendirebilmek için ilk olarak akış hızı optimize edilmiştir. 2,0 g L<sup>-1</sup> immobilize biyokütle, 9 mm çaplı kolon içerisine paketlenmiş ve RS2 boyarmaddesi içeren çözeltiler (pH: 2,0) akış hızları 0,5–5,0 mLdk<sup>-1</sup> arasında değiştirilerek kolon içerisinden geçirilmiştir.

Sürekli sistemde kolona paketlenecek en uygun immobilize biyosorbent miktarı ise önceki adımda belirlenen en uygun akış hızında ( $0,5 \text{ mL dk}^{-1}$ ) kolona doldurulan miktarı  $2,0-10,0 \text{ g L}^{-1}$  aralığında değiştirilerek araştırılmıştır.

Sürekli sistemde RS2 biyosorpsiyonu için optimum akış hızı ve biyosorbent miktarı belirlendikten sonra desorpsiyon ve kolonun tekrar kullanılabilirliğine yönelik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Ayrıca bu aşamada immobilize biyosorbent, immobilizasyon destek maddesi olarak kullanılan pirina ve serbest *N. sitophila*'nın kolon performansları da karşılaştırılmıştır. Kolona geri alma çözeltisi olarak  $0,05 \text{ molL}^{-1}$  NaOH çözeltisi uygulanmıştır. Biyosorpsiyon–desorpsiyon döngüsü yine 10 tur boyunca tekrarlanmıştır. Ayrıca, büyük hacim çalışmasında sürekli sistem çalışmasında belirlenen optimum akış hızı ve pH değerleri kullanılmıştır. 9 mm çaplı kolon içerisine 2,0 g immobilize biyosorbent paketlenmiş ve kolondan  $100 \text{ mgL}^{-1}$  konsantrasyonunda pH'sı 2,0'ye ayarlanmış RS2 çözeltisi geçirilerek biyosorbent sistemi için kırılma ve doygunluk noktaları belirlenmiştir.

Kesikli ve sürekli sistemdeki tüm biyosorpsiyon verileri üç bağımsız deneyden elde edilen sonuçların aritmetik ortalaması alınarak verilmiştir. Verilerin istatistiksel değerlendirilmesinde SPSS 10.0 programı kullanılmıştır.

### **5.8. Biyosorpsiyonun Kinetik Modeller ile Değerlendirilmesi**

$\text{Cd}^{2+}$  iyonlarının ve RS2 boyarmaddesinin kesikli sistemde biyosorpsiyonuna ait veriler; Lagergren'in yalancı birinci derece kinetik modeli, yalancı ikinci derece kinetik modeli ve tanecik içi difüzyon modelleri ile değerlendirilmiştir.

### **5.9. Biyosorpsiyonun İzoterm Modelleri ile Değerlendirilmesi**

İzoterm modelleme sürecinde  $\text{Cd}^{2+}$  iyonlarının ve RS2 boyarmaddesinin kesikli sistem biyosorpsiyon verileri Langmuir, Freundlich ve Dubinin–Radushkevich (D–R) izoterm modelleriyle değerlendirilmiştir.

### 5.10. Atıksu Ortamında Biyosorpsiyon Çalışmaları

Geliştirilen immobilize biyosorbent sistemi, sürekli akış sisteminde belirlenen optimum koşullarda gerçek ve sentetik atıksu örneklerine uygulanmıştır.

Metal içeren sentetik atıksuyun hazırlanmasında Anirudhan ve arkadaşları (2010)'nın çalışmasında belirtilen atıksu bileşenleri kısmen modifiye edilerek kullanılmıştır. Gerçek metal atıksuyu ise yerel bir fabrikanın metal işleme ünitesinden temin edilmiş ve metal içeriği AAS kullanılarak tayin edilmiştir.

Boyarmadde içeren gerçek atıksu; iplik üretimi yapan bir fabrikadan temin edilmiş ve bu atıksudaki RS2 konsantrasyonunun standart katma yöntemi ile  $0,1 \text{ g L}^{-1}$  olması sağlanmıştır. Sentetik boya içeren atıksuyun hazırlanmasında ise Mohan ve arkadaşlarının (2007) çalışması referans alınmış ve bu atıksu içeriğinde bazı değişiklikler yapılmıştır.

### 5.11. Zeta Potansiyeli, SEM, EDX ve FTIR Analizleri

Hazırlanan biyosorbentlerin yüzey yükleri; değişik pH değerlerinde zeta potansiyeli ölçümleriyle belirlenmiştir. Bu ölçümlerde Malvern Zetasizer cihazı kullanılmıştır. Biyosorbent yapısında bulunan biyosorpsiyonda etkili olabilecek fonksiyonel gruplar ise FTIR analizi ile belirlenmeye çalışılmıştır. Bu amaçla biyosorbentlerin biyosorpsiyondan önceki ve sonraki FTIR spektrumları Bruker–Tensor 27 spektrofotometresinde  $400\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$  bölgesinde kaydedilmiştir. Biyosorbentlerin yüzey görüntüsü ise 1500X büyütme ölçeğinde taramalı elektron mikroskobu (JEOL 560 LV SEM) ile elde edilmiştir. Ayrıca, biyosorpsiyon öncesinde ve sonrasında bisorbentler için EDX analizleri gerçekleştirilerek biyosorpsiyon sürecinde biyosorbent yüzeyinde meydana gelebilecek olası değişiklikler incelenmeye çalışılmıştır.

## BÖLÜM 6

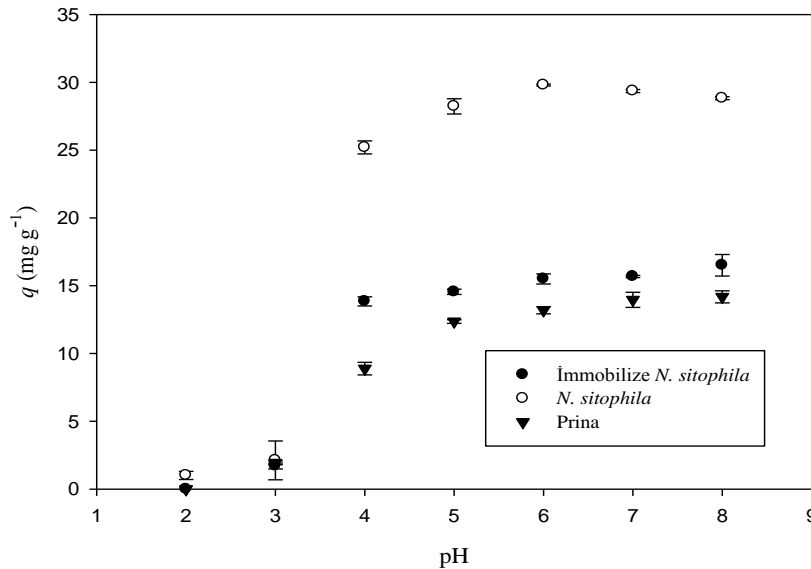
### DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

#### 6.1. Serbest ve İmmobilize Biyokütleler ile Kadmiyum İyonları ve Reaktif Sarısı 2 Boyarmaddesinin Biyosorpsiyonu

Kadmiyum iyonları ve RS2 boyarmaddesi biyosorpsiyonundaki optimum koşullar araştırılarak aşağıdaki bulgular elde edilmiştir.

##### 6.1.1. Biyosorpsiyona çözeltilerin başlangıç pH'sının etkisi

Biyosorpsiyon çalışmalarında çözeltilerin başlangıç pH'sı, biyosorbent yapısında bulunan bağlayıcı fonksiyonel grupları etkileyebilen önemli bir parametredir (Gönen, 2006; Akar et al., 2008; Mukhopadhyay, 2008). Şekil 6.1'de serbest ve immobilize haldeki *N. sitophila* ile birlikte immobilizasyon destek materyali olarak kullanılan pirinanın  $Cd^{2+}$  biyosorpsiyon kapasiteleri üzerine başlangıç pH'sının etkisi görülmektedir.

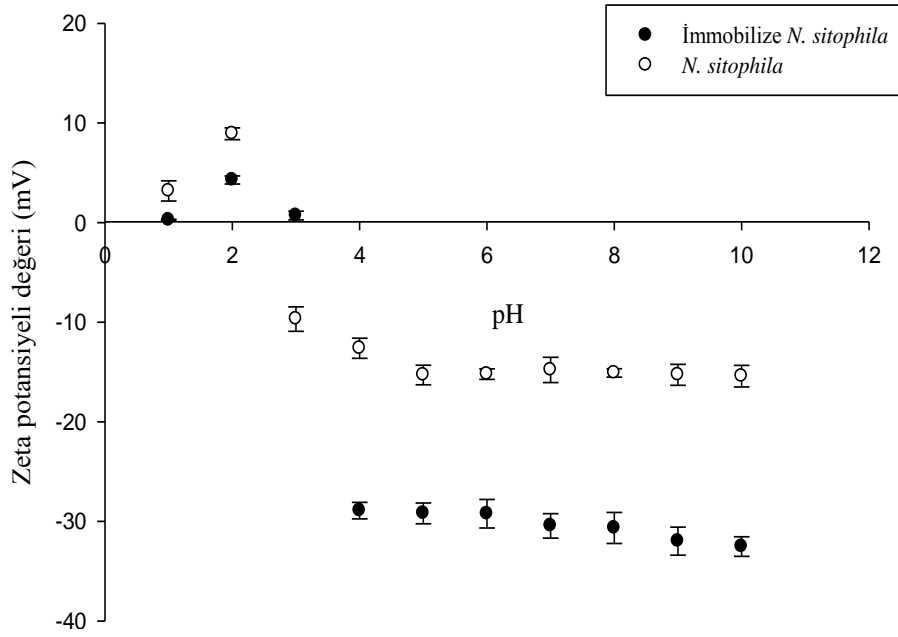


Şekil 6.1. *N. sitophila*, pirina ve *N. sitophila*-pirina biyosorbent sistemi ile  $Cd^{2+}$  iyonları biyosorpsiyonuna başlangıç pH'sının etkisi ( $C_0$ : 100 mg L<sup>-1</sup>; m: 2 g L<sup>-1</sup>; V: 50 mL; t: 60 dk; T: 25°C)



Şekil 6.1’de görüldüğü gibi her üç biyokütlenin biyosorpsiyon kapasitesitelerinin pH 3,0 ve 4,0 arasında keskin bir artış gösterdiği ve en yüksek biyosorpsiyon kapasitelerine pH 6,0 civarında ulaşıldığı ve daha yüksek pH değerlerinde biyosorpsiyon kapasitelerinde kaydadeğer bir değişiklik olmadığı gözlenmiştir. Bu nedenle sonraki tüm  $Cd^{2+}$  biyosorpsiyonu çalışmalarında pH’sı 6,0 civarında olan çözeltiler kullanılmıştır.

Şekil 6.2’de ise serbest ve immobilize *N. sitophila* biyokütellerinin zeta potansiyeli değerlerinin pH’a bağlı değişimi görülmektedir.



**Şekil 6.2.** Serbest ve immobilize *N. sitophila* biyokütellerinin farklı pH değerlerindeki zeta potansiyeli

Şekil 6.2 incelendiğinde serbest *N. sitophila* için izoelektrik noktanın pH 2,0–3,0 aralığında olduğu, immobilize *N. sitophila* için ise bu değer pH 3,0 civarında olduğu görülmektedir. Ayrıca her iki biyokütle için de en düşük zeta potansiyeli değerleri pH 4,0’den sonra gözlenmiş ve artan pH değerlerinde ise biyokütellerin yüzey yüklerinde

önemli bir değişiklik izlenmemiştir. Bu gözlemler  $Cd^{2+}$  biyosorpsiyonu için gözlenen pH eğilimini doğrular niteliktedir.

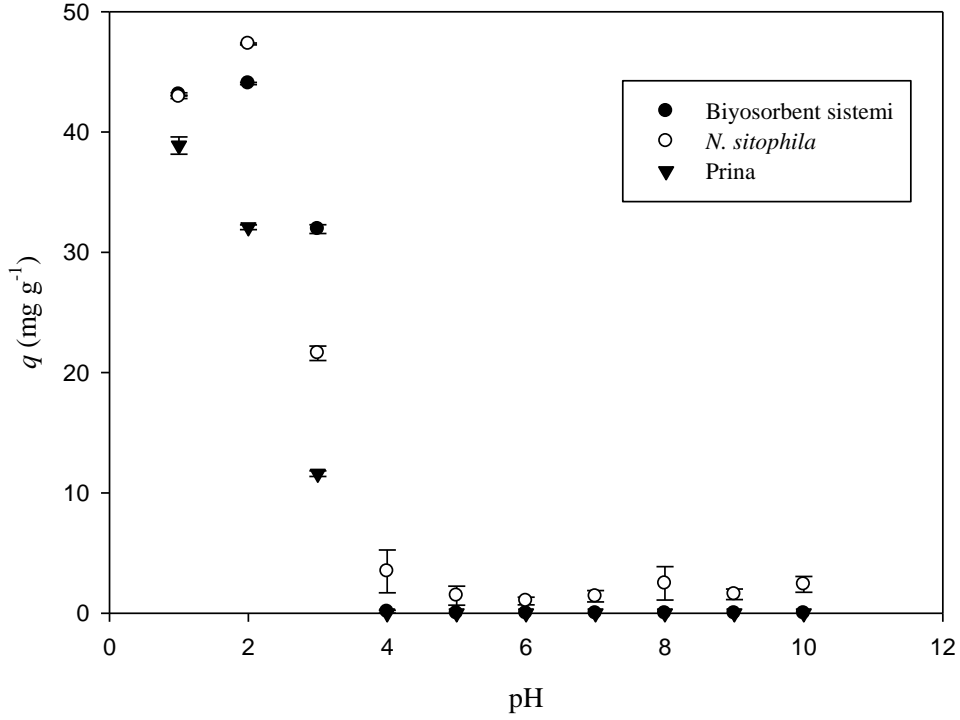
Biyosorpsiyon ortamının pH'sı düşük pH değerlerine doğru kaydıka, ortamda proton konsantrasyonunun artması nedeniyle biyosorbent yüzeyi pozitif yüklenmekte ve bu durum pozitif yüklü biyosorbent yüzeyi ile metal iyonları arasında elektrostatik ilave kuvvetler oluşmasına ve biyosorpsiyon kapasitesinde azalmaya neden olmaktadır. Ortam pH'sı bazik bölgeye doğru kaydıka biyosorbent yüzeyinde negatif yük yoğunluğu arttığından biyosorbent ile pozitif yüklü metal iyonları etkileşimi artmakta ve buna bağılı olarak biyosorpsiyon kapasitesinde artış gözlenmektedir (Akar, 2005; Gong et al., 2005b; Kapoor et al., 1999). Ancak pH değerinin, metalin çökmeyeceğı noktaya kadar arttırılmasına dikkat edilmelidir. Bu nedenle pH optimizasyonu çalışmamızda pH 8,0'ın üzerindeki değerlerde çalışılmamıştır.

*N. sitophila*, *pirina* ve *N. sitophila*–*pirina* biyosorbent sistemi üzerine RS2 boyarmaddesinin biyosorpsiyonuna başlangıç pH'sının etkisine ait sonuçlar ise Şekil 6.3'de verilmektedir. Şekilden de açıkça görülebileceğı gibi çözelti pH'sı boyarmadde biyosorpsiyonunu önemli ölçüde etkilemektedir.

Şekil 6.3 incelendiğinde çözeltilerin pH'sının 10,0'dan 1,0'e doğru azalmasıyla birlikte, pH 3,0'den itibaren biyosorpsiyon kapasitelerinde önemli artışlar olduğu görülmüştür. Şekil 6.3'den de görülebileceğı gibi, her üç biyokütle içinde pH değişimine bağılı olarak benzer eğilimler görülmektedir.

Daha çok asidik bölgede gözlenen yüksek kapasiteler biyokütle yüzeyindeki protanlanmış fonksiyonel gruplar ile anyonik karakterli boyarmadde molekülleri arasındaki elektrostatik etkileşimle açıklanabilir. pH değerinin azalmasıyla birlikte biyokütle yüzeyindeki pozitif yük yoğunluğunun artması anyonik karakterli boyarmadde molekülleri ile biyosorbent arasındaki etkileşimi arttırdığından biyosorpsiyon kapasitesitelerinde artışlar gözlenmektedir. Bazik bölgeye yaklaşıldığında ise deprotonizasyona bağılı olarak biyosorbent yüzeylerinde negatif yük yoğunluğu arttığı için bu kez negatif yüklü biyosorbent yüzeyi ile anyonik karakterli boyarmadde molekülleri arasında itme

kuvvetlerine bağı olarak biyosorpsiyon kapasitelerinde azalmalar görülmektedir (Akar, 2005).

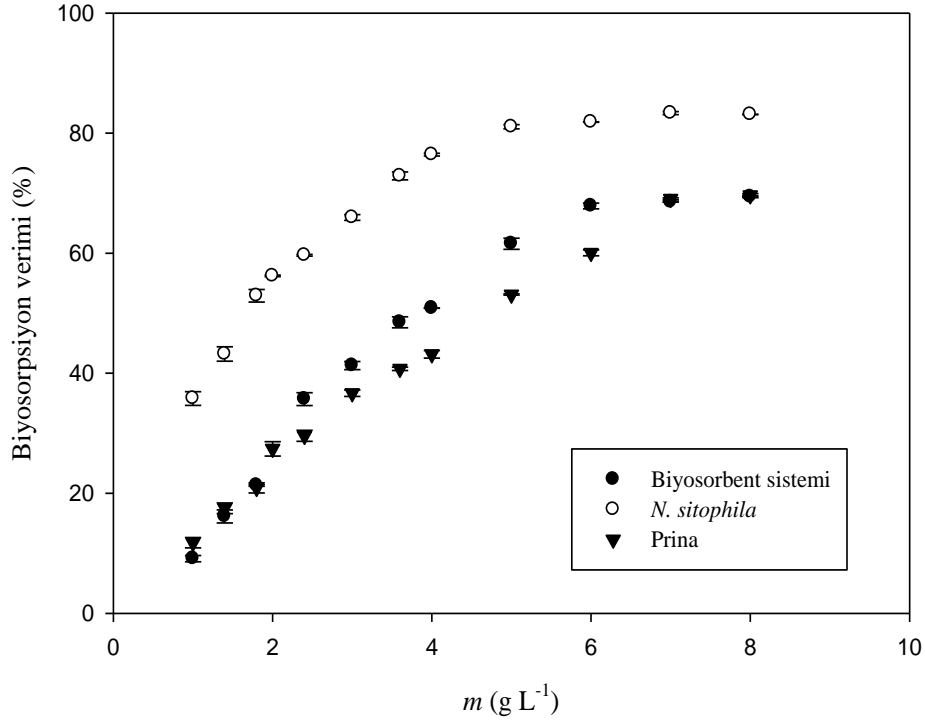


**Şekil 6.3.** Serbest ve immobilize *N. sitophila* ile RS2 biyosorpsiyonuna başlangıç pH'sının etkisi ( $C_0$ :  $100 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $m$ :  $2 \text{ g L}^{-1}$ ;  $V$ :  $50 \text{ mL}$ ;  $t$ :  $60 \text{ dk}$ ;  $T$ :  $25^\circ\text{C}$ )

*N. sitophila* ve *N. sitophila*-pirina sistemi için gözlenen optimum pH değeri 2,0 olup bu gözlem yine bu biyokütlelerin zeta potansiyeli değerleri ile bağlantılıdır. Şekil 6.2 incelendiğinde bu biyokütleler için en yüksek zeta potansiyeli değerlerine pH 2,0'da ulaşıldığı görülmektedir. Bu durum RS2 boyarmaddesi biyosorpsiyonu için belirlenen optimum pH değerini doğrulamaktadır.

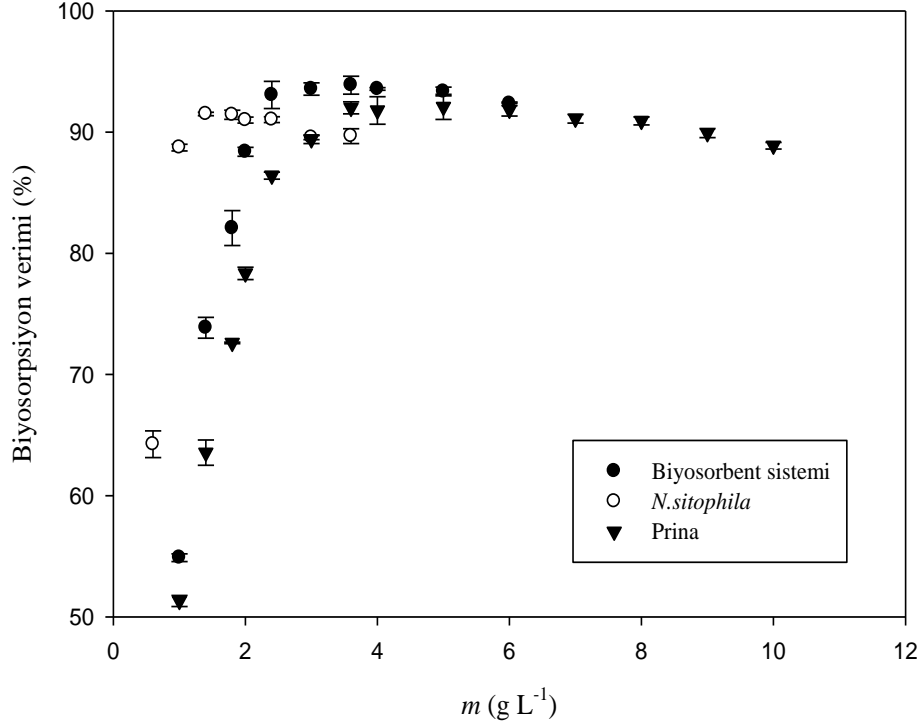
### 6.1.2. Biyosorpsiyona biyosorbent miktarının etkisi

Serbest *N. sitophila*, immobilize *N. sitophila* ve immobilizasyon destek maddesi olarak kullanılan pirina ile  $\text{Cd}^{2+}$  iyonları ve RS2 boyarmaddesi biyosorpsiyonuna, biyosorbent miktarının etkisine ait bulgular sırasıyla Şekil 6.4 ve Şekil 6.5'de verilmektedir.



**Şekil 6.4.** *N.sitophila*, pirina ve *N.sitophila*–pirina biyosorbent sistemi ile Cd<sup>2+</sup> iyonları biyosorpsiyonuna biyosorbent miktarının etkisi (C<sub>0</sub>: 100 mg L<sup>-1</sup>; pH: 6,0; V: 50 mL; t: 60 dk; T: 25 °C)

Şekil 6.4. incelendiğinde her üç biyokütleninde biyosorpsiyon verimi artan biyokütle miktarı ile birlikte artış göstermiş ve belirli bir noktadan sonra biyosorpsiyon verimlerinde önemli bir değişiklik gözlenmemiştir (p>0,05). Cd<sup>2+</sup> iyonlarının biyosorpsiyonunda bu noktalar *N. sitophila*, *N. sitophila*–pirina ve pirina biyokütleri için sırasıyla 5,0, 6,0 ve 7,0 gL<sup>-1</sup> olarak belirlenmiştir. Bu biyoküteller ile RS2 biyosorpsiyonunda da benzer eğilimler gözlenmiştir (Şekil 6.5).



**Şekil 6.5.** *N. sitophila*, pirina ve *N. sitophila*–pirina biyosorbent sistemi ile RS2 biyosorpsiyonunda biyosorbent miktarının etkisi ( $C_0$ : 100 mg L<sup>-1</sup>; pH: 2,0 ve pH: 1,0 (pirina için); V:50 mL; t: 60 dk; T: 25°C)

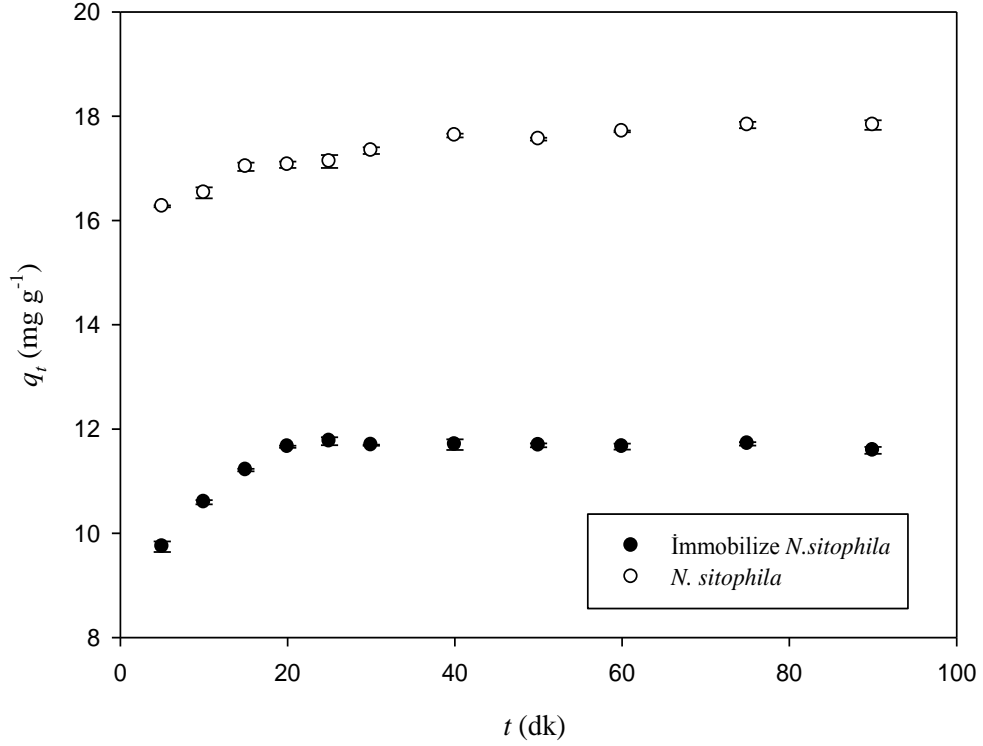
Şekil 6.5 incelendiğinde RS2 boyarmaddesinin biyosorpsiyonunda optimum biyokütle miktarı, serbest *N. sitophila* için 1,4 g L<sup>-1</sup>, *N. sitophila*–pirina sistemi için 2,4 g L<sup>-1</sup>, pirina için ise 2,6 g L<sup>-1</sup> olarak belirlenmiştir. Ayrıca her üç biyosorbent de biyosorpsiyon verimlerinin % 90'dan yüksek değerlere ulaştığı görülmüştür. Serbest *N. sitophila*'nın biyosorpsiyon veriminin 1,4 g L<sup>-1</sup> biyokütle miktarı ile % 91,48 değerine ulaştığı ve *N. sitophila*–pirina biyosorbent sisteminin de 2,4 g L<sup>-1</sup> biyokütle miktarı ile % 93,54 biyosorpsiyon verimine ulaştığı görülmektedir. Serbest *N. sitophila* biyokütlesi ile elde edilen biyosorpsiyon veriminde oldukça yüksek olmasına rağmen ileriki çalışmalarda biyosorbent sistemi tercih edilmiştir. Uygulanan immobilizasyon yöntemi sonrasında hazırlanan biyokütle sistemi içerisinde *N. sitophila* hücreleri miktarı oldukça düşüktür. Bir başka deyişle; 2,4 g L<sup>-1</sup> immobilize biyosorbent sistemi içerisinde bulunan *N. sitophila* hücreleri oranı düşük olduğu için biyosorbent sistemi tercihi ile çok daha az *N. sitophila*

biyokütlesi kullanılmakta ve hem serbest *N. sitophila* hem de pirina biyokütlelerine kıyasla daha yüksek verim elde edilmektedir. Ayrıca geliştirilen biyosorbent sistemi ile atık olarak elde edilen pirina da değerlendirilmiştir.

Biyokütle miktarının artmasına bağlı olarak biyosorpsiyon veriminin belirli bir noktaya kadar artması; artan biyokütle miktarı ile birlikte biyosorbent yüzey alanının ve biyosorbent yüzeyinde bulunan  $Cd^{2+}$  ve  $RS2$  iyonlarının bağlanabileceği bağlanma merkezlerinin artmasıyla ilgilidir. Belirli bir biyokütle miktarlarından sonra ise biyokütle kirlenici iyonları ile doygunluğa ulaşmaktadır (Gong et al., 2005a; Akar, 2005; Akar, 2009a; Filiz, 2007; Chu and Chen, 2002).

### 6.1.3. Biyosorpsiyona sıcaklık ve etkileşim süresinin etkisi

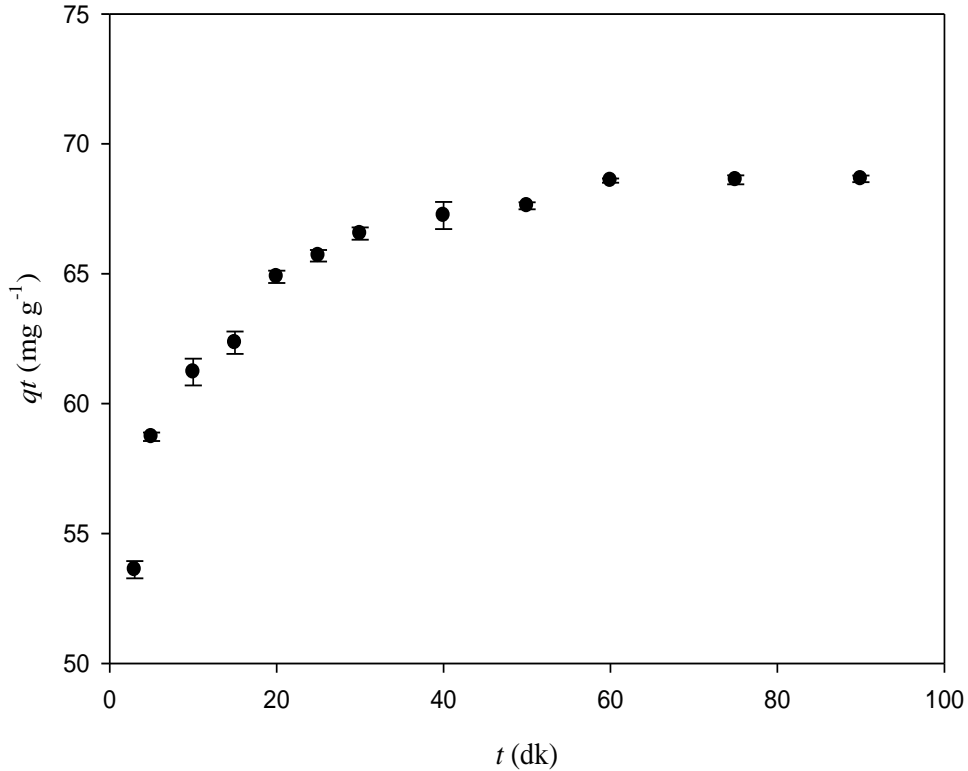
Biyosorpsiyona sıcaklığın etkisi araştırılması çalışmasında elde edilen veriler, serbest ve immobilize *N. sitophila* biyokütleleri ile  $Cd^{2+}$  biyosorpsiyonunun sıcaklıktan etkilenmediğini göstermiştir. 15, 25, 35 ve 45 °C’lerde serbest *N. sitophila* için  $Cd^{2+}$  biyosorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 14,86, 14,99, 14,38, 14,06  $mgg^{-1}$  yine aynı sıcaklıklarda *N. sitophila*–pirina biyosorbent sistemi için sırasıyla 16,93, 15,87, 15,66, 16,99  $mg g^{-1}$  olarak belirlenmiştir. Sıcaklığın biyosorpsiyon kapasitesi üzerinde önemli bir etki yaratmaması nedeniyle sonraki çalışmalar 25 °C’de gerçekleştirilmiştir. Serbest ve immobilize *N. sitophila* ile  $Cd^{2+}$  biyosorpsiyonuna etkileşim süresinin etkisi, optimize edilen koşullarda karıştırma süresi 5–90 dk arasında değiştirilerek incelenmiştir. Biyosorbentlerin biyosorpsiyon kapasitelerinin zamana karşı değişimi Şekil 6.6’da sunulmaktadır.



**Şekil 6.6.** *N. sitophila* ve *N. sitophila*–pirina biyosorbent sistemi ile  $\text{Cd}^{2+}$  biyosorpsiyonunun zamana karşı değişimi ( $C_0$ :  $100 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $m$ :  $5,0 \text{ g L}^{-1}$  (serbest *N. sitophila*);  $m$ :  $6,0 \text{ g L}^{-1}$  (immobilize *N. sitophila*);  $V$ :  $50 \text{ mL}$ ;  $T$ :  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ )

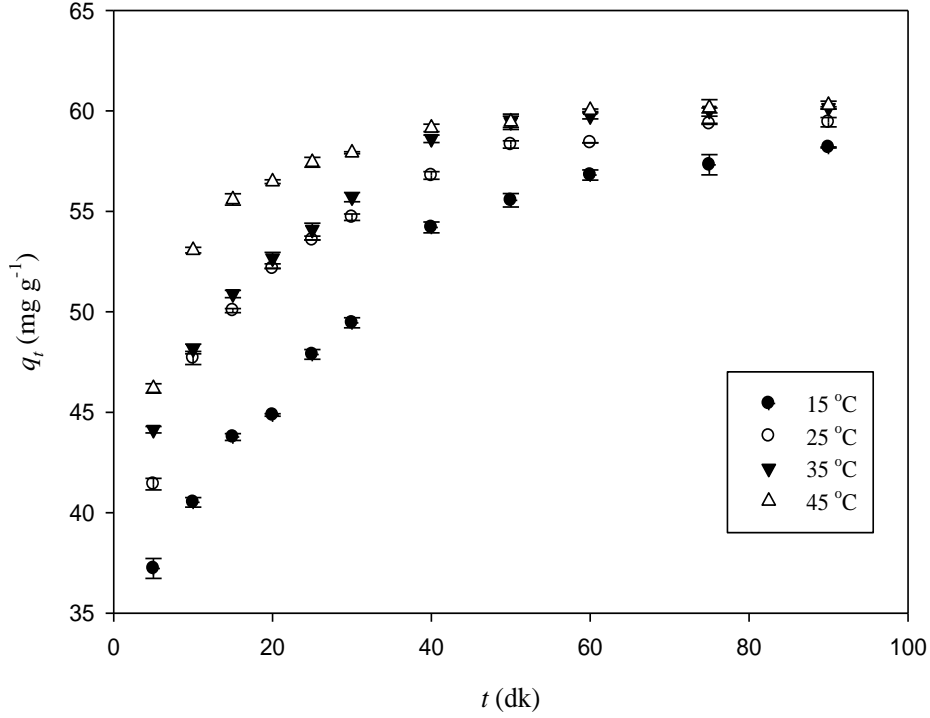
Elde edilen verilere göre  $\text{Cd}^{2+}$  biyosorpsiyonu serbest ve immobilize *N. sitophila* biyokütleler için sırasıyla 15 ve 20 dakikada dengeye ulaşmakta ve bu süreden sonra biyosorpsiyon kapasitelerinde önemli bir değişim olmamaktadır ( $p > 0,05$ ).

RS2 biyosorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi yine  $Cd^{2+}$  biyosorpsiyon çalışmasında olduğu gibi dört farklı sıcaklıkta (15, 25, 35, 45 °C) araştırılmıştır. Yapılan çalışma sonucunda serbest *N. sitophila* için RS2 biyosorpsiyonunun sıcaklığa bağlı bir değişimi gözlenmemiş olup 15, 25, 35, 45 °C'lerdeki biyosorpsiyon verimleri sırasıyla 64.04, 64.34, 64.21, 64.76  $mg\ g^{-1}$  olarak bulunmuştur. Bu nedenle, serbest *N. sitophila* ile RS2 biyosorpsiyon çalışmaları 25 °C'de gerçekleştirilmiştir. *N.sitophila*–pirina biyosorbent sistemi için ise biyosorpsiyon kapasitelerinin sıcaklıkla değişim gösterdiği belirlenmiş ve bu biyosorbent sistemi ile RS2 biyosorpsiyonu çalışmaları 15, 25, 35, 45 °C'lerde gerçekleştirilmiştir. Serbest ve immobilize *N. sitophila* biyokütleleri ile RS2 biyosorpsiyonuna sürenin etkisi 5–90 dk arasında değiştirilerek incelenmiş ve biyosorbentlerin biyosorpsiyon kapasitelerinin zamana karşı değişimi sırasıyla Şekil 6.7 ve Şekil 6.8'de sunulmuştur.



**Şekil 6.7.** Serbest *N. sitophila* ile RS2 biyosorpsiyonunun zamana karşı değişimi ( $C_0$ :  $100\ mg\ L^{-1}$ ; pH: 2,0; m:  $1,4\ g\ L^{-1}$ ; V: 50 mL; T: 25°C)





**Şekil 6.8.** *N. sitophila*-pirina biyosorbent sistemi ile RS2 biyosorpsiyonunun farklı sıcaklıklarda zamana karşı değişimi ( $C_0$ : 100 mg L<sup>-1</sup>; pH: 2,0; m: 2,4 g L<sup>-1</sup>; V: 50 mL)

Şekil 6.7'den görülebileceği gibi RS2 biyosorpsiyonunda serbest haldeki *N. sitophila* için biyosorpsiyon 25 dakikada dengeye ulaşmakta ve bu süreden sonra biyosorpsiyon kapasitesinde önemli bir değişim olmamaktadır ( $p>0,05$ ). İmmobilize biyosorbent sisteminin biyosorpsiyon kapasitesi ise her dört sıcaklıkta da zamanla doğrusal olarak artmış ve biyosorpsiyon 15 °C'de 60 dk, 25 °C'de 50 dk, 35 °C'de 50 dk ve 45 °C'de 40 dk'da dengeye ulaşmıştır (Şekil 6.8). Bu sürelerden sonra biyosorpsiyon kapasitelerinde önemli bir değişiklik gözlenmemiştir ( $p>0,05$ ). Sonraki çalışmalarda her dört sıcaklık için de yeterli süre olan 60 dk seçilmiştir. Ayrıca Şekil 6.8'e göre immobilize *N. sitophila* ile RS2 biyosorpsiyonunun yüksek sıcaklıklarda daha etkili olduğu görülmektedir. Bu durum immobilize biyokütle ile RS2 biyosorpsiyonunun kinetik olarak kontrol edilebilen bir süreç olduğunu ve sürecin endotermik olarak gerçekleştiğini göstermektedir.

Gerek serbest gerekse immobilize *N. sitophila* için RS2 biyosorpsiyonda belirli bir noktaya kadar biyosorpsiyon kapasitelerinde artış gözlenmekte ve belirli bir süreden sonra biyosorpsiyon kapasitelerinde önemli bir değişiklik olmamaktadır. Bu durum, sabit miktardaki biyosorbent yüzeyinde bulunan bağlanma bölgelerinin tamamının metal iyonları yada boyarmadde molekülleri tarafından doldurulması ile ilişkili olup, bunun için gerekli süre ise biyosorpsiyon denge süresi olarak açıklanmaktadır (Akar, 2005; Gönen, 2006; Hasany and Chaudhary, 1996).

#### 6.1.4. Biyosorpsiyonun kinetik değerlendirilmesi

Serbest ve immobilize *N. sitophila* hücreleri üzerine  $Cd^{2+}$  iyonlarının ve RS2 boyarmaddesinin biyosorpsiyon kinetikleri yalancı birinci derece kinetik modeli, yalancı ikinci derece kinetik modeli ve tanecik içi difüzyon modelleri kullanılarak değerlendirilmiştir.  $Cd^{2+}$  biyosorpsiyonu için bu kinetik modellere ait parametreler ve  $r^2$  değerleri Çizelge 6.1'de verilmektedir. Elde edilen  $r^2$  değerleri incelendiğinde her iki biyosorbent ile de  $Cd^{2+}$  biyosorpsiyonunun daha çok yalancı ikinci derece kinetik modeline uyum sağladığı görülmüştür (Şekil 6.9 ve Şekil 6.10).

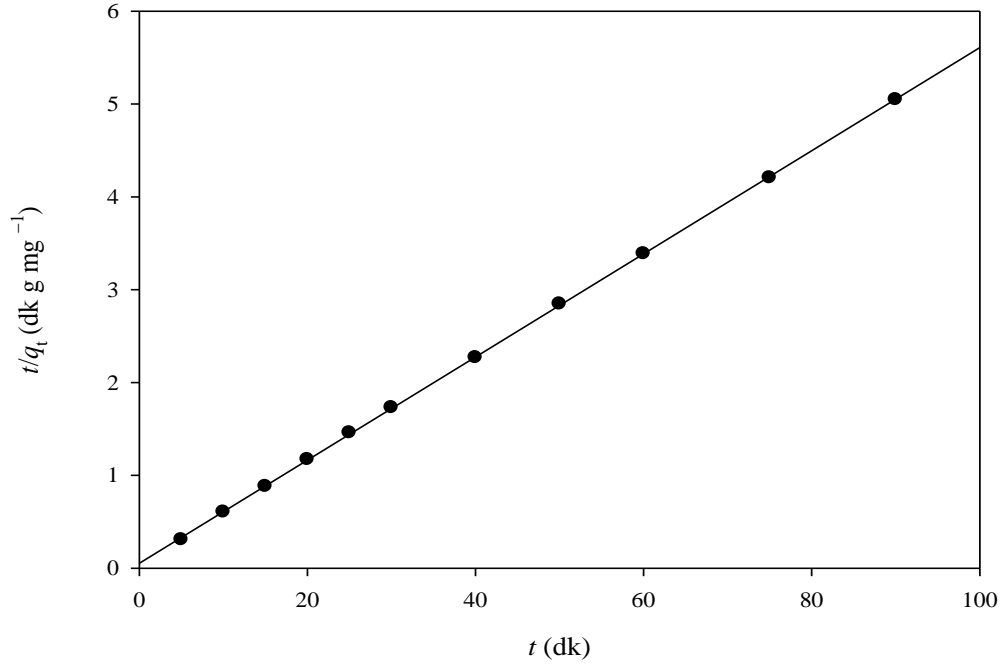
RS2 biyosorpsiyonu için uygulanan kinetik modellere ait parametreler ve  $r^2$  değerleri Çizelge 6.2'de verilmektedir. Çizelgedeki  $r^2$  değerleri hem serbest hemde immobilize *N. sitophila* ile RS2 biyosorpsiyonunun, yalancı ikinci derece kinetik modeline uyum sağladığını göstermektedir. Biyosorpsiyonda serbest ve immobilize biyokütlelerin uyum gösterdiği yalancı ikinci derece kinetik modeline ait grafikler sırasıyla Şekil 6.11 ve 6.12'de gösterilmiştir. Biyosorbent sistemi için çalışılan tüm sıcaklıklarda hız sabiti değerlerinin, sıcaklığın artmasıyla birlikte yükselmesi RS2 biyosorpsiyonunun sürecinin yüksek sıcaklıkta daha hızlı gerçekleştiğini ve sürecin hız kontrollü olduğunu göstermektedir.

**Çizelge 6. 1.** Serbest ve immobilize *N. sitophila* ile Cd<sup>2+</sup> biyosorpsiyonuna ait kinetik parametreler

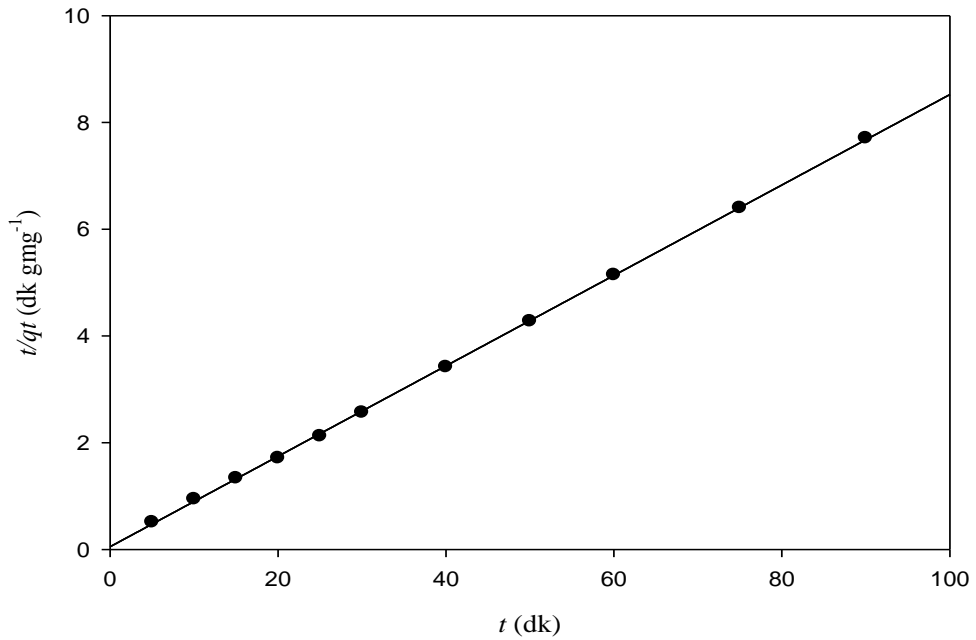
Biyokütle	T (°C)	Lagergren yalancı birinci dereceden kinetik modeli			Yalancı ikinci derece kinetik modeli			Tanecik içi difüzyon modeli		
		k <sub>1</sub> (dk <sup>-1</sup> )	q <sub>d</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	r <sub>1</sub> <sup>2</sup>	k <sub>2</sub> (g mg <sup>-1</sup> dk <sup>-1</sup> )	q <sub>2</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	r <sub>2</sub> <sup>2</sup>	k <sub>p</sub> (mg g <sup>-1</sup> dk <sup>-1/2</sup> )	C (mg g <sup>-1</sup> )	r <sub>p</sub> <sup>2</sup>
Serbest <i>N. sitophila</i>	25	3,74x10 <sup>-3</sup>	0,79	0,227	5,87x10 <sup>-2</sup>	17,99	0,999	0,32	15,58	0,960
Biyosorbent sistemi	25	3,53x10 <sup>-3</sup>	1,24	0,234	13,89 x10 <sup>-2</sup>	11,90	0,999	0,76	8,15	0,974

**Çizelge 6. 2.** Serbest ve immobilize *N. sitophila* ile RS2 biyosorpsiyonuna ait kinetik parametreler

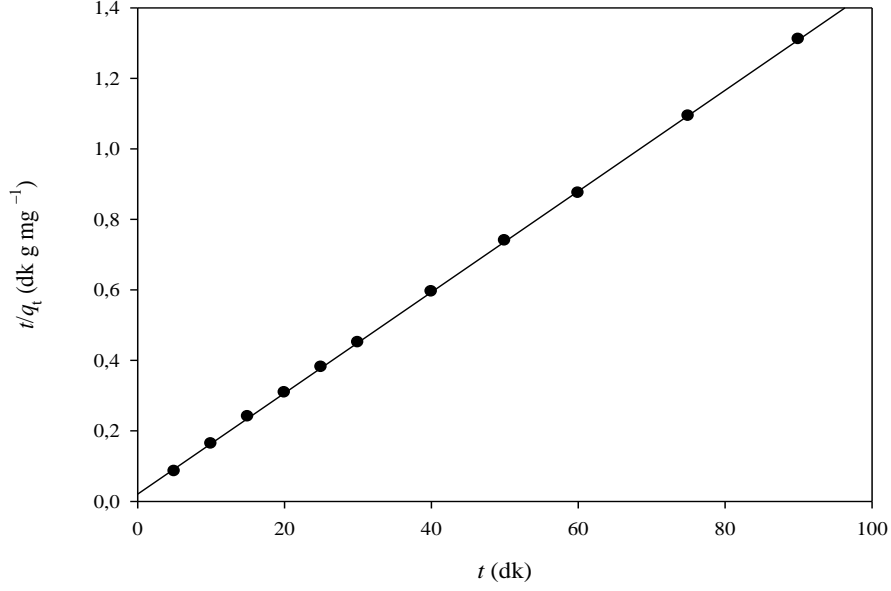
Biyokütle	T (°C)	Lagergren yalancı birinci dereceden kinetik modeli			Yalancı ikinci derece kinetik modeli			Tanecik içi difüzyon modeli		
		k <sub>1</sub> (dk <sup>-1</sup> )	q <sub>d</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	r <sub>1</sub> <sup>2</sup>	k <sub>2</sub> (g mg <sup>-1</sup> dk <sup>-1</sup> )	q <sub>2</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	r <sub>2</sub> <sup>2</sup>	k <sub>p</sub> (mg g <sup>-1</sup> dk <sup>-1/2</sup> )	C (mg g <sup>-1</sup> )	r <sub>p</sub> <sup>2</sup>
Serbest <i>N. sitophila</i>	25	1,746	0,972	0,624	1,27x10 <sup>-2</sup>	69,46	0,999	3,445	49,573	0,985
Biyosorbent sistemi	15	1,931	0,958	0,680	3,01 x10 <sup>-3</sup>	60,83	0,998	3,948	27,769	0,979
	25	2,454	0,961	0,525	4,84x10 <sup>-3</sup>	61,73	0,999	2,936	37,661	0,932
	35	2,483	0,963	0,702	5,18x10 <sup>-3</sup>	62,30	0,999	2,884	38,994	0,960
	45	3,124	0,971	0,900	6,36x10 <sup>-3</sup>	63,21	0,999	2,264	44,396	0,781



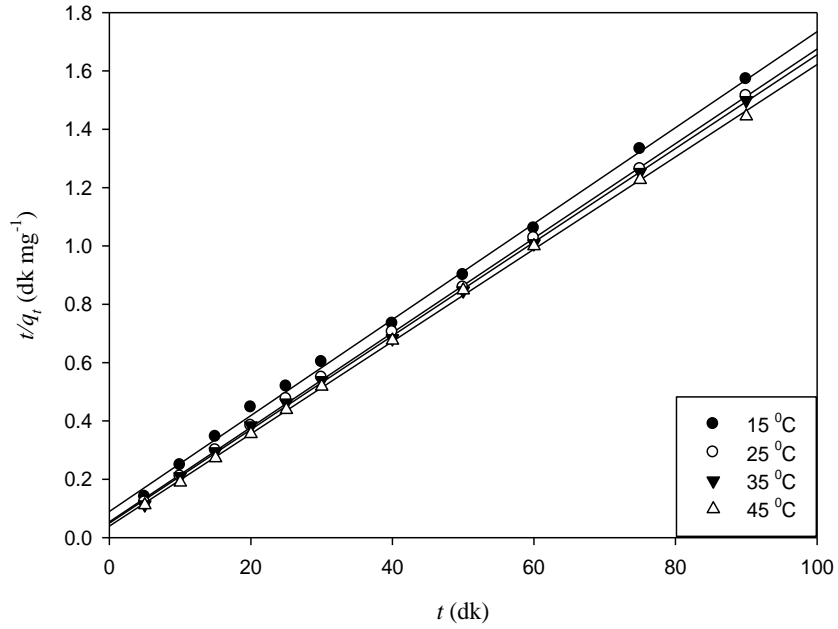
Şekil 6.9. Serbest *N. sitophila* ile  $\text{Cd}^{2+}$  biyosorpsiyonu için yalancı ikinci dereceden kinetik grafiği



Şekil 6.10. *N. sitophila*-pirina biyosorbent sistemi ile  $\text{Cd}^{2+}$  biyosorpsiyonu için yalancı ikinci dereceden kinetik grafiği



Şekil 6.11. Serbest *N. sitophila* ile RS2 biyosorpsiyonu için yalancı ikinci dereceden kinetik grafiği



Şekil 6.12. *N. sitophila*-pirina biyosorbent sistemi ile farklı sıcaklıklarda RS2 biyosorpsiyonu için yalancı ikinci dereceden kinetik grafiği

### 6.1.5. Biyosorpsiyon izotermeleri

Serbest ve immobilize *N. sitophila* biyosorbentleri ile  $\text{Cd}^{2+}$  iyonlarının 25 °C’de kesikli sistemdeki biyosorpsiyon denge verilerine Langmuir, Freundlich ve Dubinin–Radushkevich (D–R) izoterm modelleri uygulanmış ve ilgili izoterm parametrelerine ait veriler Çizelge 6.3’de sunulmuştur. Çizelgedeki  $r^2$  değerleri hem serbest hem de immobilize biyosorbent biyosorpsiyon verilerinin daha çok Langmuir izoterm modeline uyum sağladığını göstermektedir. Langmuir izoterm modeline uygunluk biyosorpsiyonun homojen biyosorbent yüzeyinde tek tabakalı olarak gerçekleştiğini ifade etmektedir. Ancak Dubinin–Radushkevich (D–R) izoterm modeline ait  $r^2$  değerlerinin de oldukça yüksek olduğu görülmüştür. Ayrıca Dubinin–Radushkevich (D–R) izoterm modelinden yararlanılarak hesaplanan biyosorpsiyon serbest enerjisinin (E) her iki biyosorbent için de çalışılan tüm sıcaklıklarda 8–16 kJ mol<sup>-1</sup> civarında olması, biyosorpsiyonda kimyasal iyon değişiminin de etkili olabileceğini düşündürmektedir (Helfferich, 1962; Onyango et al., 2004).

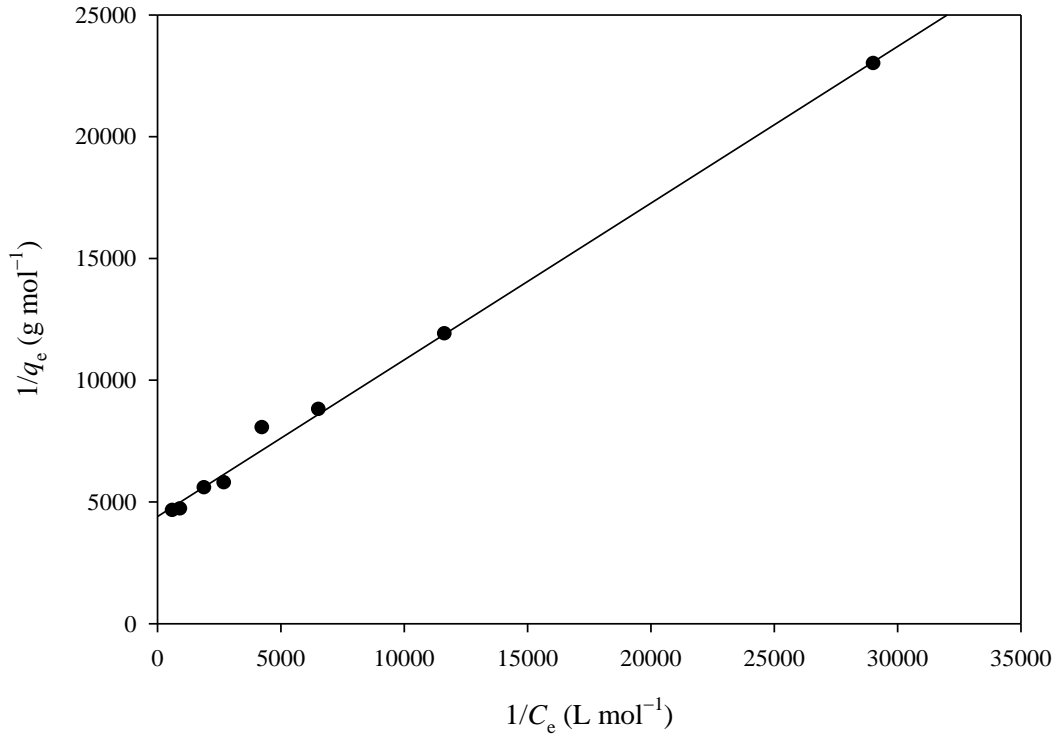
Serbest *N. sitophila* ve *N. sitophila*–pirina biyosorbent sistemi ile RS2 boyarmaddesi biyosorpsiyon verilerinin elde edilen izoterm parametreleri Çizelge 6.4’de sunulmuştur. Çizelgelerdeki  $r^2$  değerleri incelendiğinde yine hem *N. sitophila* hem de *N. sitophila*–pirina biyosorbent sistemi ile RS2 biyosorpsiyonunun daha çok Langmuir izoterm modeline uyum sağladığı görülmektedir (Şekil 6.15 ve Şekil 6.16). Bu sonuç metal biyosorpsiyonundaki gözleme paralel olarak RS2 boyarmaddesinin de homojen biyosorbent yüzeyine tek tabakalı biyosorpsiyonunu doğrulamaktadır. Yine çalışılan tüm sıcaklıklarda Dubinin–Radushkevich (D–R) izoterm modelinden elde edilen E değerinin 16 kJ mol<sup>-1</sup> değerinin üzerinde olması biyosorbent sistemi ile RS2 biyosorpsiyonunda fiziksel sorpsiyonunda etkili olabileceğini düşündürmektedir (Akar et al., 2009; Akar et al., 2010).

**Çizelge 6. 3.** Serbest ve immobilize *N. sitophila* ile kesikli sistemde Cd<sup>2+</sup> biyosorpsiyonu için izoterm parametreleri

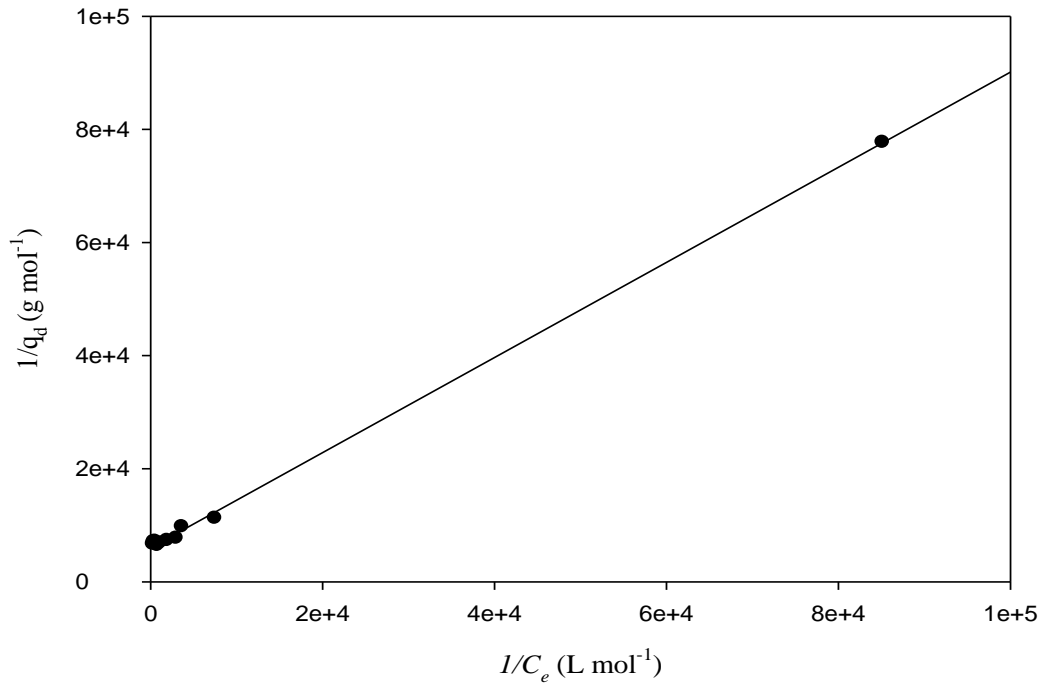
Biyokütle	T (°C)	Langmuir izoterm modeli				Freundlich izoterm modeli			Dubinin-Radushkevich izoterm modeli (D-R)			
		q <sub>mak</sub> (mol g <sup>-1</sup> )	K <sub>L</sub> (L mol <sup>-1</sup> )	r <sub>L</sub> <sup>2</sup>	R <sub>L</sub>	n	K <sub>F</sub> (L g <sup>-1</sup> )	r <sub>F</sub> <sup>2</sup>	q <sub>mak</sub> (mol g <sup>-1</sup> )	β (mol <sup>2</sup> kJ <sup>-2</sup> )	r <sub>D-R</sub> <sup>2</sup>	E (kJ mol <sup>-1</sup> )
Serbest <i>N. sitophila</i>	25	2,27x10 <sup>-4</sup>	6,84x10 <sup>3</sup>	0,996	0,052	2,43	3,75x10 <sup>-3</sup>	0,927	7,19x10 <sup>-4</sup>	2,02x10 <sup>-3</sup>	0,958	15,73
İmmobilize <i>N. sitophila</i>	25	1,66x10 <sup>-4</sup>	7,18x10 <sup>3</sup>	0,999	0,030	2,84	1,53x10 <sup>-3</sup>	0,992	3,801x10 <sup>-4</sup>	1,76x10 <sup>-3</sup>	0,988	16,87

**Çizelge 6.4.** Serbest ve immobilize *N. sitophila* ile kesikli sistemde RS2 biyosorpsiyonu için izoterm parametreleri

Biyokütle	T (°C)	Langmuir izoterm modeli				Freundlich izoterm modeli			Dubinin-Radushkevich izoterm modeli (D-R)			
		q <sub>mak</sub> (mol g <sup>-1</sup> )	K <sub>L</sub> (L mol <sup>-1</sup> )	r <sub>L</sub> <sup>2</sup>	R <sub>L</sub>	n	K <sub>F</sub> (L g <sup>-1</sup> )	r <sub>F</sub> <sup>2</sup>	q <sub>mak</sub> (mol g <sup>-1</sup> )	β (mol <sup>2</sup> kJ <sup>-2</sup> )	r <sub>D-R</sub> <sup>2</sup>	E (kJ mol <sup>-1</sup> )
Serbest <i>N. sitophila</i>	25	1,96x10 <sup>-4</sup>	4,54x10 <sup>4</sup>	0,990	0,019	2,078	9,35 x 10 <sup>-3</sup>	0,621	5,07x10 <sup>-4</sup>	1,56x10 <sup>-3</sup>	0,964	17,92
İmmobilize <i>N. sitophila</i>	15	1,34x10 <sup>-4</sup>	1,55x10 <sup>4</sup>	0,998	0,053	4,985	5,38 x 10 <sup>-4</sup>	0,992	2,18x10 <sup>-4</sup>	1,37x10 <sup>-3</sup>	0,992	19,09
	25	1,36x10 <sup>-4</sup>	1,99x10 <sup>4</sup>	0,999	0,042	5,141	5,47 x 10 <sup>-4</sup>	0,974	2,36x10 <sup>-4</sup>	1,33x10 <sup>-3</sup>	0,979	19,39
	35	1,38 x 10 <sup>-4</sup>	4,80x10 <sup>4</sup>	0,998	0,018	4,904	6,69 x 10 <sup>-4</sup>	0,987	2,48x10 <sup>-4</sup>	1,23x10 <sup>-3</sup>	0,973	20,14
	45	1,45x10 <sup>-4</sup>	6,60x10 <sup>4</sup>	0,998	0,013	5,385	6,03 x 10 <sup>-4</sup>	0,932	2,61x10 <sup>-4</sup>	1,20x10 <sup>-3</sup>	0,953	20,40

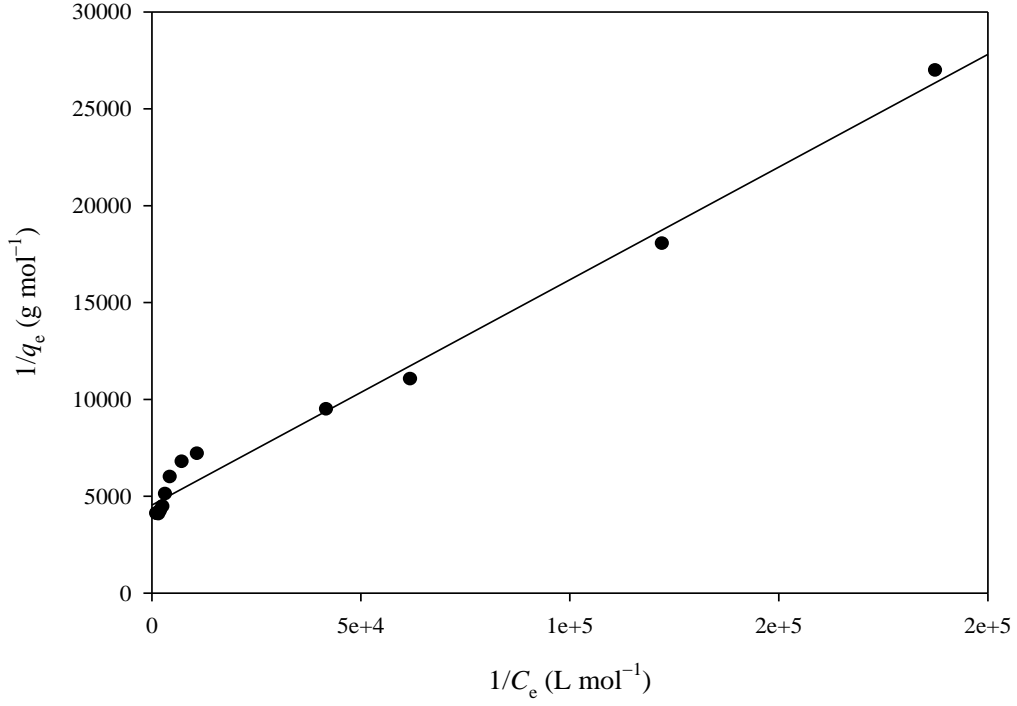


Şekil: 6.13. Serbest *N. sitophila* ile Cd<sup>2+</sup> biyosorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği

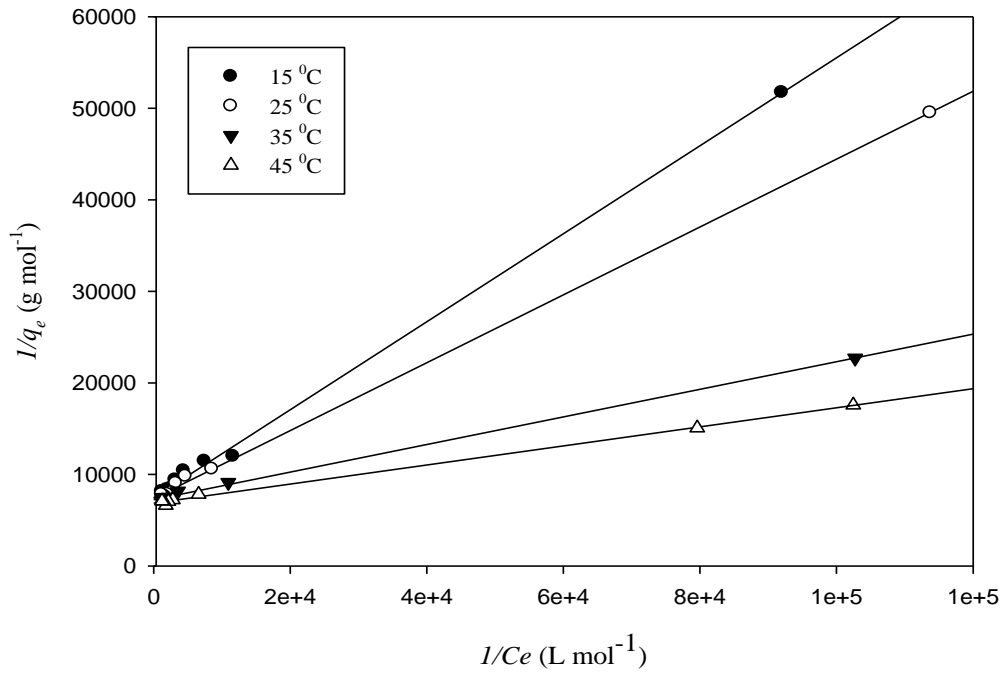


Şekil 6.14. *N. sitophila*-pirina biyosorbent sistemi ile Cd<sup>2+</sup> biyosorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği





Şekil 6.15. Serbest *N. sitophila* ile RS2 biyosorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği

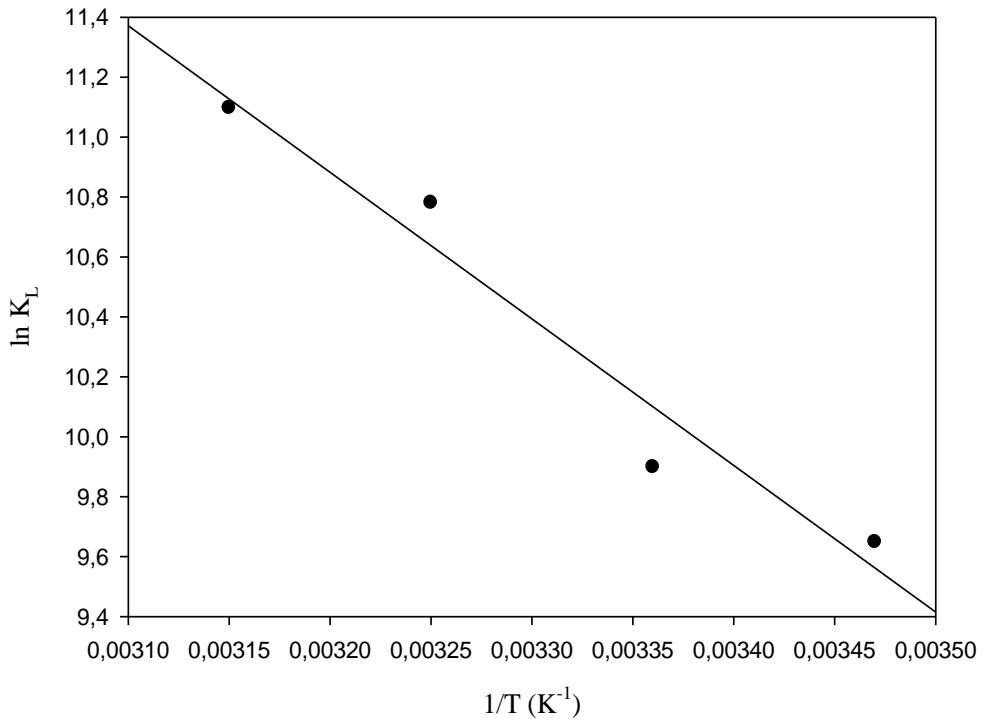


Şekil 6.16. *N. sitophila*-pirina biyosorbent sistemi ile RS2 biyosorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği

### 6.1.6. Biyosorpsiyon termodinamiği

Çalışmamızda *N. sitophila*–pirina biyosorbent sistemi ile dört farklı sıcaklıkta (15, 25, 35, 45 °C) incelenen RS2 biyosorpsiyonuna ait termodinamik parametreler; Gibbs serbest enerjisi değişimi ( $\Delta G^\circ$ ), entalpi değişimi ( $\Delta H^\circ$ ) ve entropi değişimi ( $\Delta S^\circ$ ) hesaplanarak değerlendirilmiştir. Her bir sıcaklık için denge sabiti olarak  $K_L$  kullanılmıştır.

ln  $K_L$ 'ye karşı  $1/T$  değerlerinin grafiğe geçirilmesi (şekil 6.17) ile elde edilen doğrunun eğimi ve kesim noktasından yararlanılarak hesaplanan termodinamik veriler Çizelge 6.5'de verilmektedir.



şekil 6.17. Biyosorbent sistemi ile RS2 biyosorpsiyonu için ln  $K_L$ 'ye karşı  $1/T$  grafiği

**Çizelge 6.5.** Biyosorbent sistemi ile RS2 biyosorpsiyonu için termodinamik parametreler

$t$ (°C)	$\Delta G^{\circ}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^{\circ}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^{\circ}$ (J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )
15	- 23,106	4,89	26,54
25	- 24,526		
35	- 27,607		
45	- 29,340		

Çalışılan tüm sıcaklıklarda  $\Delta G^{\circ}$ 'nin negatif değerlere sahip olması biyosorpsiyonun çalışılan tüm sıcaklıklarda kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca  $\Delta H^{\circ}$  değerinin pozitif olarak bulunması RS2 biyosorpsiyonunun endotermik doğaya sahip olduğunu ispatlamaktadır. Bunun yanında hesaplanan pozitif entropi değeri ise biyosorpsiyon sürecinde düzensizliğin arttığını göstermektedir. Literatürde boyarmadde giderimine yönelik bu tip termodinamik parametreler sergileyen biyosorbentlere rastlanmaktadır (Akar et., 2009b; Vijayaraghavan and Yun, 2008).

## 6.2. Sürekli Sistemde Kadmiyum İyonları ve Reaktif Sarısı 2 Boyarmaddesinin Biyosorpsiyonu

Kesikli sistem çalışmalarıyla biyosorpsiyon karakteristikleri belirlenen immobilize biyokütlenin sürekli sistem biyosorpsiyon davranışları da araştırılmıştır. Sürekli akış sistemi çalışmaları için immobilize biyosorbentler, immobilizasyon işleminin getirdiği avantajlar nedeniyle daha uygundur. Bu nedenle çalışmamızda sürekli akış sisteminde biyosorpsiyon, *N. sitophila*-pirina biyosorbent sistemi kullanılarak incelenmiştir. Immobilize biyosorbent sistemi ile sürekli akış sisteminde elde edilen Cd<sup>2+</sup> ve RS2 biyosorpsiyonuna ait sonuçlar Çizelge 6.6 ve Çizelge 6.7'de sunulmuştur. Bu çizelgedeki veriler incelendiğinde hem Cd<sup>2+</sup> hemde RS2 boyarmaddesi biyosorpsiyonu için düşük akış

hızlarında daha yüksek biyosorpsiyon verimleri gözlenirken akış hızının artması ile birlikte biyosorpsiyon verimlerinin azaldığı belirlenmiştir. Vieira ve arkadaşlarına (2008) göre kolondan geçen çözeltinin akış hızı azaldıkça biyokütle ile çözelti temas süresi artmakta ve bu da biyosorpsiyon kapasitesini arttırmaktadır.

$Cd^{2+}$  iyonunun ve RS2 boyarmaddesinin biyosorpsiyonu için en uygun akış hızı 0,5 mL dk<sup>-1</sup> seçilmiş ve bundan sonraki çalışmalarda bu akış hızında çalışılmıştır. 0,5 mL dk<sup>-1</sup> akış hızında bu kez kolon dolgu maddesi olarak kullanılan biyosorbent miktarı  $Cd^{2+}$  iyonu ve RS2 boyarmaddesi için 2,0–10,0 g L<sup>-1</sup> aralığında değiştirilerek biyosorbent miktarının etkisi incelenmiştir. Biyosorbent miktarına bağlı biyosorpsiyon verimi incelendiğinde  $Cd^{2+}$  biyosorpsiyonu için 9,0 g L<sup>-1</sup> (Çizelge 6.6), RS2 biyosorpsiyonu için ise 6,0 g L<sup>-1</sup>'den sonraki biyosorbent miktarlarında (Çizelge 6.7), biyosorpsiyon verimlerinde önemli bir değişme izlenmemiştir (p>0,05). Bunun nedeni olarak biyosorbentin bağlanma bölgelerinin biyosorbat molekülleri ile doygunluğa ulaşması gösterilmektedir. Sürekli akış sistemi çalışmalarında  $Cd^{2+}$  iyonu gideriminde en uygun biyosorbent miktarı, 9,0 g L<sup>-1</sup>, RS2 gideriminde ise 6,0 g L<sup>-1</sup> olarak belirlenmiştir.

**Çizelge 6.6.** Sürekli sistemde immobilize biyokütlenin  $Cd^{2+}$  biyosorpsiyon verimi üzerine akış hızı ve biyosorbent miktarının etkisi (kolon iç çapı: 9 mm; pH: 6,0)

Akış hızı (mL dk <sup>-1</sup> )	0,5	1,0	2,0	3,0	5,0				
Biyosorpsiyon verimi (%)	29,74	19,40	17,62	15,78	13,00				
Biyosorbent miktarı (g L <sup>-1</sup> )	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
Biyosorpsiyon verimi (%)	29,74	33,92	49,91	54,46	59,84	72,46	75,07	95,99	96,80

**Çizelge 6.7.** Sürekli sistemde *N. sitophila*–pirina biyosorbent sisteminin RS2 biyosorpsiyon verimi üzerine akış hızı ve biyosorbent miktarı etkisi (kolon iç çapı:9 mm; pH:2,0)

Akış hızı (mL dk <sup>-1</sup> )	0,5	1,0	2,0	3,0	5,0				
Biyosorpsiyon verimi (%)	79,59	66,81	60,24	30,93	25,60				
Biyosorbent miktarı (g L <sup>-1</sup> )	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
Biyosorpsiyon verimi (%)	79,59	84,40	86,74	89,28	92,37	92,53	93,19	94,92	95,94

### 6.3. Atıksu Ortamında Biyosorpsiyon Uygulamaları

Atıksu uygulamaları için immobilize biyosorbent; sürekli akış sisteminde ve bu sistemde belirlenen optimum koşullarda kolon içerisine paketlenmiştir. Immobilize biyosorbent sisteminin metal içeren atık sulara uygulanabilirliğini araştırmak için, kullanılan sentetik ve gerçek atıksu örneklerinin bileşenleri sırasıyla Çizelge 6.8 ve Çizelge 6.9’da verilmiştir.

**Çizelge 6.8.** Sentetik atıksu bileşenleri (Anirudhan et al., 2010)

Metal	mg L <sup>-1</sup>
Bakır	43,30
Nikel	11,70
Sodyum	314,70
Potasyum	28,80
Magnezyum	611,41
Kalsiyum	43,30
Klor	319,90
Sülfat	29,30
Çinko	20,01
Kadmiyum	101,19
Üre	107,30
Glukoz	1437,51
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	43,85
FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	24,81

Çizelge 6.9. Metal içeren gerçek atıksu bileşenleri

Metal	mg L <sup>-1</sup>
Kadmiyum	103,84
Nikel	9,76
Mangan	8,90
Bakır	245,15
Çinko	129,20
Kurşun	9,80
Toplam Demir	239,90
Sodyum *	361,05
Potasyum	15,53
Kalsiyum	221,05
Magnezyum	109,90

\* pH 5.0 değerine ayarlama işlemi NaOH çözeltisi ile yapılmıştır.

*N. sitophila*–pirina biyosorbent sisteminin metal içeren gerçek atıksudaki biyosorpsiyon verimi % 38,52 ( $q$ : 4,44 mg g<sup>-1</sup>); sentetik atıksudaki biyosorpsiyon verimi ise % 42,91 ( $q$ : 4,82 mg g<sup>-1</sup>) olarak bulunmuştur.

Yine sürekli akış sisteminde RS2 boyarmaddesi biyosorpsiyonuna yönelik koşulları optimize edilen immobilize biyosorbentin; içerikleri sırasıyla Çizelge 6.10 ve Çizelge 6.11 de verilen sentetik ve gerçek atıksulardaki biyosorpsiyon performansları değerlendirilmiş olup immobilize biyosorbentin gerçek atıksudaki biyosorpsiyon verimi %59,51 ( $q$ : 10,17 mg g<sup>-1</sup>), sentetik atıksudaki biyosorpsiyon verimi ise % 84,58 ( $q$ : 15,20 mg g<sup>-1</sup>) olarak bulunmuştur.

**Çizelge 6.10.** Boyarmadde içeren sentetik boyarmadde atıksu bileşenleri  
(Mohan et al., 2007)

<b>Bileşen</b>	<b>Miktar (g L<sup>-1</sup>)</b>
Glukoz	1,00
MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	0,22
FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	0,50
NiSO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O	0,02
NaHCO <sub>3</sub>	5,00
NH <sub>4</sub> Cl	1,30
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0,05
CaCl <sub>2</sub>	0,06
FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	0,02
MnCl <sub>2</sub>	0,01
ZnCl <sub>2</sub>	0,04
CoCl <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	0,04
NaBO <sub>2</sub> .10H <sub>2</sub> O	0,01
RS2	0,10

**Çizelge 6.11.** Boyarmadde içeren gerçek atıksu bileşenleri

<b>Bileşen</b>	<b>Miktar (g L<sup>-1</sup>)</b>
Ruco Stap SFY	0,70
Auxıcal LA	0,52
Peroksit	0,60
NaOH	0,40
Seracon MTC	1,86
Crosprep KFP	0,08
Sera Lube M-AC	0,60
Na <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> )	9,08
Sunfix Supra Yellow SPR	0,92
Sunfix Supra Red S-G	0,09
Sunzol Blue RS %150	0,10
Auxıdet RD	0,54
Rucofil AWG	0,70
RS 2	0,10

Sentetik ve gerçek atıksu ortamındaki biyosorpsiyon verimlerinin sadece Cd<sup>2+</sup> iyonu ya da sadece RS2 boyarmaddesi içeren çözeltilere göre daha düşük olması atıksu ortamında bulunan pek çok anyonik ve katyonik bileşenin biyosorbentin fonksiyonel

bölgelerine bağlanarak boya veya metal moleküllerinin bağlanabileceği bölgeleri azaltmaları ile açıklanabilir. Yine gerçek atıksuda elde edilen verimin sentetik atıksuda elde edilen verime göre biraz daha düşük olmasının gerçek atıksularda bulunan oldukça fazla sayıdaki anyonik ve katyonik bileşenlerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bir başka deyişle sentetik ve gerçek atıksuda bulunan anyonik ve katyonik türler ile biyosorpsiyon karakteristikleri araştırılan kirletici arasında biyosorbentin yüzeyine bağlanmak adına bir yarışma söz konusu olabilmektedir.

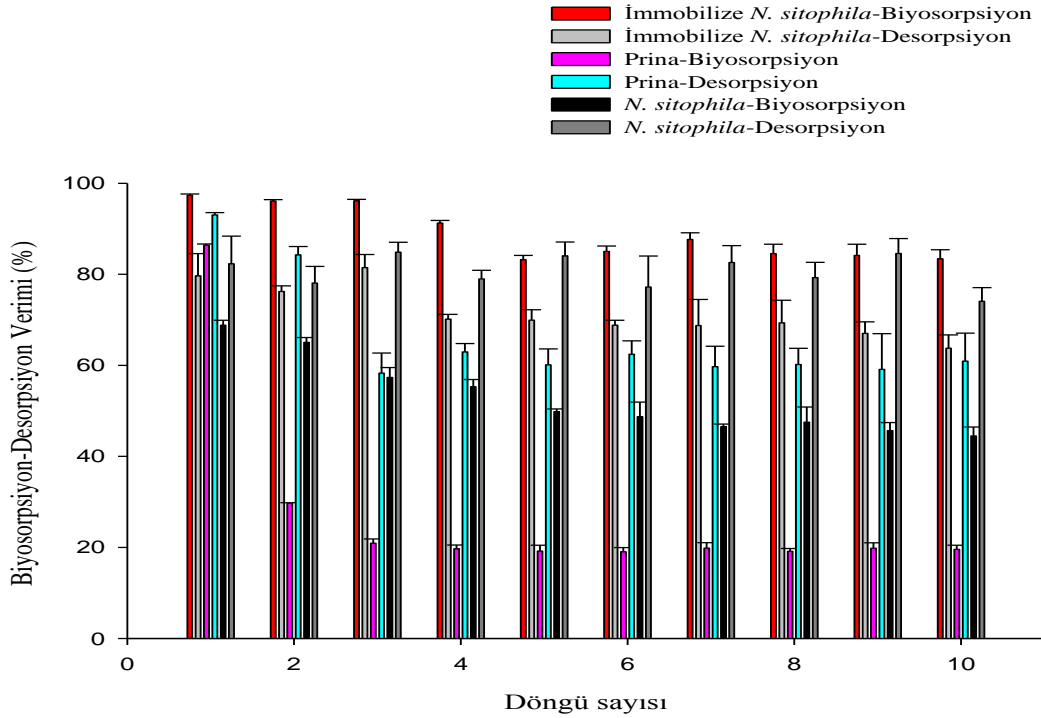
Ancak atıksu ortamlarında biyosorbent sisteminin biyosorpsiyon verimlerinde gözlenen bir miktar düşüşe rağmen bu ortamlardaki yoğun matriks etkisi dikkate alındığında elde edilen veriler kaydadeğer biyosorpsiyon verimleri olarak değerlendirilebilmektedir.

#### 6.4. Desorpsiyon ve Tekrar Kullanılabilirlik

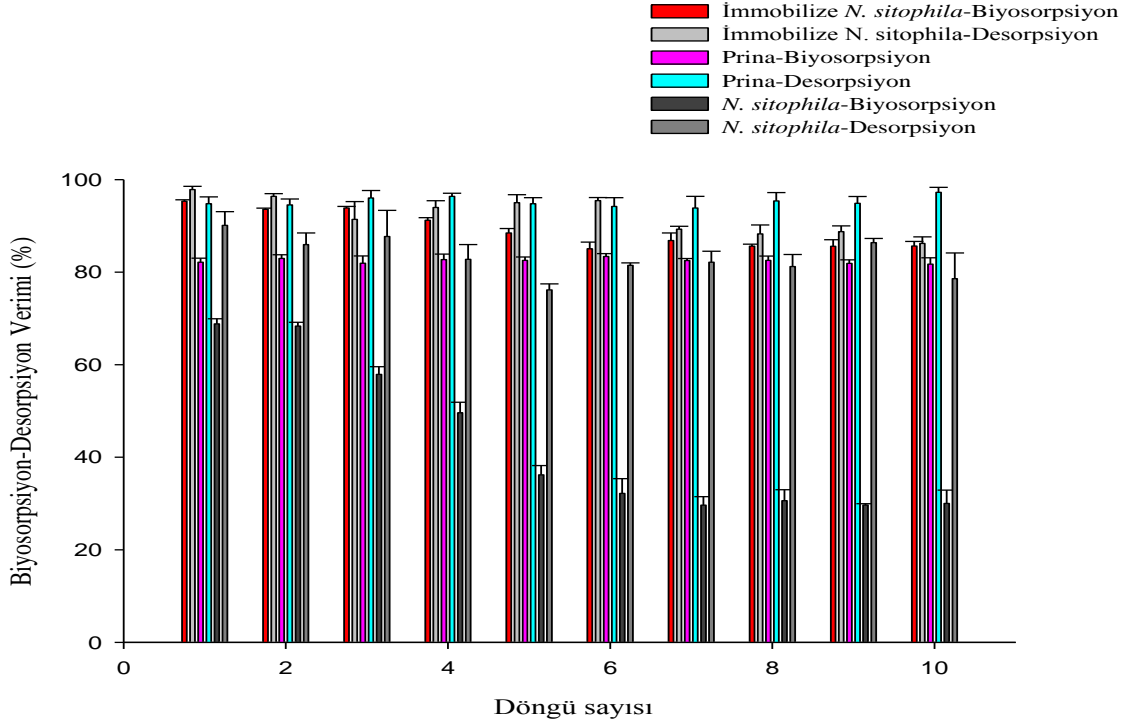
Bir biyosorbentin desorpsiyon özelliğinin bulunması ve tekrarlı biyosorpsiyon sürecinde kullanılabilmesi prosesin maliyetini düşüren ve bu nedenle biyosorbent için oldukça önemli olan bir özelliktir. Çalışmamızda *N. sitophila*, immobilizasyon destek maddesi olarak kullanılan pirina ve geliştirilen immobilize biyosorbent sisteminin  $Cd^{2+}$  iyonu ve RS2 boyarmaddesi biyosorpsiyonunda tekrar kullanılabilme potansiyeline ait bulgular sırasıyla Şekil 6.18 ve Şekil 6.19'da sunulmaktadır. Veriler incelendiğinde geliştirilen biyosorbent sisteminin biyosorpsiyon–desorpsiyon performansının serbest *N. sitophila* hücrelerine ve pirinaya göre daha iyi olduğu görülmektedir. On biyosorpsiyon-desorpsiyon döngüsü sonunda *N. sitophila*–pirina biyosorbent sisteminin  $Cd^{2+}$  iyonları biyosorpsiyon performansında çok az bir azalma olmaktadır (%11). Bunun aksine bu süreç sonunda *N. sitophila* hücrelerinin biyosorpsiyon verimlerinde daha ciddi azalmalar görülmektedir. On döngü sonunda *N. sitophila* hücrelerinin biyosorpsiyon verimi % 25 azalmaktadır. Yine *N. sitophila*–pirina sisteminin RS2 biyosorpsiyon performansında on döngü sonunda %12'lik bir azalma gözlenirken, serbest *N. sitophila* hücrelerinin biyosorpsiyon veriminde % 44'lük bir azalma kaydedilmiştir.



Bu bulgular, aynı zamanda immobilizasyon işleminin sağladığı iyi desorpsiyon potansiyeli ve tekrar kullanılabilirlik avantajlarını da doğrulamakta ve hazırlanan immobilize biyosorbent geliştirilmiş rejenerasyon potansiyeline işaret etmektedir. Tüm bu sonuçlar geliştirilen biyosorbent sisteminin  $Cd^{2+}$  iyonu ve RS2 biyosorpsiyonunda tekrar kullanıma uygun bir biyosorbent olabileceğini ve sürecin daha ekonomik olarak işletilebileceğini göstermektedir.



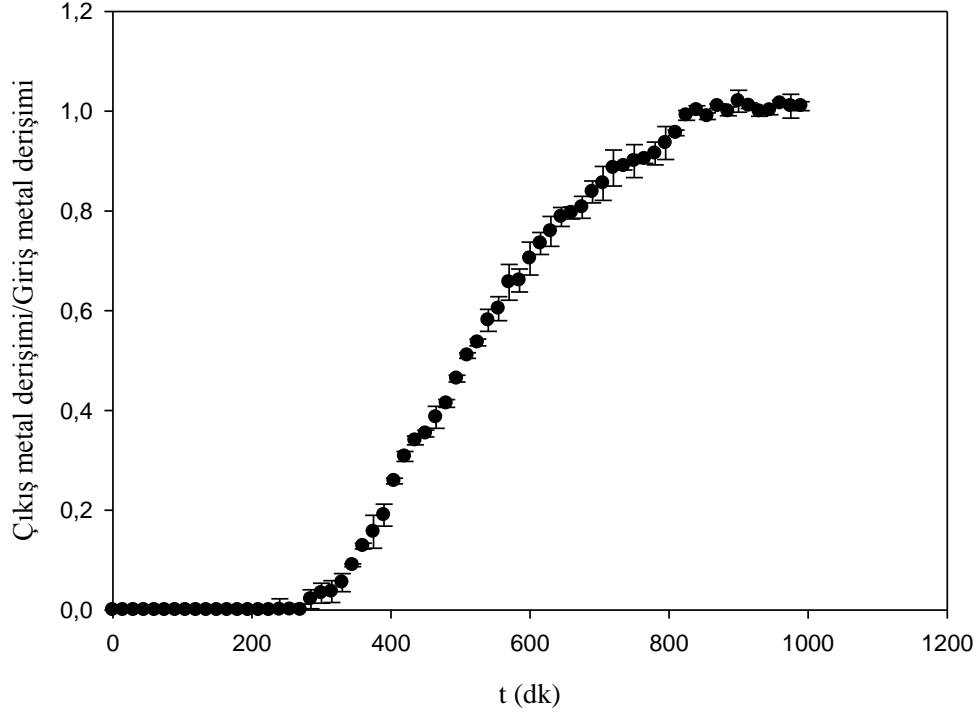
**Şekil 6.18.** *N. sitophila*, pirina ve *N. sitophila*–pirina biyosorbentleri ile  $Cd^{2+}$  biyosorpsiyonuna ait biyosorpsiyon–desorpsiyon döngüsü grafiği ( $C_0$ :  $100 \text{ mg L}^{-1}$ ; pH:çözelti pH'ı; m:  $9,0 \text{ gL}^{-1}$ ; :  $50 \text{ mL}$ ; akış hızı:  $0,5 \text{ mL dk}^{-1}$ ; T:  $25^\circ\text{C}$ )



**Şekil 6.19.** *N. sitophila*, pirina ve *N. sitophila*-pirina biyosorbentleri ile RS2 boyarmaddesinin biyosorpsiyon-desorpsiyon döngüsü grafiği ( $C_0$ : 100 mg L<sup>-1</sup>; pH: 2; m: 6,0 g L<sup>-1</sup>; V: 50 mL; akış hızı: 0,5 mL dk<sup>-1</sup>; T: 25°C)

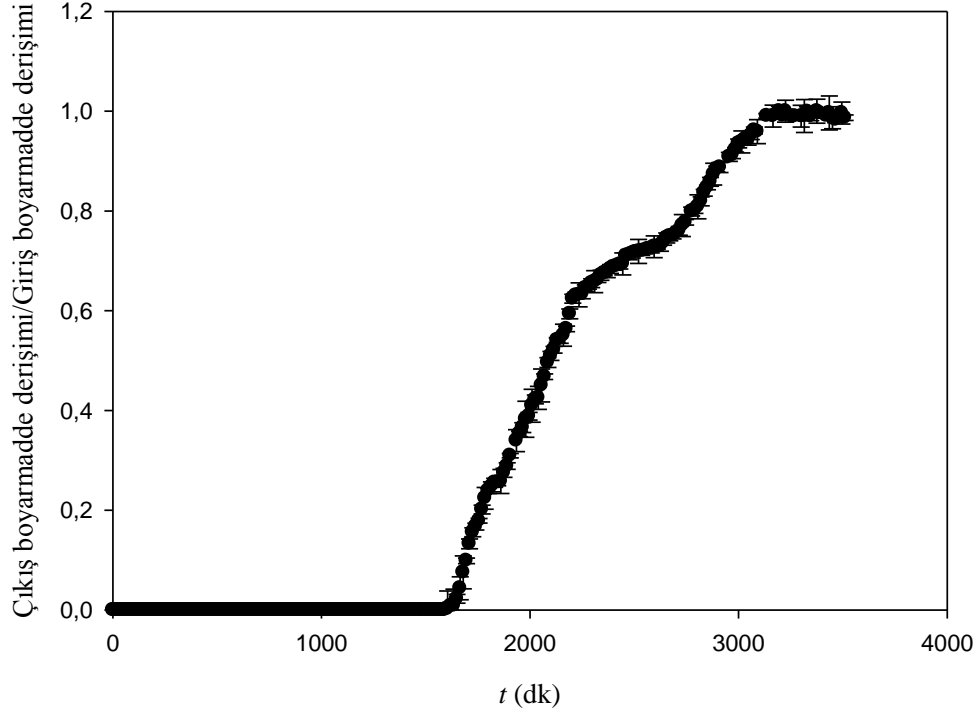
### 6.5. Kırılma Noktası Eğrisi

Geliştirilen biyokütlenin büyük ölçeklerde uygulanabilirliğini test etmek amacıyla; daha fazla biyokütle miktarına karşılık daha büyük hacimli metal ve boyarmadde çözeltileri kullanılarak hazırlanan sürekli sistem düzeneğiyle ilgili çalışmaya ait sonuçlar Şekil 6.20 ve Şekil 6.21 de verilmiştir.



**Şekil 6.20.** *N. sitophila*-pirina biyosorbent sistemi ile  $Cd^{2+}$  biyosorpsiyonuna ait kırılma noktası eğrisi grafiği ( $C_0$ :  $100 \text{ mgL}^{-1}$ ; pH: 2,0; m: 2,0 g; akış hızı:  $0,5 \text{ mL dk}^{-1}$ ; T:  $25^\circ\text{C}$ )

Şekil 6.20 incelendiğinde  $Cd^{2+}$  iyonlarının başlangıçtan itibaren 250 dk'yı geçen süre boyunca sürekli akış sisteminde oldukça etkili bir biçimde sulu ortamdan uzaklaştırıldığı görülmektedir. Kırılma noktası 285 dk civarında gözlenmiş ve biyosorbent sistemi belirtilen koşullarda yaklaşık 840 dk sonunda doyunluğa ulaşmıştır. Bu gözlemler geliştirilen biyosorbent sisteminin  $Cd^{2+}$  iyonları gideriminin geniş ölçeklerde de etkili ve verimli bir biçimde kullanılabileceğine yönelik bulgular olarak değerlendirilmektedir.

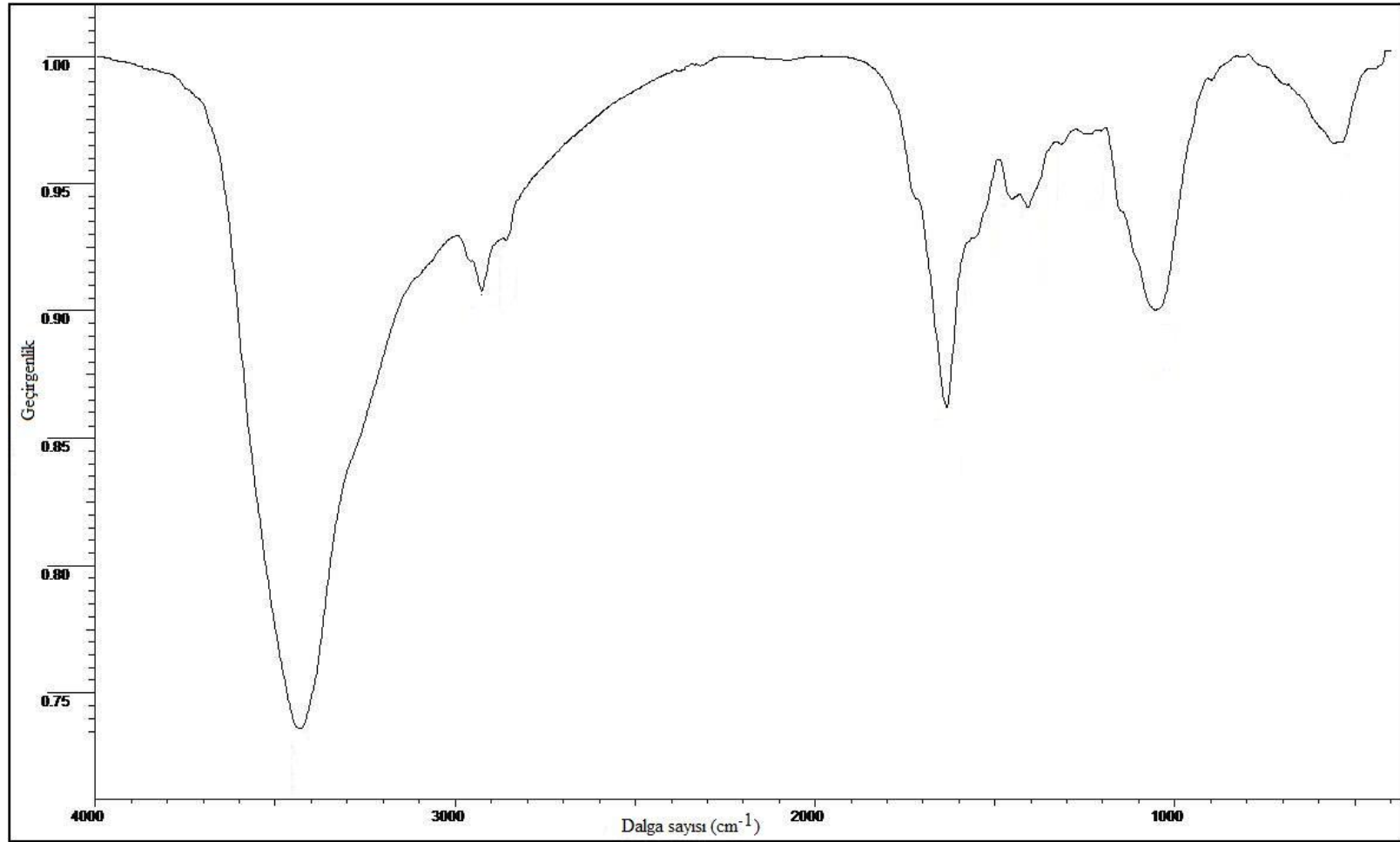


**Şekil 6.21.** *N. sitophila*-*pirina* biyosorbent sistemi ile RS2 boyarmaddesi biyosorpsiyonuna ait kırılma noktası eğrisi grafiği ( $C_0$ :100 mg L<sup>-1</sup>; pH:2,0; m:2,0 g ; akış hızı:0,5 mL dk<sup>-1</sup>; T: 25°C)

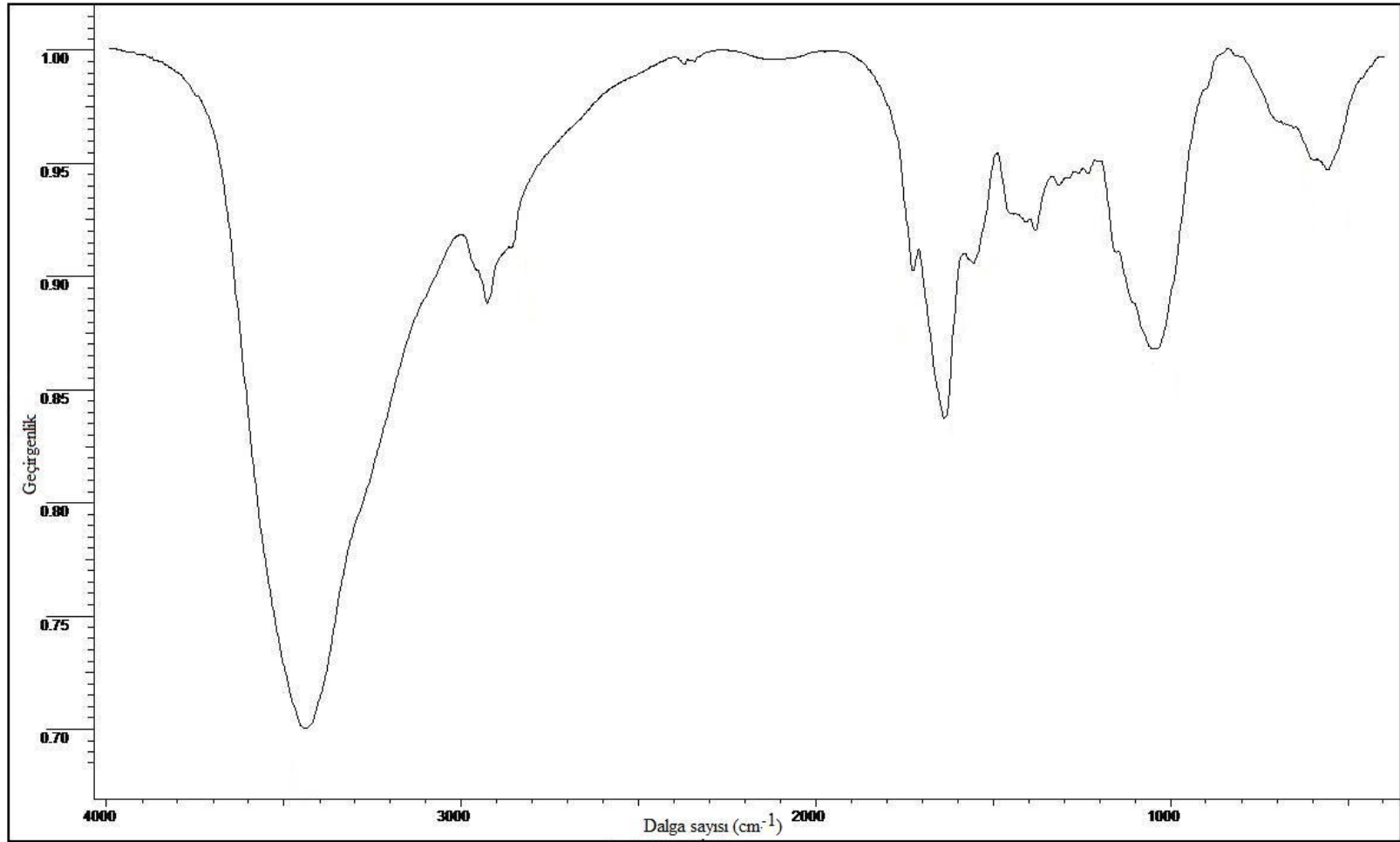
Şekil 6.21 incelendiğinde ise sürekli akış sisteminde hazırlanan immobilize biyosorbent sistemi ile RS2 boyarmaddesinin başlangıçtan itibaren 1600 dk'yı geçen süre boyunca sürekli akış sisteminde oldukça etkili bir biçimde uzaklaştırıldığı görülmektedir. Biyosorbent sisteminin RS2 biyosorpsiyonunda kırılma noktası 1620 dk civarında, doygunluk noktası ise 3285 dk civarında gözlenmiştir. Bu bulgularda *N. sitophila*-*pirina* biyosorbent sisteminin daha ileri boyutlarda, RS2 boyarmaddesinin biyosorpsiyonunda sürekli akış sistemi uygulamalarında da başarıyla uygulanabileceğine işaret etmektedir.

## 6.6. FTIR Analizi

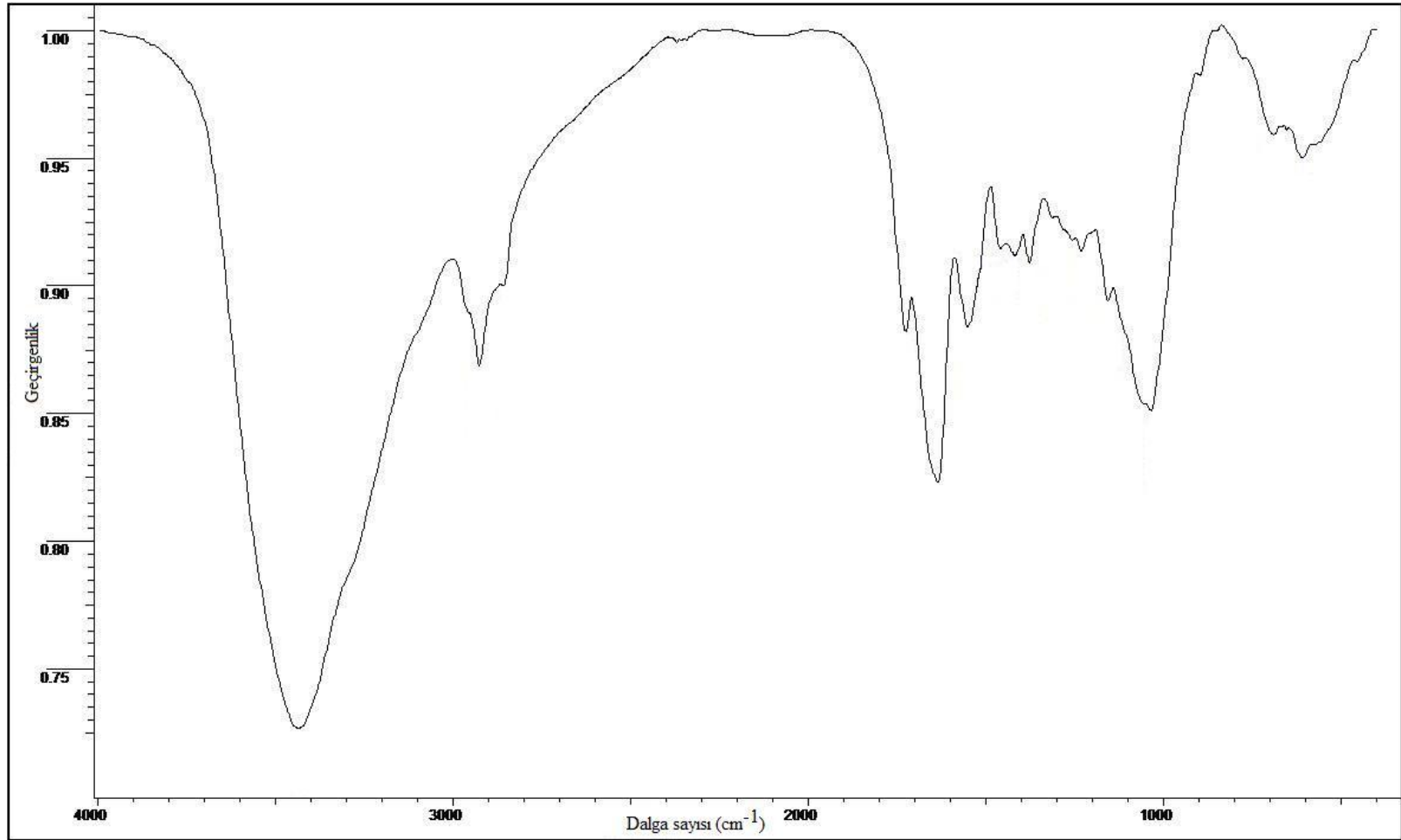
Serbest *N.sitophila*, *N. sitophila*-*pirina* biyosorbent sisteminin Cd<sup>2+</sup> ve RS2 boyarmaddesi biyosorpsiyon öncesinde ve sonrasında kaydedilen FTIR spektrumları Şekil 6.22-6.27 arasında verilmektedir.



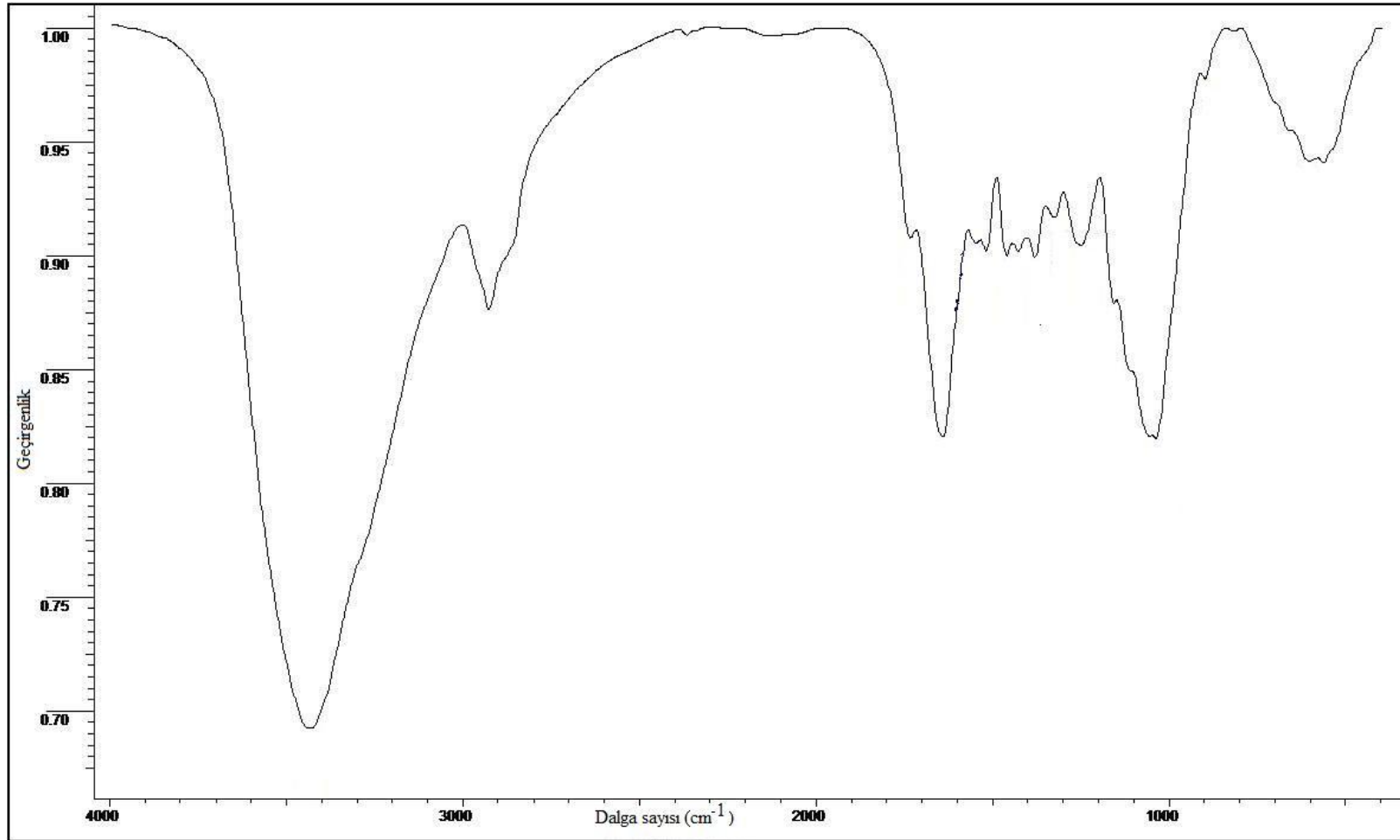
Şekil 6.22. *N. sitophila* FTIR spektrumu



Şekil 6.23. *N. sitophila*-Cd<sup>2+</sup> FTIR spektrumu

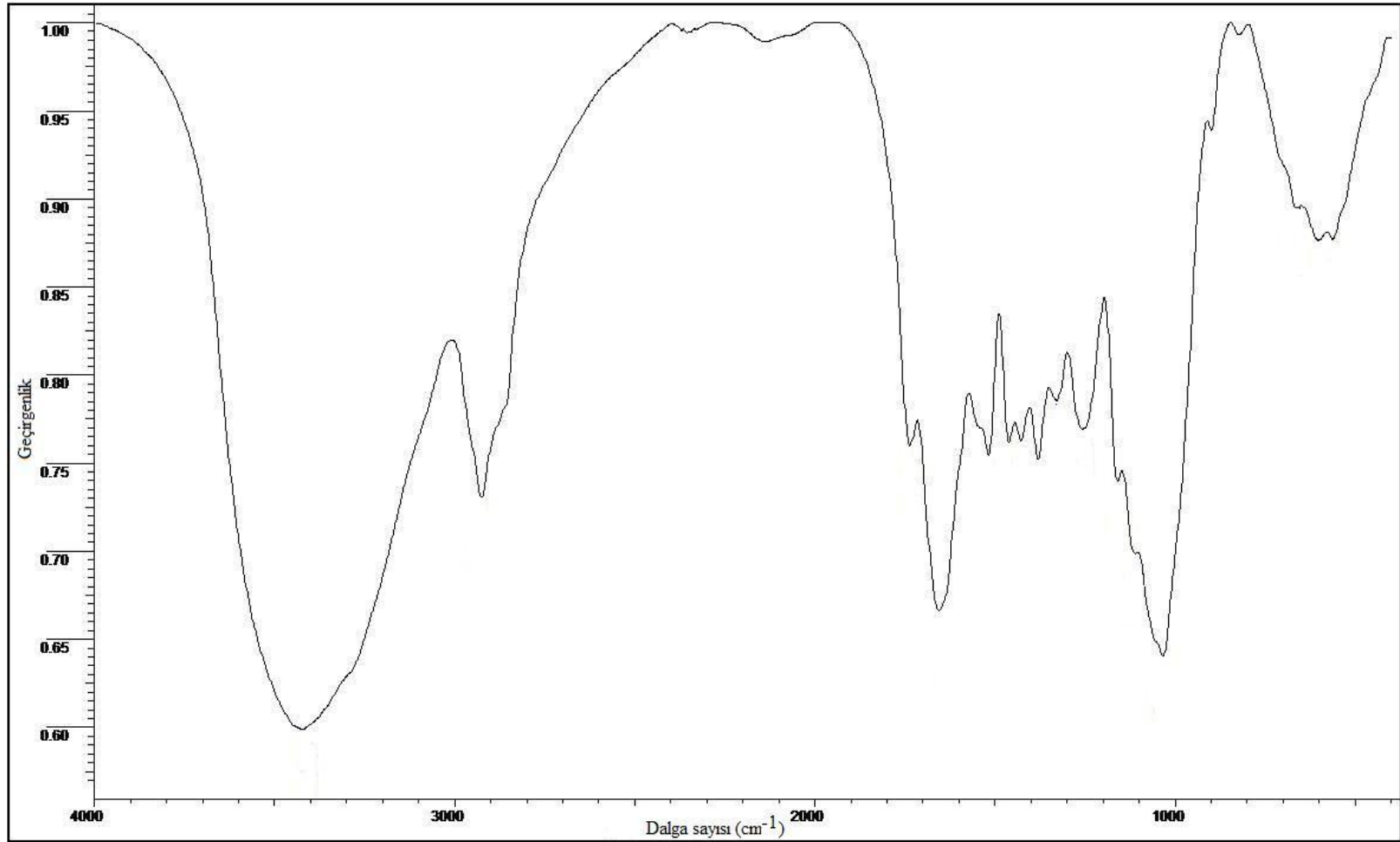


Şekil 6.24. *N. sitophila*-RS2 FTIR spektrumu

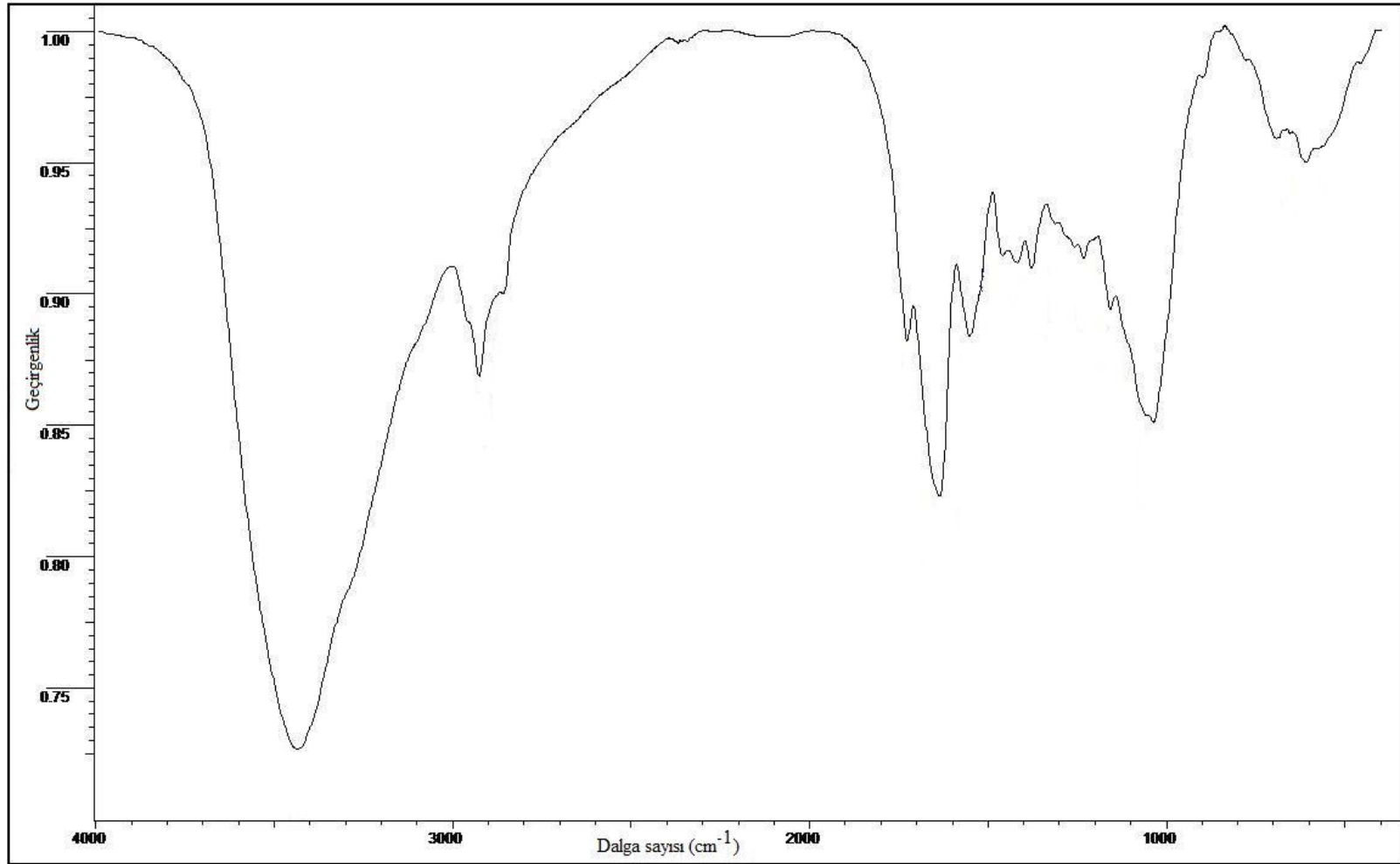


Şekil 6.25. *N. sitophila*–pirina FTIR spektrumu





Şekil 6.26. *N. sitophila-pirina-Cd<sup>2+</sup>* FTIR spektrumu



Şekil 6.27. *N. sitophila-pirina-RS2* FTIR spektrumu

Serbest ve immobilize formdaki *N. sitophila* biyokütlesinin FTIR spektrumları biyosorbentlerde gözlenebilecek pek çok fonksiyonel grubu içermektedir (Fu and Liu, 2008; Wahab et al., 2010; Schiewer and Balaria., 2009; Yahaya et al., 2009; Mukhopadhyay, 2008). Biyosorbent yüzeyinde olası biyosorbent–metal iyonu yada biyosorbent–boyarmadde etkileşimleri için potansiyel bağlanma bölgeleri teşkil eden membran kaynaklı bu fonksiyonel grupları genel olarak aşağıdaki şekilde değerlendirmek mümkündür;

3430-3440 cm <sup>-1</sup> civarı	–OH, –NH gerilmesi
2850-2920 cm <sup>-1</sup> civarı	(CH) <sub>n</sub> gerilmesi
1700 cm <sup>-1</sup> civarı	C=O gerilmesi
1630-1650 cm <sup>-1</sup> civarı	C=O ve C–N (amid I)
1550 cm <sup>-1</sup> civarı	C–N ve N–H (amid II)
1000-1500 cm <sup>-1</sup> civarı	P=O, S=O ve C–O

Serbest *N. sitophila* biyosorbentinin Cd<sup>2+</sup> ve RS2 biyosorpsiyonundan önceki ve sonraki spektrumları karşılaştırıldığında serbest biyosorbentin FTIR spektrumunda biyosorpsiyon öncesinde gözlenen 3431 cm<sup>-1</sup> ve 1050 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen piklerin biyosorbente Cd<sup>2+</sup> yüklenmesiyle sırasıyla 3442 cm<sup>-1</sup> ve 1038 cm<sup>-1</sup>'e kaydığı ayrıca Cd<sup>2+</sup> biyosorpsiyonundan sonra serbest *N. sitophila* biyosorbentinin spektrumdaki 1450 cm<sup>-1</sup>'deki pikin kaybolduğu 1407 cm<sup>-1</sup>'deki pikin ise şiddetinin azaldığı gözlenmiştir. Benzer şekilde serbest biyosorbente RS2 boyarmaddesi yüklenmesi sonrasında 3432 cm<sup>-1</sup>, 1557 cm<sup>-1</sup>, 1450 cm<sup>-1</sup> ve 1053 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen piklerin sırasıyla 3435 cm<sup>-1</sup>, 1552 cm<sup>-1</sup>, 1400 cm<sup>-1</sup> ve 1036 cm<sup>-1</sup> değerlerine kaydığı gözlenmiştir. Yine RS2 biyosorpsiyonundan sonra gözlenen 2926 cm<sup>-1</sup>, 2858 cm<sup>-1</sup>, 1230 cm<sup>-1</sup> ve 1553 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen piklerin daha şiddetli olduğu görülmüştür.

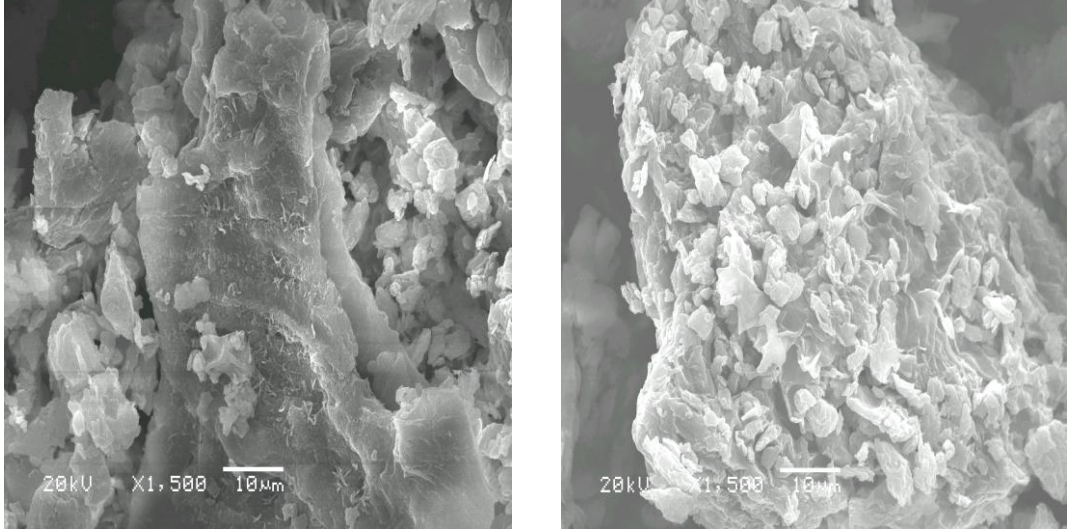
İmmobilize formda *N. sitophila* biyosorbentinin Cd<sup>2+</sup> ve RS2 biyosorpsiyonundan önceki ve sonraki spektrumları karşılaştırıldığında immobilize biyosorbentin spektrumunda 3483 cm<sup>-1</sup>, 1639 cm<sup>-1</sup> ve 1250 cm<sup>-1</sup>'lerde gözlenen piklerin sırasıyla 3422 cm<sup>-1</sup>, 1655 cm<sup>-1</sup> ve 1255 cm<sup>-1</sup> değerlerine kaydığı belirlenmiştir. Ayrıca immobilize biyosorbentin

spektrumunda  $1545\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen pikin  $\text{Cd}^{2+}$  biyosorpsiyonundan sonra kaybolduğu ve buna bağlı olarak  $1518\text{ cm}^{-1}$  pikinde bir şiddet artışı olduğu gözlenmiştir. Yine benzer şekilde immobilize biyosorbent'in spektrumunda RS2 biyosorpsiyonu sonrasında  $1732\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikin  $1726\text{ cm}^{-1}$ 'e kaydığı,  $1544\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen pikin kaybolduğu ve  $1553\text{ cm}^{-1}$ 'de yeni bir pik ortaya çıktığı,  $1517\text{ cm}^{-1}$  ve  $1325\text{ cm}^{-1}$ 'deki piklerin şiddetlerinin önemli ölçüde azaldığı,  $1250\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen pikin ise kaybolduğu ve buna bağlı olarak  $1230\text{ cm}^{-1}$ 'de yeni bir pikin ortaya çıktığı belirlenmiştir.

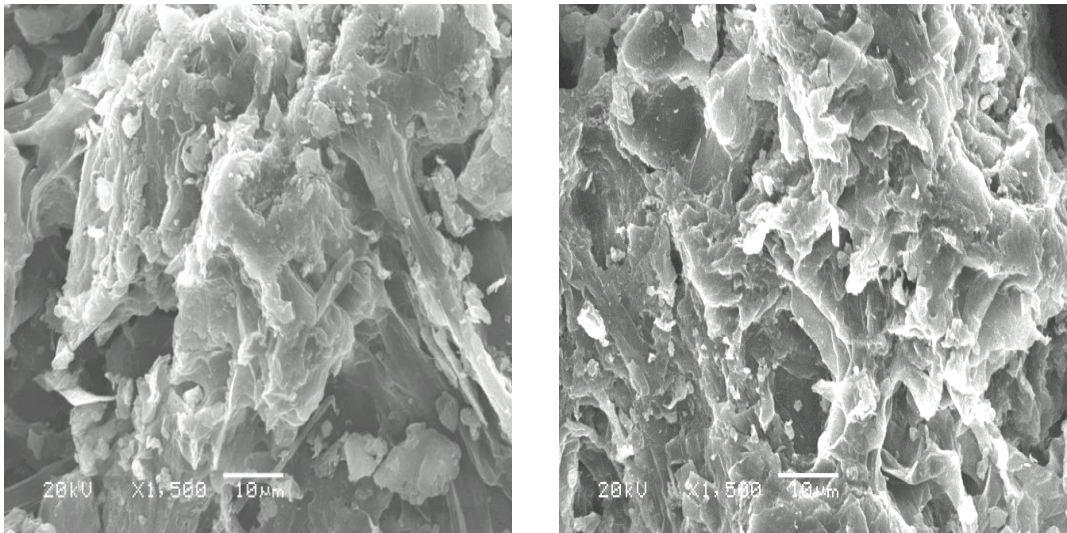
Biyosorpsiyon sonrasında serbest ve immobilize biyosorbentlerin spektrumlarında gözlenen bazı piklerin kayması, şiddetinin azalması yada ortadan kalkması gibi belirtiler biyosorbent yüzeyinde bulunabilecek yukarıda bahsedilen bazı fonksiyonel grupların metal iyonu yada boyarmadde ile olan etkileşimleri ile ilişkilendirilebilmektedir. Ne varki fungal biyosorbentlerin yüzey yapıları son derece karmaşıktır. Hücre duvarında bulunabilecek kitin, kitosan, selüloz, lignin gibi bileşenler ve membran kaynaklı protein ve lipitlerle ilişkili olabilecek fonksiyonel gruplar tek başlarına ya da birlikte metal yada boyarmadde bağlama potansiyelleri sağlayabilmektedir. Bu nedenle spektrumlarda tespit edilen fonksiyonel gruplar biyosorpsiyonun mekanizması ile ilgili bilgi vermekle birlikte fonksiyonel grubun kaynağını kesin olarak işaret etmek her zaman mümkün olmamaktadır. Bu durum biyosorpsiyonun karmaşık mekanizmalarla işleyen bir süreç olmasıyla ilişkilidir.

## 6.7. SEM ve EDX Analizleri

SEM ve EDX analizleri olası biyomateryal–kirletici etkileşimini ortaya koyabilmek adına önemli analizlerdir. SEM görüntüleri biyomateryalin yüzey yapısı hakkında bilgi verirken EDX analizleri metal iyonu veya boyarmadde gibi kirleticilerin biyomateryal yüzeyindeki lokalizasyonunu ortaya koyabilmektedir. Çalışmamızda serbest ve immobilize *N. sitophila* için kaydedilen SEM mikrografları sırasıyla Şekil 6.28 ve Şekil 6.29'de sunulmuştur.



**Şekil 6.28.** *N. sitophila* biyokütlesinin SEM görüntüleri

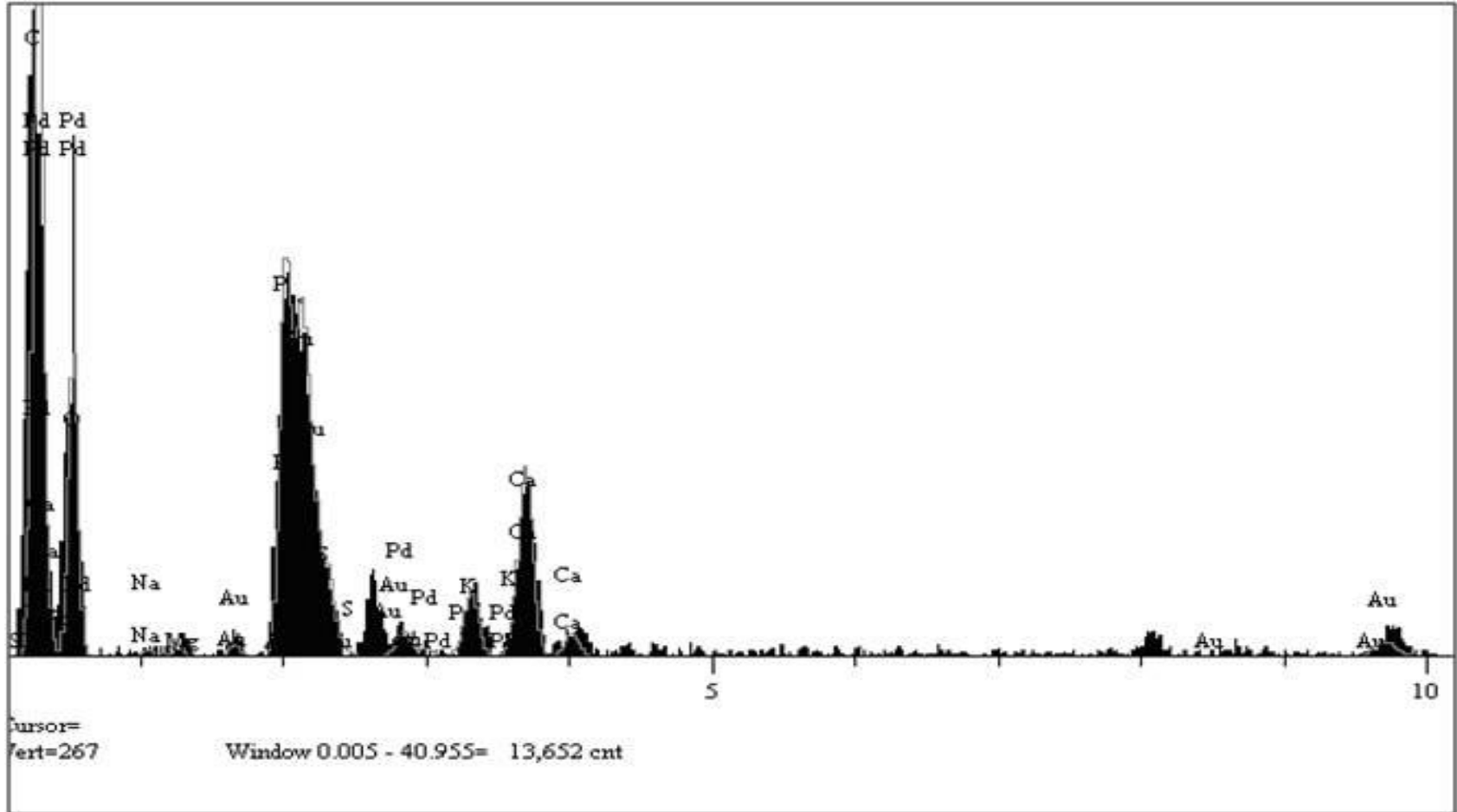


**Şekil 6.29.** Pirina üzerine immobilize edilmiş *N. sitophila* biyokütlesinin SEM görüntüleri

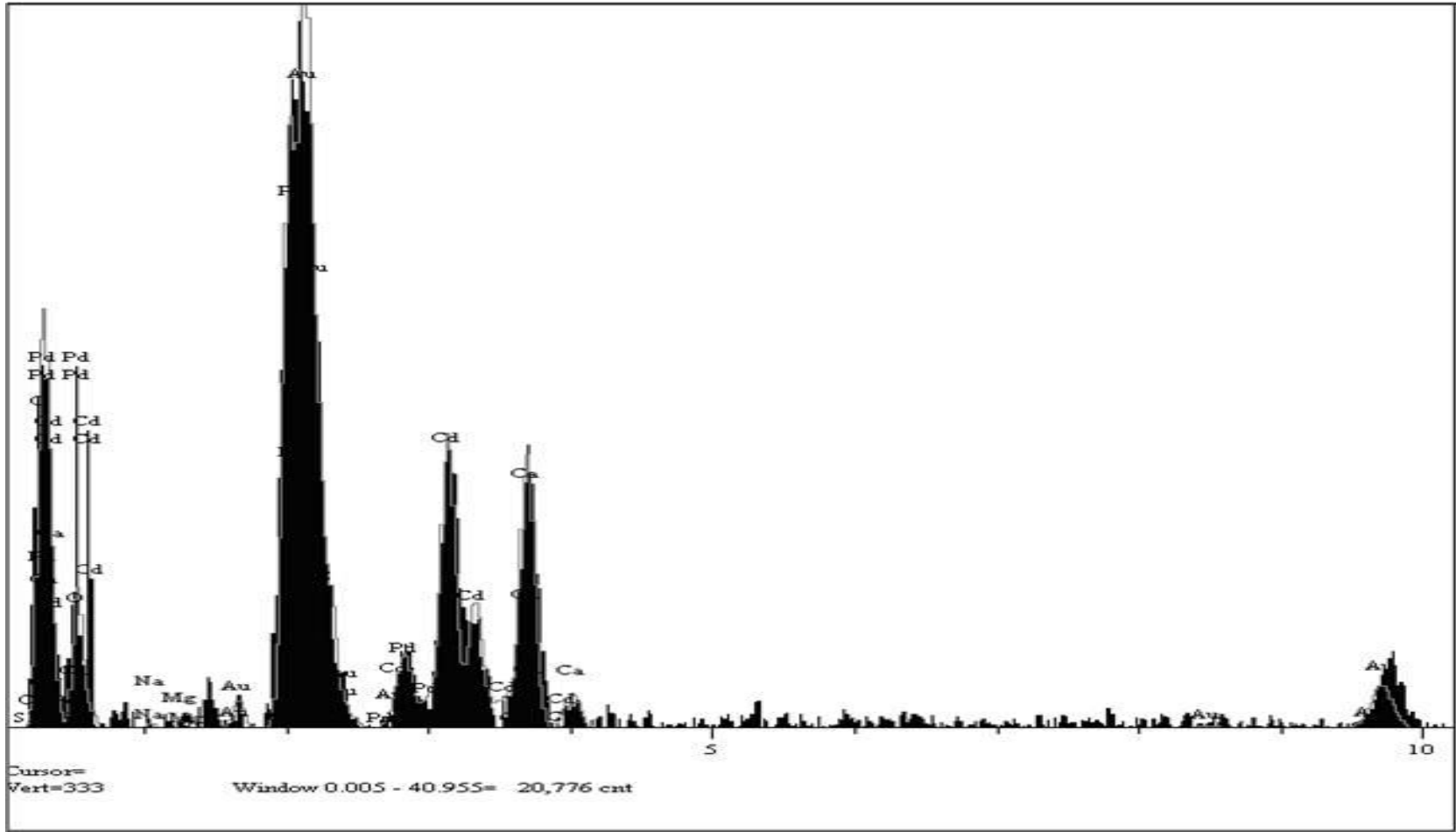
Serbest ve immobilize formdaki *N. sitophila* fungal biyosorbentine ait SEM mikrografları biyosorbent yüzeyinin her iki formda da dağınık, gözenekli ve pürüzlü yapıya sahip olduğunu göstermektedir.

Belirtilen türdeki yüzeyler biyosorpsiyon için uygun yapılar olarak değerlendirilmekle birlikte pek çok biyosorbent için benzer görüntülere rastlamak mümkündür (Mata et al., 2008; Singha, 2011; Reddy et al., 2011; Pang et al., 2011).

Serbest ve immobilize *N. sitophila* biyosorbentinin  $Cd^{2+}$  ve RS2 biyosorpsiyonu öncesinde ve sonrasında kaydedilen EDX spektrumları ise Şekil 6.30 ve Şekil 6.35 arasında verilmektedir.

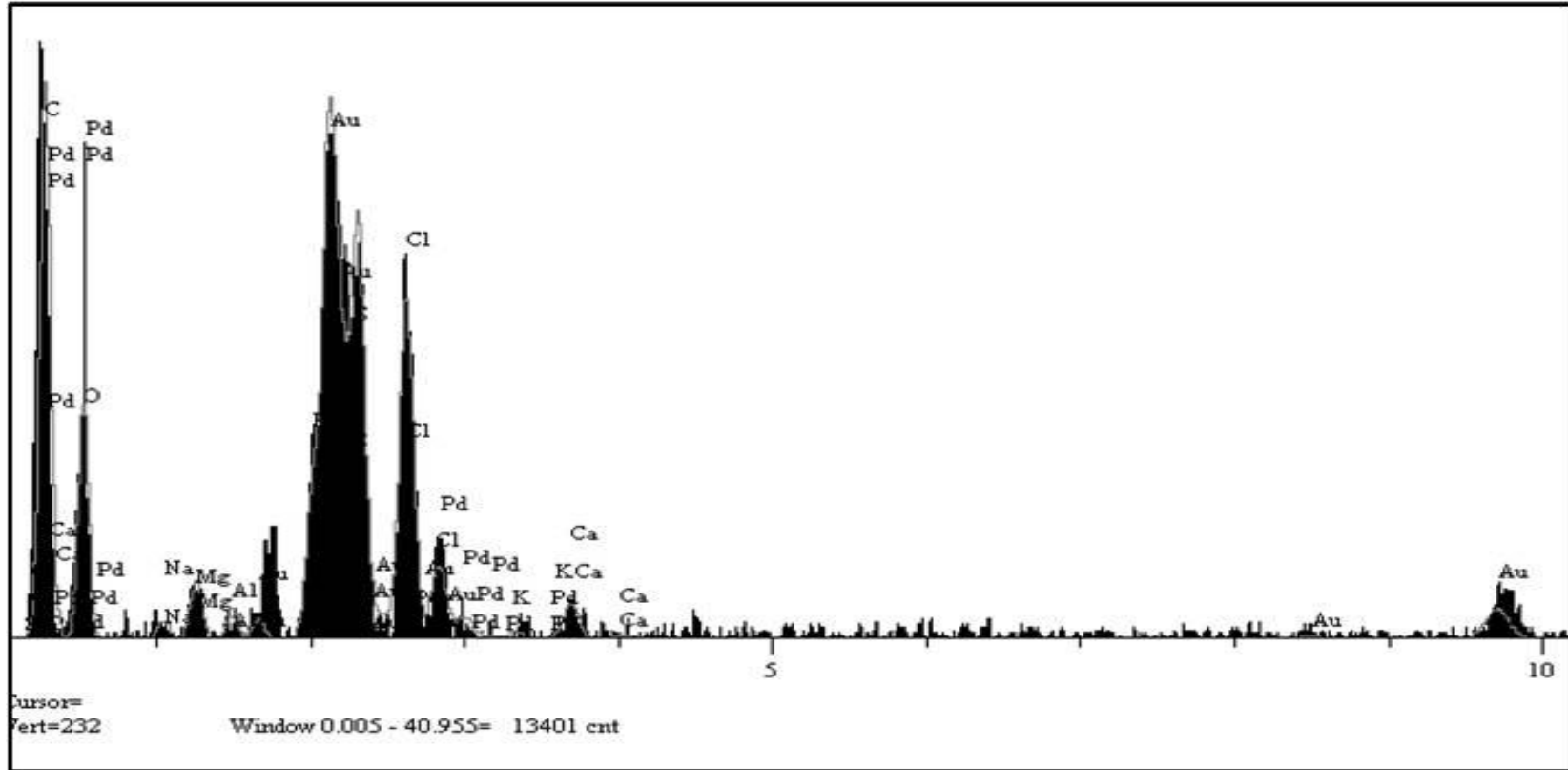


Şekil 6.30. Serbest *N. sitophila*'nın EDX spektrumu

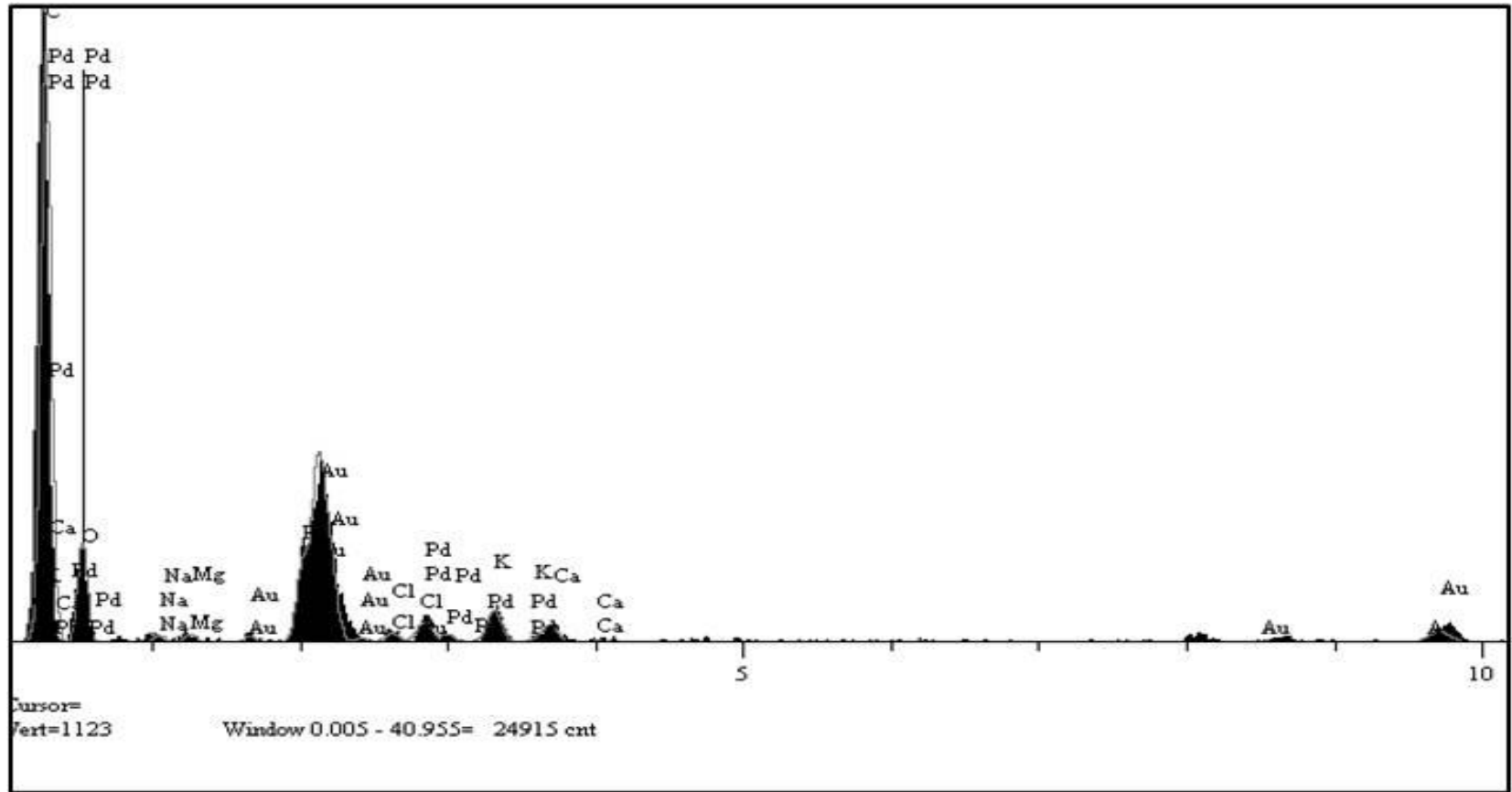


Şekil 6.31. *N. sitophila*'nın  $Cd^{2+}$  biyosorbsiyonundan sonraki EDX spektrumu

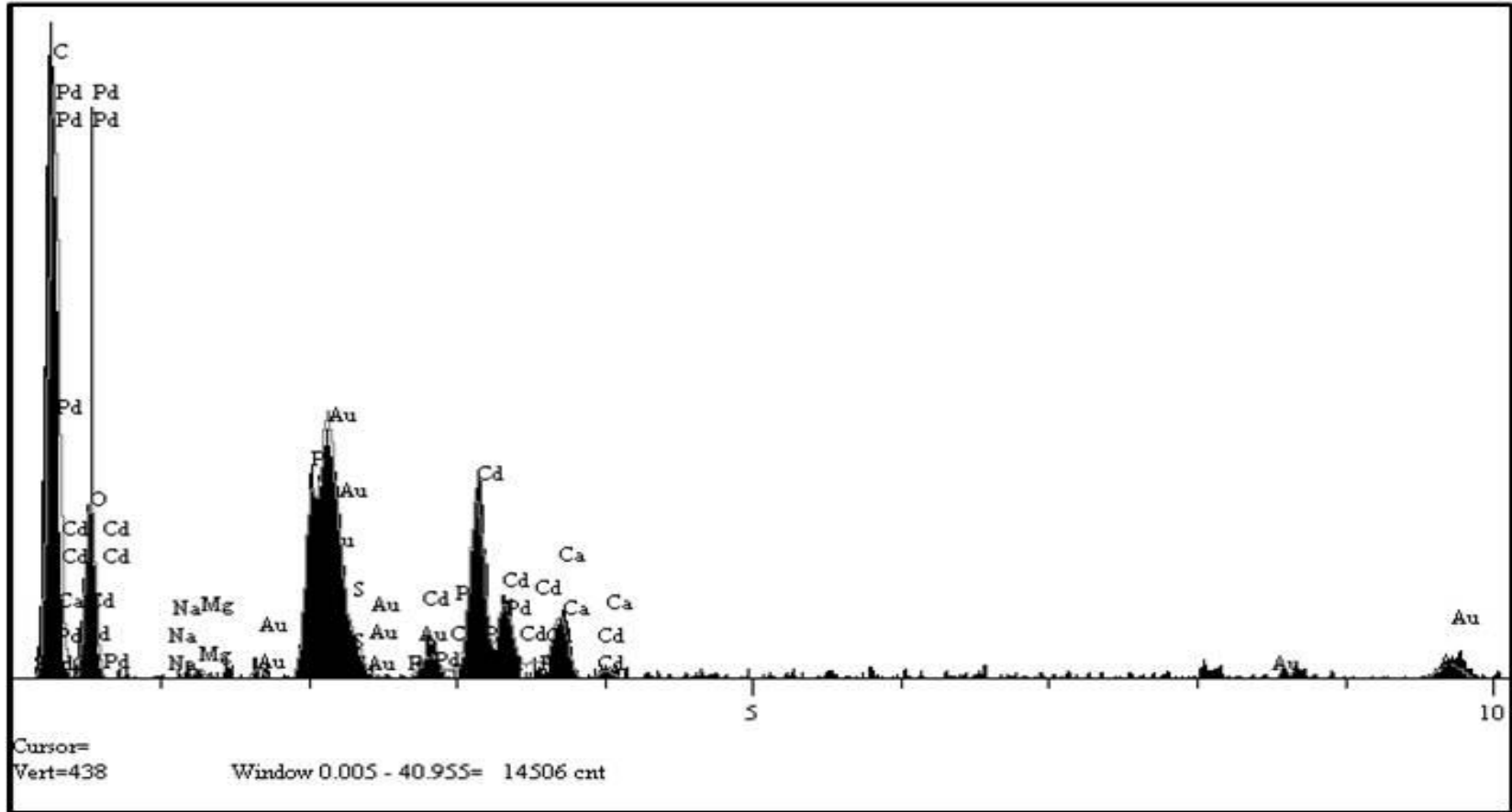




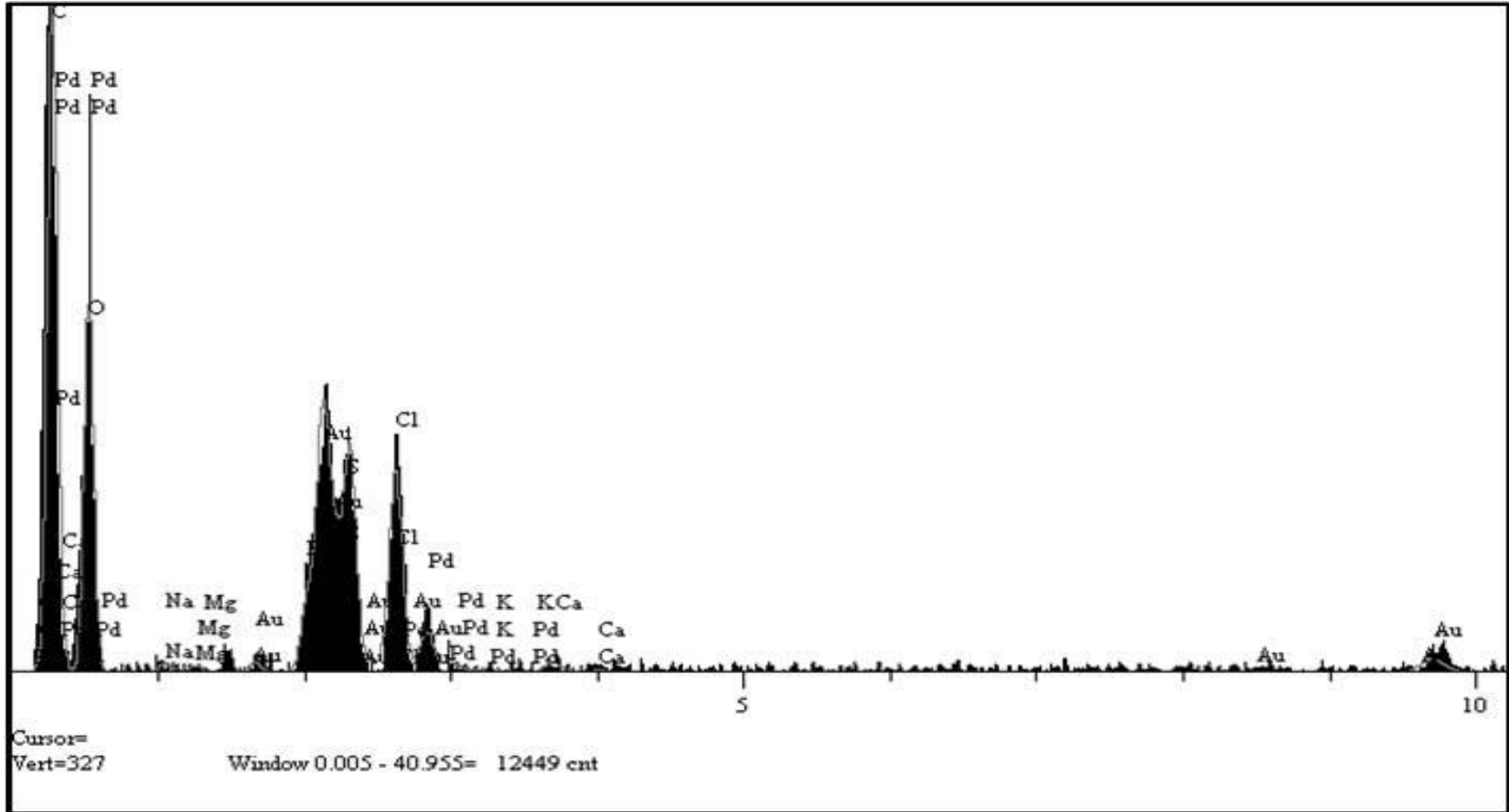
Şekil 6.32. *N. sitophila*'nın RS2 biyosorpsiyonundan sonraki EDX spektrumu



Şekil 6.33. *N. sitophila*-pirina biyosorbent sistemi EDX spektrumu



Şekil 6.34. *N. sitophila*-pirina biyosorbent sisteminin  $Cd^{2+}$  biyosorpsiyondan sonraki EDX spektrumu



Şekil 6.35. *N. sitophila*-*pirina* biyosorbent sisteminin RS2 biyosorpsiyonundan sonraki EDX spektrumu

Serbest *N. sitophila* fungal biyosorbentinin  $Cd^{2+}$  biyosorpsiyonundan önceki (Şekil 6.30) ve sonraki (Şekil 6.31) EDX spektrumları incelendiğinde biyosorpsiyon sonrasında kadmiyumun biyosorbent yüzeyine lokalize olduğu görülmektedir. Biyosorpsiyon öncesinde fungal biyokütle spektrumunda gözlenen potasyum piki  $Cd^{2+}$  biyosorpsiyonundan sonra (Şekil 6.31) kaybolmuştur. Bu da biyosorpsiyon sürecinde iyon değişiminin de rol oynadığı düşündürmektedir. Yine RS2 biyosorpsiyonundan sonra (Şekil 6.32) biyosorbent yapısında bulunan biyosorpsiyon öncesinde de gözlenen kükürt ve klor piklerinin (Şekil 6.30) şiddetlerinde önemli ölçüde arttığı görülmüştür. Bu gözlem boyarmaddenin biyosorbent yüzeyine lokalizasyonu doğrulamaktadır. Benzer bulgular biyosorbent sisteminin  $Cd^{2+}$  ve RS2 biyosorpsiyonu sonrasındaki EDX spektrumlarında da izlenmiştir. İmmobilize biyosorbent yapısında (Şekil 6.33) bulunmayan, kadmiyum pikleri,  $Cd^{2+}$  biyosorpsiyonundan sonra biyosorbent sisteminin spektrumunda (Şekil 6.34) açıkça gözlenmektedir. Ayrıca *N. sitophila*-pirina biyosorbent sisteminin spektrumunda gözlenen potasyum pikinin biyosorpsiyonu sonrasında ortadan kalkması yine immobilize biyosorbent  $Cd^{2+}$  etkileşiminde iyon değişimini düşündürmektedir. İmmobilize biyosorbentin RS2 biyosorpsiyonu öncesi (Şekil 6.33) ve sonrasında (Şekil 6.35) kaydedilen EDX spektrumları incelendiğinde boyarmadde biyosorpsiyonu sonrasında kükürt ve oksijen pikinde gözlenen şiddet artışları immobilize biyosorbent üzerine boyarmadde biyosorpsiyonu doğrulamaktadır.

## BÖLÜM 7

### SONUÇ

Bu çalışmada, serbest ve immobilize *Neurospora sitophila* fungal biyokütleleri ile sulu çözeltilerden kadmiyum iyonları ve Reaktif sarısı 2 boyarmaddesinin biyosorpsiyon yöntemi ile uzaklaştırılmasına yönelik optimum koşullar araştırılmıştır. İmmobilize biyokütle sisteminin oluşturulmasında destek materyali olarak, zeytinyağı fabrikası atığı olan doğal biyokütle pirina kullanılmıştır. Metal ve boyarmadde gideriminde serbest biyokütle ile kesikli sistemde, immobilize biyokütle ile hem kesikli hem de sürekli sistemde yüksek biyosorpsiyon verimleri elde edilmiştir.

Serbest *N. sitophila* için biyokütlenin kesikli sistemdeki, kadmiyum ve Reaktif sarısı 2 boyarmaddesi biyosorpsiyon verimleri sırasıyla % 84,16 ve % 91,48 olarak bulunmuştur. İmmobilize biyosorbentin kadmiyum biyosorpsiyon verimi kesikli sistemde, % 76,24 sürekli sistemde % 95,99 olarak kaydedilmiştir. Aynı biyokütlenin Reaktif sarısı 2 boyarmaddesi giderimindeki biyosorpsiyon verimleri ise kesikli sistem için % 93,54 sürekli sistem için ise % 92,37 olarak bulunmuştur.

Biyokütlenin immobilize edilmesi ile biyosorpsiyon, daha ekonomik hale getirilmiş ve atık biyokütle değerlendirilmiştir. Ayrıca hazırlanan biyosorbent sisteminin, serbest biyokütleye oranla sürekli akış sisteminde daha etkili ve tekrarlanabilirlik sürecinin çok daha fazla olduğu görülmüştür. Geliştirilen biyosorbent sisteminin; atıksulara uygulanabilirliği de sürekli sistemde araştırılmıştır. Gerçek ve sentetik atıksulardaki biyosorpsiyon verimleri sadece boyarmadde ya da metal içeren çözeltilerle kıyaslandığında bir miktar düşmesine rağmen, biyokütle sisteminin atıksu koşullarında da uygulanabilirliği kanıtlanmıştır. Çalışmanın son aşamasında kadmiyum iyonları ve RS2 biyosorpsiyonu için immobilize biyosorbentin kırılma noktası eğrileri çıkarılmış ve bu eğrilerde, sistemin uzun süre yüksek biyosorpsiyon verimini koruduğu görülmüştür.

Sonuçlar, geliştirilen *N. sitophila*–pirina biyosorbent sisteminin; yüksek biyosorpsiyon performansı ve tekrar kullanılabilme özellikleri ile kadmiyum iyonları ve Reaktif sarısı 2 biyosorpsiyonunda ucuz, etkili ve alternatif bir biyosorbent olabileceğini düşündürmektedir.

**KAYNAKLAR DİZİNİ**

- Akar, T., 2005, “Furanosteroid Yapılı Bazı Bileşiklerin Antifungal Etkinliğinin ve *Neurospora crassa* Fungal Kültürünün Biyotransformasyon ve Biyosorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi”, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Eskişehir, 101s.
- Akar, T., Demir, T.A., Kıran, İ., Özcan, A., Özcan, 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., 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., Anılan, B., Gorgulu, A. and Tunali Akar, S., 2009a, “Assessment of cationic dye biosorption characteristics of untreated and non-conventional biomass: *Pyracantha coccinea* berries”, *Journal of Hazardous Materials*, 168, 1302–1309.
- Akar, T., Tosun, I., Kaynak, Z., Ozkara, E., Yeni, O., Sahin, E.N. and Tunali Akar, S., 2009b, “An attractive agro-industrial by-product in environmental cleanup: Dye biosorption potential of untreated olive pomace”, *Journal of Hazardous Materials*, 166, 1217–1225.
- 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.
- Akpınar, D., 1998, “Endüstriyel Atıksulardaki Fenol ve Ağır metal İyon Karışımlarının Adsorpsiyon–Biyosorpsiyonunun Karşılaştırmalı İncelenmesi”, Hacettepe Üniversitesi, Yüksek Mühendislik Tezi, , Ankara.
- Aksu, Z., 2005, “Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review”, *Process Biochemistry*, 40, 997–1026.
- Aksu, Z., 2001, “Biosorption of reactive dyes by dried activated sludge: equilibrium and kinetic modelling”, *Biochemical Engineering Journal*, 7, 79–84.
- Aksu, Z., Şen Çağatay, Ş. and Gonen, F., 2007, “Continuous fixed bed biosorption of Reactive dyes by dried *Rhizopus arrhizus*: determination of column capacity”, *Journal of Hazardous Materials*, 143, 362–371.



**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)**

- Akyol, A.B., 2008, “Reaktif Tekstil Boyası İçeren Atıksuların Biyolojik Yöntemlerle Arıtılması”, Kırıkkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kırıkkale, 54s.
- Alloway, B.J. and Ayres, D.C., 1993, “Chemical Principles of Environmental Pollution”, Blackie Academic Professional, 291p.
- Anirudhan, T.S., Suchithra, P.S., 2010, “Heavy metals uptake from aqueous solutions and industrial wastewaters by humic acid-immobilized polymer/bentonite composite: Kinetics and equilibrium modeling”, Chemical Engineering Journal, 156, 146–156.
- Annadurai, G., Juang, R.S. Lee, D.J., 2002, “Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions”, Journal of Hazardous Materials, 92, 263–274.
- Apiratikul, R. and Pavasant, P., 2008, “Batch and column studies of biosorption of heavy metals by *Caulerpa lentillifera*”, Bioresource Technology, 99, 2766–2777.
- Arceivala, S.J., 2002, “Çevre Kirliliği Kontrolünde Atıksu Arıtımı (Çev. A.H. Balman ve V. Valman)”, Tata McGraw, 473s.
- Arica, M.Y., Sharif, F.A., Alaeddinoglu, N.G., Hasirci, N. and Hasirci, V., 1993, “Covalent immobilization of *Aspergillus niger* on phema membrane- application to continuous flow reactors”, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 58, 281–285.
- Azmi, W., Sami, R.K. and Banerjee, U.C., 1998, “Biodegradation of triphenylmethane dyes”, Enzyme and Microbial Technology, 22, 185–191.
- Bahadır, T., 2005, “Endüstriyel Atıksulardan Biyosorpsiyonla Kurşun Gideriminin İncelenmesi”, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, 88s.
- Banat, F., Al-Asheh, S., Al-Ahmad, R. and Bni-Khalid, F., 2007, “Bench-scale and packed bed sorption of methylene blue using treated olive pomace and charcoal”, Bioresource Technology, 98, 3017–3025.
- Başer, İ., İnanıcı, Y., 1990, “Boyarmadde Kimyası”, Marmara Üniversitesi Basımevi, 216 s.
- Başbüyük, M., Yüceer, A. ve Yılmaz, T., 1998, “Tekstil Atıksularında Renk Giderilmesinde Kullanılan İleri Teknolojiler”, Kayseri I. Atıksu Sempozyumu, Kayseri, 82, 86, 451 s.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)**

- Başbüyük, M. and Forster, C. F., 2003., “An examination of adsorption characteristics of a basic dye (Maxilon Red BL-N) on to live activated sludge system”, *Process Biochemistry*, 38, 9, 1311–1316.
- Bayramoğlu, G., Çelik, G. and Arica, Y., 2006, “Biosorption of Reactive Blue 4 dye by native and treated fungus *Phanerochaete chrysosporium*: batch and continuous flow system studies”, *Journal of Hazardous Materials*, 8137, 1689–1697.
- Bayramoğlu, 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.
- Benito, G.G., Miranda, M.P. and De Los Santos, D.R., 1997, “Decolorization of wastewater from alcoholic fermentation process with *Trametes versicolor*”, *Bioresource Technology*, 61, 33–37.
- Berkün, M., 2006, “Atıksu Arıtma ve Deniz Deşarjı Yapıları”, Seçkin, 374 s.
- Bingöl, D., Tekin, N., Alkan, M., 2010, “Brilliant Yellow dye adsorption onto sepiolite using a full factorial design”, *Applied Clay Science*, 50, 315–321.
- Buckley, C.A., 1992, “Membrane technology for the treatment of dyehouse effluents”, *Water Science and Technology*, 25, 203–209.
- Chojnacka, K., 2010, “Biosorption and bioaccumulation the prospects for practical applications”, *Environment International*, 36, 299–307.
- Choy, K.K.H., McKay, G. and Porter J.F., 1999, “Sorption of acid dyes from effluents using activated carbon”, *Resource, Conservation and Recycling*, 27, 57–71.
- Christie, R.M., 2007, “Environmental Aspects of Textile Dyeing”, Woodhead, Boca Raton, Cambridge, 238p.
- Chu, H.C. and Chen, K.M., 2002, “Reuse of activated sludge biomass: II. The rate processes for the adsorption of basic dyes on biomass”, *Process Biochemistry*, 37, 1129–1134.
- Clarke, E.A. and Anliker R., 1980, “Organic Dye and Pigments: Handbook of Environmental Chemistry”, *Antropogenic Compounds*, Vol. 3, Part A, Springer-Verlag, New York, p. 181–215.
- Coulibaly, L., Gourene, G. and Agathos, N.S., 2003, “Utilization of fungi for biotreatment of raw wastewaters”, *African Journal of Biotechnology*, 2, 620–630.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)**

- Çabuk, A., 2001, “Sıkıştırılmış Yatak Biyoreaktörde İmmobilize Bakteriyel Biyokütle Kullanılarak Atıksukardan Ağır Metal Giderimi”, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir, 110s.
- Çabuk, A., Akar, T., Tunali, S. and Gedikli, S., 2007, “Biosorption of Pb(II) by industrial strain of *Saccharomyces cerevisiae* immobilized on the biomatrix of cone biomass of *Pinus nigra*: Equilibrium and mechanism analysis”, Chemical Engineering Journal, 131, 1,3, 293–300.
- Çelik, S., 2011, “Bitkisel Doku Üzerine *Neurospora sitophila* Hücrelerinin İmmobilize Edilmesiyle Hazırlanan Biyokütle Sisteminin Reaktif Boyarmadde Biyosorpsiyonu”, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 113s.
- Çiçek, F., 2007, “Buğday Kepeği İle Reaktif Mavi 19 ve Reaktif Sarı 145 Boyalarının Adsorpsiyonu”, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Elazığ, 70s.
- Çubukçu, H. E., 1998, “Krom(VI), Bakır(II), Demir(II) iyonlarının tek ve çok bileşenli metal sistemlerinde *R. arrhizus*'la biyosorpsiyonunun sürekli karıştırılmalı kaplarda incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 95 s.
- Demir, A., Kanat, G., Debik, E., 2000, “Atıksu Arıtımında Fiziksel, Kimyasal ve Biyolojik Metotlar”, Y.T.Ü. Kütüphane ve Dökümantasyon Merkezi, Sayı:YTÜ.İN.DK-2000.0586 ISBN:975–461–286–2, 175s.
- Deng, X. and Wilson, D.B., 2001, “Bioaccumulation of mercury from wastewater by genetically engineered *Escherichia coli*”, Applied Microbiology and Biotechnology, 56, 276–279.
- Diniz, V. and Volesky, B., 2005, Biosorption of La, Eu and Yb using *Sargassum* biomass, Water Research, 39, 239–247.
- Diniz, V., Weber, M. W., Volesky, B. and Naja, G., 2008,. Column biosorption of lanthanum and europium by *Sargassum*. Water Research, 42, 1–2, 363–371.
- Dokuzoğlu, Z., Alkan, U., Yentürk, A., 2008, “Reaktif Boyarmadde İçeren Tekstil Atıksularının İleri Oksidasyonu”, Uludağ Üniversitesi Mühendislik–Mimarlık Fakültesi Dergisi, Cilt 13, Sayı 2, s: 119–128.
- Dönmez, G., 2002, “Bioaccumulation of the Reactive dyes by *Candida tropicalis* growing in molasses medium”, Enzyme and Microbial Technology, 30, 363–366.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)**

- Eckenfelder, W.W., 2000, "Industrial Water Pollution Control", Mc Graw-Hill, 584p.
- Egawa, Y., Hayashida, R., Anzai, J.I., 2006, "Multilayered assemblies composed of brilliant yellow and poly(allylamine) for an optical pH sensor", *Analytical Science*, 22(8), 1117–1119.
- Eiras, C., Zucolotto, V., Oliveira, O.N., Gonçalves, D., 2003, "Electrochemical synthesis of polypyrrole-azo dyes composite films", *Synthetic Metals*, 135, 161–162.
- El-Sikaily, A., Nemr A.E., Khaled A., 2011, "Copper sorption onto dried red alga *Pterocladia capillacea* and its activated carbon", *Chemical Engineering Journal* 168, 2, 707–714.
- Erkurt Ataç H., 2006, "Tekstil Endüstrisi Boyar Maddelerinden Levafix Brilliant Blue EB ve Cibacron Blue CR'nin Aktif ve İnaktif *Aspergillus Oryzae*'ye Adsorpsiyonunun Araştırılması", Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Mersin, 166s.
- Ertugay, N. and Bayhan, Y.K., 2008, "Biosorption of Cr (VI) from aqueous solutions by biomass of *Agaricus bisporus*", *Journal of Hazardous Materials*, 154, 432–439.
- Etçi, Ö., 2008, "Ağır Metal İçeren Atıksulardan Doğal Kil Minerali Beydellit İle Kadmiyum ve Kurşun Giderimi", Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, 61s.
- Filiz, E., 2007, "Doğal Kaynaklardan Elde Edilen Adsorbanlarla Sulardan Ağır Metal Giderimi", İstanbul Teknik Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, 123s.
- Forgacs, E., Cserhati, T. and Oros, G., 2004, "Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review, *Environmental International*", 30, 953–971.
- Freundlich, H.M.F., 1906, Über die adsorption in lösungen, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 57, 385–470.
- 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.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)**

- 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.
- Gao, J.F., Zhang, Q., Su, K., Wang, J.H., 2010, "Competitive biosorption of yellow 2G and reactive brilliant red K-2G onto inactive aerobic granules: simultaneous determination of two dyes by first-order derivative spectrophotometry and isotherm studies", *Bioresource Technology*, 101, 5793-5801.
- Gadd, G.M., 1990, "Biosorption", *Chemistry and Industry*, 13, 421–426.
- Gong, R., Ding, Y., Li, M., Yang, C., Liu, H. and Sun, Y., 2005a, "Utilization of powdered peanut hull as biosorbent for removal of anionic dyes from aqueous solution", *Dyes and Pigments*, 64, 187–192.
- Gong, R., Ding, Y., Liu, H., Chen, Q., and Liu, Z., 2005b, "Lead biosorption and desorption by intact and pretreated *Spirulina maxima* biomass", 58, 1, 125–130.
- Gönen, F., 2006, "Atıksulardaki Tekstil Boyarmaddeleri ve Metal İyonlarının Tekli ve İkili Karışımlarının Serbest ve Tutuklanmış Mikroorganizma Sistemleri İle Biyogoderiminin Kesikli ve Sürekli Sistemlerde İncelenmesi", Hacettepe Üniversitesi, Doktora Tezi, Ankara, 211s.
- Gupta, V.K., Rastogi, A., 2008, "Equilibrium and kinetic modelling of cadmium(II) biosorption by nonliving algal biomass *Oedogonium* sp. from aqueous phase", *Journal of Hazardous Materials*, 153, 759–766.
- Gupta, V.K. and Suhas, 2009, "Application of low-cost adsorbent for dye removal-A review", *Journal of Environmental Management*, 90, 2313–2342.
- Gurnham, C. F., 1965, "Industrial Waste Water Control, Academic Pres", USA, pp:168–199, 221–285, 339–357.
- Gültekin, G., 2005, "Kadmiyum (II) ve Bakır (II) iyon karışımlarını içeren atıksuların *Pseudomonas putida*'ya Biyoakümülyasyonu", Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Elazığ, 89s.
- 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.
- Harrison, R.M., 1990, "Pollution, Causes, Effects, Control", Royal Society of Chemistry, 393p.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)**

- Hasany, S.M. and Chaudhary, M.H., 1996, "Sorption potential of Hare River sand for the removal of antimony from acidic aqueous solution", *Applied Radiation and Isotopes*, 47, 467–471.
- Helfferrich, F., 1962, "Ion Exchange", McGraw Hill, New York, USA, 166p.
- Ho, Y.S. and McKay, G., 1999, "Pseudo-second order model for sorption processes", *Process Biochemistry*, 34, 5, 451–465.
- Hu, T.L., 1992, "Sorption of Reactive dyes by *Aeromonas* biomass", *Water Science and Technology*, 26, 357–366.
- Ikegami, M., Suzuki, J., Teshima, K., Kawaraya, M., Miyasaka, T., 2009, "Improvement in durability of flexible plastic dye-sensitized solar cell modules", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93, 836–839.
- Imamura, K., Ikeda, E., Nagayasu, T., Sakiyama, T and Nakanishi, K., 2002, "Adsorption behavior of methylene blue and its congeners on a stainless steel surface", *Journal of Colloid and Interface Science*, 245, 50–57.
- Ivanov, K., Gruber, E., Schempp, W. and Kirov, D., 1996, "Possibilities of using zeolite as filler and carrier fo dyestuffs in paper", *Papier*, 50 (7/8), 456–460.
- İleri R., 1999, "Damlatmalı Filtrelerde Değişik Akım Şekillerinin İncelenmesi", *Ekoloji Dergisi*, Cilt, 9 Sayı, 33 S, 18–24.
- Joshi, N., Ahluwalia, S.S. and Goyal, D., 2003, "Removal of heavy metals from aqueous solution by different bio-waste materials", *Research Journal Chemistry&Environment*, 7, 26–30.
- Kabdalı, I., Tünay, O. and Orhon, D., 1999, "Wastewater control and management in a leather tanning distriet", *Water Science and Technology*, 40, 261–267.
- Kapoor, A. and Viraraghavan, T., 1995, "Fungal biosorption an alternative treatment option for heavy metal bearing wastewaters: A review", *Bioresource Technology*, 53, 195–256.
- Kapoor A., Viraraghavan T., Cullimore, D.R., 1999, "Removal of heavy metals using the fungus *Aspergillus niger*", *Bioresource Technology*, 70, 1, 95–104.
- Kertmen, M., 2006, "Fabrika Atıklarının Neden Olduğu Boyar Madde Kirliliklerinin Biyolojik Adsorbent Kullanılarak Sulu Ortamdan Uzaklaştırılması", *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş*, 57s.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)**

- Khattar, J.I.S., Sarma, T.A. and Singh, D.P, 1999, “Removal of chromium ions by agar immobilized cells of the cyanobacterium *Anacystis nidulans* in a continuous flow bioreactor”, *Enzyme Microbial Technology*, 25, 564–568.
- Kocaer, F.O., Alkan,U., 2002, “Boyarmadde İçeren Tekstil Atıksularının Arıtım Alternatifleri”, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, Cilt 7, Sayı 2, s: 47–53.
- Kocberber, N. and Donmez, G., 2007, “Chromium (VI) bioaccumulation capacities of adapted mixed cultures isolated from industrial saline wastewaters”, *Bioresource Technology*, 98, 2178–2183.
- Kujan, P., Votruba, J. and Kamenik, V., 1995, Substrate dependent bioaccumulation of cadmium by growing yeast *Candida utilis*”, *Folia Microbiologica*, 40, 3, 288–292.
- Kumari, K. and Abraham, T.E., 2007, “Biosorption of anionic textile dyes by nonviable biomass of fungi and yeast”, *Bioresource Technology*, 98, 1704–1710.
- Kurt, U., 2007, “Fenton ve Elektrokimyasal Yöntemlerle Evsel Atıksuların Arıtılabilirliğinin araştırılması”, *Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İstanbul*, 159s.
- Lagergren, S., 1898, Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar*, 24,4, 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.
- Mata Y.N., Blázquez M.L., Ballester A., González F., Muñoz J.A., 2008, “Characterization of the biosorption of cadmium, lead and copper with the brown alga *Fucus vesiculosus*”, *Journal of Hazardous Materials*, 158, 2–3, 316–323.
- Martins, B.L., Cruz, C.C.V., Luna, A.S., Henriques, C.A., 2006, “Sorption and desorption of Pb<sup>2+</sup> ions by dead *Sargassum sp.* Biomass”, *Biochemical Engineering Journal*, 27, 310–314.
- Mascini, M., 1995, “Enzyme-based optical-fiber biosensors”, *Sensor and Actuators, B* 29, 121–125.
- McKay G., 1979, “Waste color removal from textile effluents”, *American Dyestuff Reporters*, 68, 29–36.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)**

- McKay, G., 1984, "Two-resistance mass transfer models for the adsorption of dyestuffs from solutions using activated carbon", *Journal Chemical Technology and Biotechnology*, 34, 294–310.
- McKay, G., Porter, J.F. and Prasad, G.R., 1999, "The removal of dye colours from aqueous solutions by adsorption on low-cost materials", *Water, Air, Soil, Pollution*, 114, 423–438.
- Mishra, G. and Tripathy, M., 1993, "A critical review of the treatments for decolourization of textile effluent", *Colourage*, 40, 35–38.
- Modak, J.M. and Natarajan, K.A., 1995, "Biosorption of metals using nonliving biomass-a review", *Mineral and Metal Process*, 12, 189–196.
- Modak, J.M., Natarajan, K.A. and Saha, B., 1996, "Biosorption of copper and zinc using waste *Aspergillus niger* biomass", *Mineral Metallurgical Process*, 13, 52–57.
- Mohan S. V., Chandrasekhara Rao, N., Sarma, P.N., 2007, "Simulated acid azo dye (Acid black 210) wastewater treatment by periodic discontinuous batch mode operation under anoxic aerobic-anoxic microenvironment conditions", *Ecological Engineering*, 31, 242–250.
- Mukhopadhyay M., 2008, "Role of surface properties during biosorption of copper by pretreated *Aspergillus niger* biomass", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 329, 1,2, 95–99.
- Munoz, R., Alvarez, M.T., Munoz, A., Terrazas, E., Guieysse, B. and Mattiasson, B., 2006, "Sequential removal of heavy metal ions and organic pollutants using an algal-bacterial consortium", *Chemosphere*, 63, 903–911.
- Nakajima, A. and Sakaguchi, T., 1986, "Selective accumulation of heavy metals by microorganisms", *Applied Microbiology and Biotechnology*, 24, 59–64.
- Nas, M.Z., 2006, "Tekstil Boyalarının Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyon Yöntemiyle Giderimi", *Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Gebze*, 91s.
- Niu, H. and Volesky, B., 2003, "Characteristics of anionic metal species biosorption with waste crab shells", *Hydrometallurgy*, 71, 209–215.



**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)**

- Nourbakhsh, M., 1991, “Serbest ve Alginat Jelinde tutuklanmış *Saccharomyces cerevisiae* Mayası İle Atıksulardaki ağır Metal İyonlarının Adsorbsiyonunun incelenmesi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Mühendislik Tezi, Ankara.
- O’Mahony, T., Guibal, E. and Tobin, J.M., 2002, “Reactive dye biosorption by *Rhizopus arrhizus* biomass”, *Enzyme and Microbial Technology*, 31, 456–463.
- Onyango, M.S., Kojima, Y., Aoyi, O., Bernardo, E.C. and Matsuda, H., 2004, Adsorption equilibrium modeling and solution chemistry dependence of fluoride removal from water by trivalent-cation-exchanged zeolite F-9, *Journal of Colloid and Interface Science*, 279, 341–350.
- Özcan, A.S., and Özcan, A., 2004, “Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 276, 39–46.
- Özcan, A., Özcan, A.S., Tunali, S., Akar, T. and Kiran, I., 2005, “Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of adsorption of copper(II) ions onto seeds of *Capsicum annuum*”, *Journal of Hazardous Materials*, 124, 200–208.
- Özvardarlı A., 2006, “Çevre Biyoteknolojisi Uygulamalarında Biyosorpsiyonun Yeri”, Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Çorlu, 104s.
- Pagnanelli, F., Mainelli, S., Francesco V. and Toro, L., 2003, “Heavy metal removal by olive pomace: biosorbent characterisation and equilibrium modelling”, *Chemical Engineering Science*, 4709–4717.
- Pagnanelli F, Mainelli S, De Angelis S, Toro L., 2005, “Biosorption of protons and heavy metals onto olive pomace: modelling of competition effects”, *Water Res.* 39, 8, 1639–1651.
- Pang, C., Liu, Y.H., Cao, X.H., Gou-Lin H, M., , Hua R., Wang, C.X, Liu Y.T., An, X.F. 2011, “Biosorption of uranium(VI) from aqueous solution by dead fungal biomass of *Penicillium citrinum*”, *Chemical Engineering Journal*, 170, 1, 1–6.
- Pardo, R., Hurguedas, M., Barrado, E. and Vega, M., 2003, “Biosorption of cadmium, copper, lead and zinc by inactive biomass of *Pseudomonas putida*”, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 376, 26–32.
- Pirbazari, M., Badriyha, B.N. and Miltner, R.J., 1991, “GAC adsorbed design for removal of chlorinated pesticides”, *Journal of Environmental Engineering American Society of Civil Engineers*, 117, 1, 80–100.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)**

- Polman, J.K. and Breckenridge, C.R., 1996, "Biomass-mediated binding and recovery of textile dyes from waste effluents", *Textile Chemists and Colorist*, 28, 31–35.
- Poots VJP, McKay JJ., 1976, "The removal of acid dye from effluent using natural adsorbents a peat", *Water Research*, 10, 12, 1061–1066.
- Poul, M., Jarry, G., Elhkim, M.O., Poul, J.M., 2009, "Lack of genotoxic effect of food dyes amaranth, sunset yellow and tartrazine and their metabolites in the gut micronucleus assay in mice", *Food and Chemical Toxicology*, 47, 2, 443–448.
- Prigione, V., Varese, G.C., Casieri, L. and Marchisio, V.F., 2008, "Biosorption of simulated dyed effluents by inactivated fungal biomasses", *Bioresource Technology*, 99, 3559–3567.
- Reddy D. H. K, Ramana, D.K.V., Sessaiah, K., Reddy A.V.R., 2011, "Biosorption of Ni(II) from aqueous phase by *Moringa oleifera* bark, a low cost biosorbent", *Desalination*, 268, 1–3, 150–157.
- Rangsayatorn, P., Pokethitiyook, P., Upatham, E.S., and Lanza, G.R., 2004, "Cadmium biosorption by cells of *Spirulina platensis* TISTR 8217 immobilized in alginate and silica gel", *Environment International*, 30, 57–63.
- 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.
- Rodriguez Couto, S., 2009, "Dye removal by immobilised fungi", *Biotechnology Advances*, 27, 227–235.
- Sağ 1998 "İkili metal karışımlarından Krom (VI), Demir (III), Bakır (II) iyonlarının *R. arrhizus* ve *C. vulgaris*'e yarışmalı biyosorpsiyonu", *Journal of Engineering and Environmental Sciences*, 22, 145–154,
- Samsunlu, A., 1987, "Kullanılmış Suların Arıtılması", Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik–Mimarlık Fakültesi, 378 s.
- Sarı, A., Tuzen, M., 2008, "Biosorption of cadmium(II) from aqueous solution by red algae (*Ceramium virgatum*): Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies", *Journal of Hazardous Materials*, 157, 448–454.
- Sarıkaya, Y., 2007, "Fizikokimya ve Problem Çözümleri", Gazi Kitabevi, Ankara, 1151 s.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)**

- Scarpi, C., Ninci, F., Centini, M. and Anselmi, C., 1998, “High-performance liquid chromatography determination of direct and temporary dyes in natural hair colourings”, *Journal of Chromatography*, 796, 2, 319–325.
- Sharma, Y.C., 1995, “Economic treatment of cadmium (II)-rich hazardous waste by indigenous material”, *Journal Applied Interface Science*, 173, 66–70.
- Shereve, R.N.; Brink, J.A, 1985, “Kimyasal Proses Endüstrileri”, 2, 459–517.
- Shojaosadati, S.A., Faraidouni, R., Madadi-Nouei, Mohamadpour, A., I., 1999, “Protein enrichment of lignocellulosic substrates by solid state fermentation using *Neurospora sitophila*”, *Resources , Conservation and Recycling* 27, 73–87.
- Siegel, F. R., 2002, “Environmental Geochemistry of Potential Toxic Metals”, Verlag Berlin Heidelberg, New York.
- Singha B., Das S. K., 2011, “Biosorption of Cr(VI) ions from aqueous solutions: kinetics, equilibrium, thermodynamics and desorption studies”, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 84, 1, 221–232.
- Schiewer S., Balaria A., 2009, “Biosorption of Pb<sup>2+</sup> by original and protonated citrus peels: Equilibrium, kinetics, and mechanism” *Chemical Engineering Journal* 146, 2, 211–219 .
- Sternberg and Dorn, 2002, “Cadmium removal using *Cladophora* in batch, semi batch and flow reactors”, *Biosource Technology*, 81, 3, 249–255.
- Şahinci, A., 1991. “Doğal suların jeokimyası”, Reform matbaası 546 s., İzmir.
- Şengül, F., 1991, “Endüstriyel Atıksuların Özellikleri ve Arıtımı”, Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik–Mimarlık Fakültesi, 475s.
- Taras, M., 1948, “Photometric determination of magnesium in water with Brilliant Yellow”, *Analytical Chemistry*, 20, 1156–1158.
- Telefoncu, A., 1995, “Biyoteknoloji”, Ege Üniversitesi Basımevi, 356 s.
- Thieman, W.J. and Palladino, M.A., 2004, “Introduction to Biotechnology”, Pearson, 304p.
- Tieng, Y.P. and Sun, G., 2000, “Use of polyvinyl alcohol as a cell entrapment matrix for copper biosorption by yeast cell”, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 75, 541–546.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)**

- Topacık, D., 2000, “Atıksu Arıtma Tesisleri İşletme El Kitabı”, İSKİ Genel Müdürlüğü, 664 s.
- Tsezos, M. and Volesky, B., 1981, “Biosorption of uranium and thorium”, *Biotechnology&Bioengineering*, 23, 583–604.
- Tsuruta, T., 2002, “Removal and Recovery of Uranyl Ion Using Various Microorganisms”, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 94, 1, 23–28.
- Tsuruta, T., 2005, “Removal and Recovery of Lithium Using Various Microorganisms” *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 100, 5, 562–566.
- Tunali Akar, S., Akar, T., Kaynak, Z., Anilan, B., Cabuk, A., Tabak, Ö., Demir, T.A. and Gedikbey, T., 2009, “Removal of copper (II) ions from synthetic solution and real wastewater by the combined action of dried *Trametes versicolor* cells and montmorillonite”, *Hydrometallurgy*, 97, 98–104.
- Turhan, G.D., 2006, “Azo Boyar Maddelerin Fotokimyasal Prosesler İle Giderimi”, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Malatya, 76s
- Ucun, H., 2001, “Sarı Çam (*Pinus sylvestris*) kozalağı biyoması kullanılarak atıksulardaki ağır metallerin biyosorpsiyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, 54 s.
- Ünlü, N., M, Ersöz., 2006, “Adsorption characteristics of heavy metal ions onto a low cost biopolymeric sorbent from aqueous solutions”, *Journal of Hazardous Materials*, 136, 272–280.
- Hui Xua and Yu Liu, 2008, “Mechanisms of Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> biosorption by aerobic granules”, *Separation and Purification Technology*, 58, 3, 400–411.
- Vieira, M.G.A., Oisioiovici, R.M., Gimenes, M.L., and Silva, M.G.C., 2008, “Biosorption of chromium (VI) using a *Sargassum sp.* packed-bed column”, *Bioresour. Technology*, 99, 3094–3099.
- Vijayaraghavan, K., Palanivelu, K. And Velan, M., 2006, “Biosorption of copper (II) and cobalt (II) from aqueous solutions by crab shell particles”, *Bioresource Technology*, 97, 1411–1419.
- Villaescusa, I., Fiol, N., Martinez, M., Miralles, N., Poch, J. and Sersrols, J., 2004, “Removal of copper and nickel ions from aqueous solutions by grape stalks wastes”, *Water Research*, 38, 992–1002.
- Volesky, B., 1990, “Biosorption of Heavy Metals”, CRC Pres, 396p.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)**

- Wahab M.A. , Jellalia S. and Jedidia N., 2010, “Ammonium biosorption onto sawdust: FTIR analysis, kinetics and adsorption isotherms modeling”, *Bioresource Technology*, 101, 14, 5070–5075.
- Wase, J. and Forster, C., 1997, “Biosorbents for Metal Ions”, Taylor&Francis, 238p
- Weber Jr., W.J., Hopkins, C.B. and Bloom Jr., R., 1970, “Physicochemical treatment of wastewater”, *Journal Water Pollution Control Federation*, 42, 83–89.
- Weber, T.W. and Chakravorty, R.K., 1974, “Pore and solid diffusion models for fix-bed adsorbers”, *Journal of American Institutional Chemical Engineering*, 20, 228–238.
- Weber, E. and Wolfe, N.L., 1987, “Kinetics studies of reduction of aromatic azo compounds in anaerobic sediment/water systems”, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 6, 911–920.
- Won, S. W., Yun, Y.S., 2008, “Biosorptive removal of Reactive Yellow 2 using waste biomass from lysine fermentation process”, *Dyes and Pigments*, 76 , 502–507.
- Yan, G. and Viraraghavan, T., 2003, “Heavy-metal removal from aqueous solution by fungus *Mucor rouxii*”, *Water Research*, 37, 4486–4496.
- Yahaya Y.A. , Don M.M., Bhatia S., 2009, “Biosorption of copper (II) onto immobilized cells of *Pycnoporus sanguineus* from aqueous solution: Equilibrium and kinetic studies”, *Journal of Hazardous Materials*, 161, 189–195.
- Yin,J., Blanch, H.W., 1989, “A bio-mimetic cadmium adsorbent: design, synthesis, and characterization”, *Biotechnology and Bioengineering*, 34, 180–188.
- 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.
- Zhou, J.L. and Banks, C.J., 1993, “Mechanism of humic acid colour removal from natural waters by fungal biomass biosorption”, *Chemosphere*, 27, 607–620.
- Zollinger, H.,1991, “Color Chemistry”, VCH, Weinheim, Germany, 496 s.
- Zulkali, M.M.D., Ahmad, A.L. and Norulakmal, N.H., 2006, “*Oryza sativa L.* husk as heavy metal adsorbent: optimization with lead as model solution”, *Bioresource Technology*, 97, 21–25.

## ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında Eskişehir’de doğan Zerrin KAYNAK, 2003 yılında Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümünden mezun oldu. 2004 yılında Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Öğretmenliği Tezsiz Yüksek Lisans Programı’nı, 2006 yılında ise aynı Enstitünün Kimya Anabilim Dalı, Biyokimya Bilim Dalı’nda Yüksek Lisans’ını tamamladı ve 2006 yılında yine aynı Enstitüde Kimya Anabilim Dalı, Biyokimya Bilim Dalı’nda doktora programına kayıt oldu. 2008 yılında Bilecik Üniversitesi Meslek Yüksekokulu, Kimya Teknolojisi Programı’nda Öğretim Görevlisi olarak göreve başladı. Halen Bilecik Üniversitesi Kimya Teknolojisi Programında Öğretim Görevlisi olarak çalışmaktadır.