

**REACTIVE BLUE 4 ve BAKIR(II) İYONLARINININ
TEKLİ ve İKİLİ KARIŞIMLARININ *Ulva rigida*'ya
BİYOSORBSİYONUNUN ARAŞTIRILMASI**

CİHAN GEÇGEL

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
ANA BİLİM DALI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**MERSİN
EYLÜL-2009**

REACTİVE BLUE 4 ve BAKIR(II) İYONLARINININ TEKLİ ve İKİLİ KARIŞIMLARININ *Ulva rigida*'ya BİYOSORBSİYONUNUN ARAŞTIRILMASI

CİHAN GEÇGEL

**Mersin Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü**

**Kimya Mühendisliği
Ana Bilim Dalı**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Tez Danışmanı
Prof. Dr. Ayla ÖZER**

**MERSİN
Eylül - 2009**

Bu tezin gerek bilimsel içerik, gerekse elde edilen sonuçlar açısından tüm gerekleri sağladığı kanaatine ulaşan ve aşağıda imzaları bulunan biz jüri üyeleri, sunulan tezi oy birliği ile Yüksek Lisans Tezi olarak kabul ediyoruz.



Tez Danışmanı
Prof. Dr. Ayla ÖZER



Jüri Üyesi
Prof. Dr. H. İbrahim EKİZ



Jüri Üyesi
Yrd. Doç. Dr. Bahadır K. KÖRBAHTI

Bu tezin Fen Bilimleri Enstitüsü yazım kurallarına uygun olarak yazıldığı Enstitü Yönetim Kurulu'nun 09.../12.../2009... tarih ve 2009...23.../593... sayılı kararıyla onaylanmıştır.



Prof. Dr. Mahir TURHAN
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün bilgiler, şekil, çizelge ve fotoğraflardan kaynak göstermeden alıntı yapmak 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu hükümlerine tabidir.

ÖZ

Bu çalışmada Reactive Blue 4 (Procion MX-R, RB4) boyarmaddesi ve bakır(II) iyonlarının tekli ve ikili karışımlarından RB4 ve Cu(II)'ın yeşil alglerden *Ulva rigida*'ya biyosorpsiyonuna başlangıç pH'si, biyosorbent derişimi, başlangıç çözünen derişimleri ve sıcaklık gibi çevresel koşulların etkileri araştırılmıştır. Tekli ve ikili karışımdan Cu(II) ve RB4'ün biyosorpsiyonunda optimum koşullar olarak başlangıç pH'si sırasıyla 5.0 ve 2.0, başlangıç çözünen derişimi 100 ve 200 mg/L, biyosorbent derişimi 1.0 g/L, sıcaklık Cu(II) için 40 °C ve RB4 için 30°C olarak belirlenmiştir. Cu(II) ve RB4'ün *Ulva rigida*'ya biyosorpsiyonunda biyosorpsiyon dengesinin Langmuir izoterm modeline çok iyi uyduğu saptanmıştır. Cu(II) ve RB4'ün tek bileşenli biyosorpsiyonunda algin Cu(II) ve RB4'ü biyosorblama kapasitesi sırasıyla 48.54 mg Cu(II)/g alg ve 128.20 mg RB4/g alg olarak belirlenirken, [100 mg/L RB4+100 mg/L Cu(II)] ikili bileşen içeren ortamdan *Ulva rigida*'ya biyosorpsiyonda algin biyosorpsiyon kapasitesi sırasıyla 28.33 mg Cu(II)/g alg ve 131.58 mg RB4/g alg olarak hesaplanmıştır. RB4 boyarmaddesi ve Cu(II) iyonlarının ikili karışımlarının *Ulva rigida*'ya biyosorpsiyonunda, RB4 derişiminin artışı ile Cu(II) biyosorpsiyonu azalmış, Cu(II) derişiminin artışı ile RB4 biyosorpsiyonu artmıştır. Biyosorpsiyon mekanizmasını belirlemek amacıyla her bir çalışmaya ait denge, kinetik ve termodinamik parametreler belirlenmiştir. Optimum şartlarda iki kademeli kesikli kapta biyosorpsiyon çalışması da yapılmış ve sonuçları sunulmuştur. Ayrıca kesikli sistemde RB4 ve Cu(II)'nin tekli ve ikili karışımlarından *U. rigida*'ya biyosorpsiyonu cevap yüzey yöntemi (response surface methodology, RSM) ile değerlendirilerek optimize edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Biyosorpsiyon, ikili karışım, *Ulva rigida*, bakır(II), Reactive Blue 4.

ABSTRACT

In this study, the effects of the initial pH, initial solute concentration, temperature and biosorbent concentration on the biosorption of copper(II) and Reactive Blue 4 (Procion MX-R, RB4) from single and binary mixtures on *Ulva rigida*, a green algae, were investigated. The optimum biosorption conditions for the biosorption of Cu(II) and RB4 from single and binary mixtures were determined to be initial pH 5.0 for Cu(II) and 2.0 for RB4, initial solute concentration 100 mg/L for Cu(II) and 200 mg/L for RB4, temperature 40 °C for Cu(II) and 30°C for RB4, biosorbent concentration 1.0 g/L. The biosorption equilibrium for Cu(II) and RB4 biosorption from the single and the binary mixture fitted very well to the Langmuir isotherm model. The biosorption capacities of the algae for the single biosorption of Cu(II) and RB4 on *Ulva rigida* were found as 48.54 mg Cu(II)/g algae and 128.20 mg RB4/g algae, respectively while the biosorption capacities of the algae for [100 mg/L RB4+100 mg/L Cu(II)] the binary biosorption of Cu(II) and RB4 on *Ulva rigida* were determined to be 28.33 mg Cu(II)/g algae and 131.58 mg RB4/g algae, respectively. At the biosorption of RB4 and Cu(II) from the binary mixtures on *U. rigida*, the biosorbed Cu(II) amounts decreased with the increasing RB4 concentration while the biosorbed RB4 amounts increased with increasing Cu(II) ions concentration. The equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters were determined to explain the biosorption mechanism. Under the optimum biosorption conditions, the biosorption of Cu(II) and RB4 on *U. rigida* were investigated in a two-staged batch system and the results were given. Also the biosorption of Cu(II) and RB4 on *U. rigida* from single and binary mixtures were optimized by response surface methodology (RSM) in a batch system.

Keywords: Biosorption, binary mixture, *Ulva rigida*, copper(II), Reactive Blue 4.

TEŞEKKÜR

Mersin Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde atık sulardan bir boyarmadde ve bir metalin biyosorpsiyon yöntemi ile giderilmesinin kapsamlı olarak araştırıldığı bu çalışmanın, bu konuda daha sonra yapılacak olan çalışmalara destek olabileceği düşüncesindeyim.

Yüksek lisans tezimin ortaya çıkmasında bilimsel katkıları, deneyimi ve anlayışı ile desteğini sürekli aldığım tez danışmanım Kimya Mühendisliği Bölümü Başkanı Prof. Dr. Ayla ÖZER' e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Tez deneylerimin yürütülmesinde sağladığı maddi katkılarından dolayı Mersin Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne ve tüm imkanlarından faydalandığım Kimya Mühendisliği Bölümü'ne, teknik ve teorik çok önemli katkılarından dolayı Kimya Mühendisliği Bölümü hocalarımızdan Yrd. Doç. Dr. Bahadır K. Körbahti'ye, manevi desteklerini hep yanımda hissettiğim saygı değer hocalarıma, Gıda ve Çevre Mühendisliği Bölümü'ndeki çok sevdiğim Araştırma Görevlisi arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Ve son olarak eğitim hayatım boyunca bugünlere gelmemde maddi ve manevi büyük katkıları olan Annem'e, şu an hayatta olmayan Babam'a ve tüm aileme çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

| | SAYFA |
|---|----------|
| ÖZ..... | I |
| ABSTRACT | II |
| ÖNSÖZ | III |
| İÇİNDEKİLER | IV |
| ÇİZELGELER DİZİNİ | VIII |
| ŞEKİLLER DİZİNİ | XII |
| SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ | XVII |
| | |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| | |
| 2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI | 3 |
| | |
| 2.1. ATIK SULAR | 3 |
| 2.1.1. Tanım | 3 |
| 2.1.2. Boyarmadde ve Ağır Metal Kirliliği İçeren Atık Sular..... | 5 |
| 2.1.2.1 Boyarmadde kirliliği içeren atık sular ve arıtım yöntemleri | 5 |
| 2.1.2.2. Ağır metal kirliliği içeren atık sular ve arıtım yöntemleri | 9 |
| | |
| 2.2. ADSORPSİYON..... | 12 |
| 2.2.1. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler | 13 |
| 2.2.2. Adsorpsiyon Türleri | 14 |
| 2.2.2. Adsorpsiyon Dengesi ve İzotermiler | 15 |
| 2.2.2.1. Langmuir izotermi | 15 |
| 2.2.2.2. Freundlich izotermi | 17 |
| | |
| 2.3. BİYOSORPSİYON..... | 17 |
| 2.3.1. Biyosorpsiyonda Kullanılan Mikroorganizmalar..... | 18 |
| 2.3.1.1. Algler..... | 19 |
| 2.3.2. Biyosorpsiyon Mekanizması | 21 |
| 2.3.2.1. Tanecik içi difüzyon (Weber-Morris) Modeli..... | 21 |
| 2.3.2.2.Sınır tabaka difüzyon (Boundary-Layer) modeli | 22 |
| 2.3.3. Biyosorpsiyon Termodinamiği..... | 22 |
| 2.3.4. Literatürdeki Biyosorpsiyon Çalışmaları | 25 |
| 2.3.4.1. Tarihçe..... | 25 |
| 2.3.4.2. Mikroorganizmalar ile metal giderimi çalışmaları..... | 26 |
| 2.3.4.3. Mikroorganizmalar ile boyarmadde giderimi çalışmaları | 29 |

| | |
|--|-----------|
| 3. MATERYAL METOD | 33 |
| 3.1. KESİKLİ SİSTEM BİYOSORPSİYON ÇALIŞMASI | 33 |
| 3.1.1. Biyosorbent Seçimi ve Stok Biyosorbent Çözeltisinin Hazırlanması.. | 33 |
| 3.1.2. Stok Boyarmadde ve Cu(II) Çözeltilerinin Hazırlanması | 33 |
| 3.1.3. Tek Kademeli Kesikli Sistemde Biyosorpsiyon Çalışmaları | 34 |
| 3.1.4. İki Kademeli Kesikli Sistemde Biyosorpsiyon Çalışmaları | 34 |
| 3.1.5. Analiz Yöntemi | 35 |
| 3.1.5.1. Bakır (II) analizi | 35 |
| 3.1.5.2. Reactive Blue 4 analizi | 36 |
| 3.2. VERİLERİN DEĞERLENDİRİLMESİ | 37 |
| 3.2.1 Optimum Ortam Koşullarının Belirlenmesi..... | 37 |
| 3.2.2. İzotermelerin oluşturulması | 37 |
| 3.2.3. Kinetik Sabitlerin Belirlenmesi | 38 |
| 3.2.4. Termodinamik parametrelerin belirlenmesi | 38 |
| 4. BULGULAR ve TARTIŞMASI..... | 39 |
| 4.1. BAKIR(II) İYONLARININ <i>Ulva rigida</i> 'ya BİYOSORPSİYONU | 39 |
| 4.1.1. Çevresel Koşulların Etkisinin Araştırılması..... | 39 |
| 4.1.1.1. Başlangıç pH'sının Etkisi..... | 39 |
| 4.1.1.2. Başlangıç Bakır(II) Derişiminin Etkisi..... | 41 |
| 4.1.1.3. Biyosorbent Derişiminin Etkisi | 43 |
| 4.1.1.4. Sıcaklığın Etkisi | 44 |
| 4.1.2. Denge Modellemesi..... | 45 |
| 4.1.3. Kinetik Parametrelerin Belirlenmesi | 48 |
| 4.1.3.1. Cu(II) iyonlarının <i>Ulva rigida</i> 'ya biyosorpsiyon mertebesinin belirlenmesi | 48 |
| 4.1.3.2. Weber-Morris Modeli (Tanecik İçi Difüzyon)..... | 50 |
| 4.1.3.3. Sınır Tabaka (Boundary-Layer) difüzyon modeli | 51 |
| 4.1.4. Termodinamik Parametrelerin Belirlenmesi | 52 |
| 4.2. REACTİVE BLUE 4 BOYARMADESİNİN <i>Ulva rigida</i> 'ya BİYOSORPSİYONU | 55 |
| 4.2.1. Çevresel Koşulların Etkisinin Araştırılması | 55 |
| 4.2.1.1. Başlangıç pH'sının Etkisi..... | 55 |
| 4.2.1.2. Başlangıç RB4 Derişiminin Etkisi | 57 |
| 4.2.1.3. Biyosorbent Derişiminin Etkisi | 58 |
| 4.2.1.4 Sıcaklığın Etkisi | 60 |
| 4.2.2. Denge Modellenmesi..... | 61 |

| | |
|--|-----|
| 4.2.3. Kinetik Parametrelerin Belirlenmesi | 63 |
| 4.2.3.1. RB4 boyarmaddesinin <i>Ulva rigida</i> 'ya biyosorpsiyon mertebesinin belirlenmesi | 63 |
| 4.2.3.2. Weber-Morris Modeli (Tanecik İçi Difüzyon)..... | 65 |
| 4.2.3.3. Sınır Tabaka (Boundary-Layer) difüzyon modeli | 66 |
| 4.2.4. Termodinamik Parametrelerin Belirlenmesi | 67 |
| 4.3. [REACTİVE BLUE 4 + BAKIR(II)] İKİLİ KARIŞIMLARINDAN REACTİVE BLUE 4 BOYARMADESİNİN ve BAKIR İYONLARININ <i>Ulva rigida</i> 'ya BİYOSORPSİYONU | 69 |
| 4.3.1. Çevresel Koşulların Etkisinin Araştırılması | 69 |
| 4.3.1.1. Başlangıç pH'sının Etkisi..... | 69 |
| 4.3.1.2. Başlangıç Çözünen Derişiminin Etkisi | 71 |
| 4.3.1.3. Biyosorbent Derişiminin Etkisi..... | 72 |
| 4.3.1.4. Sıcaklığın Etkisi | 75 |
| 4.3.2. Denge Modellenmesi | 76 |
| 4.3.3. Kinetik Parametrelerin Belirlenmesi | 82 |
| 4.3.3.1. [RB4+Cu(II)] ikili karışımlarında boyarmadde ve metal iyonunun <i>Ulva rigida</i> 'ya biyosorpsiyon mertebesinin belirlenmesi | 82 |
| 4.3.3.2. Weber-Morris Modeli (Tanecik İçi Difüzyon)..... | 85 |
| 4.3.3.3. Sınır Tabaka (Boundary-Layer) difüzyon modeli | 87 |
| 4.3.4. Termodinamik Parametrelerin Belirlenmesi | 88 |
| 4.4. BAKIR(II) VE REACTİVE BLUE 4'ÜN İKİ KADEMELİ KESİKLİ KAPTA BİYOSORPSİYONUNUN ARAŞTIRILMASI | 91 |
| 4.4.1. Bakır(II) İyonlarının İki Kademeli Kesikli Kapta Biyosorpsiyonu | 93 |
| 4.4.2. Reactive Blue 4 Boyarmaddesinin İki Kademeli Kesikli Kapta | 95 |
| 4.4.3. [RB4+Cu] İkili Karışımının İki Kademeli Kesikli Kapta Biyosorpsiyonu | 96 |
| 4.5. İSTATİSTİKSEL DENEY TASARIMI | 96 |
| 4.5.1. Cevap Yüzey Yöntemi | 96 |
| 4.5.2. Cevap Yüzey Yönteminin Amacı | 97 |
| 4.5.3. Cevap Yüzey Yönteminin ve İşletim Parametrelerinin Karşılaştırılması | 98 |
| 4.5.3.1. RB4 biyosorpsiyonunun Cevap Yüzey Yöntemine uygunluğu..... | 98 |
| 4.5.3.2. Cu(II) biyosorpsiyonunun Cevap Yüzey Yöntemine uygunluğu..... | 101 |
| 4.5.3.3. [RB4+Cu(II)] biyosorpsiyonunun cevap yüzey yöntemine uygunluğu..... | 103 |

| | |
|--------------------------------------|------------|
| 5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER | 111 |
| KAYNAKLAR | 115 |
| EKLER..... | 122 |
| ÖZGEÇMİŞ..... | 123 |

ÇİZELGELER DİZİNİ

| ÇİZELGE | SAYFA |
|---|-------|
| Çizelge 2.1. Boyarmadde karakteristikleri ve özellikleri..... | 7 |
| Çizelge 2.2. Reactive Blue 4 boyarmaddesinin özellikleri | 9 |
| Çizelge 2.3. Metallerin toksitlerine göre sınıflandırılması | 10 |
| Çizelge 2.4. Bakır(II) iyonunun özellikleri | 11 |
| Çizelge 4.1.1. Farklı pH'larda Cu(II) iyonlarının <i>U. rigida</i> 'ya biyosorpsiyonunda birim biyosorbent kütlelerinde adsorplanan miktar ve % giderim değerleri (T=40 °C, X ₀ =1 g/L, C _{0Cu(II)} =100 mg/L)..... | 40 |
| Çizelge 4.1.2. Cu(II) iyonlarının <i>Ulva rigida</i> 'ya biyosorpsiyonunda birim biyosorbent kütlelerinde adsorplanan miktarlarının ve % giderimlerin <i>U.rigida</i> derişimi ile değişimi. | 44 |
| Çizelge 4.1.3. Cu(II) iyonlarının <i>U. rigida</i> 'ya biyosorpsiyonunda birim biyosorbent başına adsorplanan miktarlarının ve % giderimlerin sıcaklık ile değişimi (pH=5.0, C _{0Cu(II)} =100 mg/L, X ₀ =1g/L)..... | 45 |
| Çizelge 4.1.4. Cu (II) iyonlarının <i>U. rigida</i> 'ya biyosorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri (pH=5.0, X ₀ =1 g/L, C _{0,Cu(II)} = 100 mg/L) | 47 |
| Çizelge 4.1.5. Cu(II) iyonlarının <i>U.rigida</i> 'ya biyosorpsiyonunda farklı pH'larda hız sabiti ve n değerleri (T=40 °C, X ₀ =1.0 g/L)..... | 49 |
| Çizelge 4.1.6. Cu(II) iyonlarının <i>U.rigida</i> 'ya biyosorpsiyonunda farklı başlangıç derişimlerinde tanecik içi difüzyon katsayıları, korelasyon sayıları ve kayma değerleri..... | 51 |
| Çizelge 4.1.7. Cu(II) iyonlarının <i>U.rigida</i> 'ya biyosorpsiyonunda farklı başlangıç derişimlerinde dış kütle aktarım katsayıları | 52 |
| Çizelge 4.1.8. Cu (II) iyonlarının <i>U. rigida</i> ile giderimi için termodinamik parametreler (X ₀ =1 g/L, C _{0Cu(II)} =100 mg/L, pH=5.0). | 54 |
| Çizelge 4.2.1. Farklı pH'larda RB4 boyarmaddesinin <i>U.rigida</i> 'ya biyosorpsiyonunda birim biyosorbent kütlelerinde adsorplanan miktar ve % giderim değerleri (T=30 °C, C _{0RB4} =100mg/L ve X ₀ =1g/L)..... | 56 |

| | |
|--|----|
| Çizelge 4.2.2. RB4'ün <i>U. rigida</i> 'ya biyosorpsiyonunda birim biyosorbent kütlesinde adsorplanan miktarlarının ve % giderimlerin <i>U.rigida</i> derişimi ile değişimi..... | 60 |
| Çizelge 4.2.3. RB4 boyarmaddesinin <i>U. rigida</i> 'ya biyosorpsiyonunda birim biyosorbent kütlesinde adsorplanan miktarların ve % giderimlerin sıcaklık ile değişimi (pH=2.0, $C_{0RB4}=100$ mg/L, $X_0=1$ g/L)..... | 60 |
| Çizelge 4.2.4. RB4 boyarmaddesinin <i>U. rigida</i> 'ya biyosorbsiyonunda Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri (pH=2.0, $X_0=1$ g/L, $C_{0RB4}= 100$ mg/L)..... | 63 |
| Çizelge 4.2.5. RB4 boyarmaddesinin <i>U.rigida</i> 'ya biyosorpsiyonunda farklı pH'larda hız sabiti ve n değerleri ($T=30$ °C, $C_{0RB4}=100$ mg/L, $X_0=1.0$ g/L).... | 65 |
| Çizelge 4.2.6. RB4 boyarmaddesinin <i>U.rigida</i> 'ya biyosorpsiyonunda farklı başlangıç derişimlerinde tanecik içi difüzyon katsayıları, korelasyon sayıları ve kayma değerleri | 66 |
| Çizelge 4.2.7. RB4 boyarmaddesinin <i>U.rigida</i> 'ya biyosorpsiyonunda farklı başlangıç derişimlerinde dış kütle aktarım katsayıları | 67 |
| Çizelge 4.2.8. RB4 boyarmaddesinin <i>U. rigida</i> ile giderimi için termodinamik parametreler ($X_0=1$ g/L, $C_{0RB4}=100$ mg/L, pH=2.0)..... | 68 |
| Çizelge 4.3.1. [RB4+Cu(II)] ikili karışımından farklı başlangıç pH'larında birim biyosorbent kütlesinde adsorplanan RB4 ve Cu(II) miktarları ve giderim yüzdeleri ($C_{0Cu(II)}=100$ mg/L, $C_{0RB4}=100$ mg/L, $X_0=1$ g/L, $T=30$ °C) | 71 |
| Çizelge 4.3.2. [RB4+Cu(II)] ikili karışımında, Cu(II) ve RB4'ün <i>Ulva rigida</i> 'ya biyosorpsiyonunda birim biyosorbent kütlesi kütlesinde adsorplanan miktarlarının ve giderim yüzdelerinin <i>U.rigida</i> derişimi ile değişimi. (pH=3.0, $C_{0Cu(II)}=100$ mg/L, $C_{0RB4}=100$ mg/L, $T=30$ °C)..... | 74 |
| Çizelge 4.3.3. [RB4+Cu(II)] ikili karışımında, Cu(II) ve RB4'ün birim biyosorbent kütlesinde giderilen miktarları ve giderim yüzdelerinin sıcaklık ile değişimi (pH=3.0, $C_{0Cu(II)}=100$ mg/L, $C_{0RB4}=100$ mg/L, $X_0=1$ g/L) | 76 |
| Çizelge 4.3.4. [RB4+Cu(II)] ikili karışımında, Cu(II) ve RB4'ün <i>U. rigida</i> 'ya biyosorbsiyonunda Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri (pH=3.0, $X_0=1$ g/L, $C_{0,Cu(II)}= 100$ mg/L, $C_{0, RB4}= 100$ mg/L) | 79 |
| Çizelge 4.3.5. Modifiye Langmuir ve genişletilmiş Freundlich İzoterm Modeli parametreleri | 80 |

| | |
|--|-----|
| Çizelge 4.3.6. [RB4+Cu(II)] ikili karışımlarında boyarmadde ve metal iyonunun <i>U. rigida</i> 'ya biyosorpsiyon mertebesi ve hız sabitleri (T=30, C _{0RB4} =100 mg/L, C _{0Cu(II)} =100 mg/L, X ₀ =1.0 g/L, pH=3.0)..... | 84 |
| Çizelge 4.3.7. RB4 boyarmaddesinin ve Cu(II) iyonlarının <i>U. rigida</i> 'ya biyosorpsiyonunda farklı başlangıç derişimlerinde tanecik içi difüzyon, korelasyon sayıları ve kayma değerleri..... | 85 |
| Çizelge 4.3.8. [RB4+Cu(II)] ikili karışımlarında RB4 boyarmaddesinin ve Cu(II) iyonlarının <i>U. rigida</i> 'ya biyosorpsiyonunda farklı başlangıç derişimlerinde dış kütle aktarım katsayıları | 86 |
| Çizelge 4.3.9. [RB4+Cu(II)] ikili karışımlarında, RB4 boyarmaddesinin <i>U. rigida</i> ile giderimi için termodinamik parametreler (X ₀ =1.0 g/L, C _{0RB4} =100 mg/L, C _{0Cu(II)} =100 mg/L, pH=3.0). | 88 |
| Çizelge 4.3.10. [RB4+Cu(II)] ikili karışımlarında, Cu(II) iyonlarının <i>U. rigida</i> ile giderimi için termodinamik parametreler (X ₀ =1.0 g/L, C _{0RB4} =100 mg/L, C _{0Cu(II)} =100 mg/L, pH=3.0). | 88 |
| Çizelge 4.4.1. Cu(II) iyonlarının <i>U. rigida</i> 'ya iki kademeli biyosorpsiyonunda her bir kademedeki deneysel ve izoterm modellerinden hesaplanan denge Cu(II) derişimleri (T=40 °C, pH=5.0, K _f =4.45, n=2.97, Q ^o =48.54 mg/g alg, b=0.024 L/g) | 94 |
| Çizelge 4.4.2. RB4 boyarmaddesinin <i>U. rigida</i> 'ya iki kademeli biyosorpsiyonunda her bir kademedeki deneysel ve izoterm modellerinden hesaplanan denge RB4 derişimleri (T=30 °C, pH=2.0, K _f =3.13, n=0.88, Q ^o =128.20 mg/g alg, K _a =0.025L/g) | 96 |
| Çizelge 4.4.3. [RB4+Cu(II)] ikili karışımlarının <i>U. rigida</i> 'ya iki kademeli biyosorpsiyonunda her bir kademedeki deneysel ve izoterm modellerinden hesaplanan denge RB4 ve Cu(II) derişimleri (T=30 °C, pH=3.0, K _{fCu(II)} =2.40, n _{Cu(II)} =2.95, K _{fRB4} =9.89, n _{RB4} =2.03, Q ^o _{Cu(II)} =28.01mg/g alg, K _{aCu(II)} =0.012 L/g, Q ^o _{RB4} =131.58 mg/g alg, K _{aRB4} =0.022 L/g) | 97 |
| Çizelge 4.5.1. RB4'ün <i>U. rigida</i> 'ya biyosorpsiyonu için Merkezi Kompozit Tasarım..... | 100 |
| Çizelge 4.5.2. RB4'ün <i>U. rigida</i> 'ya biyosorpsiyonunda elde edilen ANOVA sonuçları | 102 |
| Çizelge 4.5.3. RB4 için cevap yüzey yöntemi ile belirlenen optimum koşullar ve cevapları | 102 |

| | |
|--|-----|
| Çizelge 4.5.4. Cu(II)'ın <i>U. rigida</i> 'ya biyosorpsiyonu için Merkezi Kompozit Tasarım..... | 103 |
| Çizelge 4.5.5. Cu(II)'ın <i>U. rigida</i> 'ya biyosorpsiyonunda elde edilen ANOVA sonuçları | 105 |
| Çizelge 4.5.6. Cu(II) için cevap yüzey yöntemi ile belirlenen optimum koşullar ve cevapları | 105 |
| Çizelge 4.5.7. [RB4+Cu(II)] karışımının <i>U. rigida</i> 'ya biyosorpsiyonu için Merkezi Kompozit Tasarım | 106 |
| Çizelge 4.5.8. [RB4+Cu(II)] ikili karışımından Cu(II)'ın <i>U. rigida</i> 'ya biyosorpsiyonunda elde edilen ANOVA sonuçları..... | 108 |
| Çizelge 4.5.9. [RB4+Cu(II)] ikili karışımından RB4'ün <i>U. rigida</i> 'ya biyosorpsiyonunda elde edilen ANOVA sonuçları..... | 109 |
| Çizelge 4.5.10. [RB4+Cu(II)] ikili karışımından RB4 ve Cu(II) giderimi için cevap yüzey yöntemi ile belirlenen optimum koşullar ve cevapları | 110 |

ŞEKİLLER DİZİNİ

| ŞEKİL | SAYFA |
|---|-------|
| Şekil 3.1. Cu(II) için spektrofotometrik kalibrasyon grafiği..... | 35 |
| Şekil 3.2. RB4 için spektrofotometrik kalibrasyon grafiği | 36 |
| Şekil 4.1.1. Farklı pH'larda Cu(II) iyonlarının <i>U. rigida</i> 'ya biyosorpsiyonunda birim biyosorbent kütlelerinde adsorplanan miktar ve % giderim değerleri (T=40 °C, X ₀ =1 g/L, C _{0Cu(II)} =100 mg/L)..... | 40 |
| Şekil 4.1.2. Denge anında birim biyosorbent kütlelerinde <i>U. rigida</i> 'ya adsorplanan Cu(II) miktarlarının başlangıç pH'sı ile değişimi(T=40 °C, X ₀ =1 g/L, C _{0Cu(II)} =100 mg/L)..... | 41 |
| Şekil 4.1.3. Farklı sıcaklıklarda Cu(II) iyonlarının <i>U. rigida</i> 'ya biyosorpsiyonuna başlangıç Cu(II) derişiminin etkisi (pH= 5.0, X ₀ =1 g/L)..... | 42 |
| Şekil 4.1.4. Farklı Cu(II) başlangıç derişimlerinde Cu(II) iyonlarının <i>U. rigida</i> 'ya biyosorpsiyonunun zamanla değişimi(pH= 5.0, X ₀ =1 g/L, T= 40 °C) 42 | |
| Şekil 4.1.5. Farklı biyosorbent derişimlerinde Cu(II) iyonlarının <i>U. rigida</i> 'ya biyosorpsiyonunun zamanla değişimi. (pH= 5.0, T= 40 °C, C _{0Cu(II)} =100 mg/L)..... | 43 |
| Şekil 4.1.6. Biyosorbent derişiminin % giderilen madde miktarı ve denge giderimi üzerine etkisi (T=40°C, pH=5.0, C _{0Cu(II)} =100 mg/L) | 44 |
| Şekil 4.1.7. Cu (II) iyonlarının <i>U. rigida</i> 'ya biyosorpsiyonuna sıcaklığın etkisi (pH= 5.0, X ₀ =1 g/L, C _{0Cu(II)} =100 mg/L) | 45 |
| Şekil 4.1.8. Cu(II) iyonlarının <i>U. rigida</i> 'ya biyosorpsiyonunda deneysel denge izotermi (X ₀ =1 g/L, , pH= 5.0)..... | 46 |
| Şekil 4.1.9. Cu (II) iyonlarının <i>U. rigida</i> 'ya biyosorpsiyonunda doğrusal Freundlich İzotermi (X ₀ =1 g/L, pH= 5.0). | 46 |
| Şekil 4.1.10. Cu (II) iyonlarının <i>U. rigida</i> 'ya biyosorpsiyonunda doğrusal Langmuir izotermi (X ₀ =1 g/L, T=40 °C, pH= 5.0) | 47 |
| Şekil 4.1.11. Farklı başlangıç Cu(II) derişimlerinde ortamda kalan Cu(II) derişiminin zamanla değişimi(T=40°C, X ₀ =1 g/L, pH=5.0) | 49 |
| Şekil 4.1.12. ln (dC/dt)- ln C ₀ grafiği (T=40 °C, X ₀ =1.0 g/L) | 49 |
| Şekil 4.1.13. Cu(II) iyonlarının <i>U. rigida</i> 'ya biyosorpsiyonunda farklı başlangıç derişimlerinde Webber-Morris Grafikleri | 50 |

| | |
|---|----|
| Şekil 4.1.14. Cu(II) iyonlarının <i>U. rigida</i> 'ya biyosorpsiyonunda farklı başlangıç Cu(II) derişimlerinde C/Co değerlerinin zamanla değişimi..... | 51 |
| Şekil 4.1.15. ln Ka-1/T grafiği(Van't Hoff) ($X_0=1$ g/L, $C_{0Cu(II)}=100$ mg/L, pH=5.0) | 53 |
| Şekil 4.2.1. Farklı pH değerlerinde RB4 boyarmadesinin <i>U. rigida</i> 'ya biyosorpsiyonunun zamanla değişimi ($T=30$ °C, $X_0=1$ g/L, $C_{0RB4}=100$ mg/L)..... | 55 |
| Şekil 4.2.2. Denge anında birim biyosorbent kütlesinde <i>U. rigida</i> 'ya adsorplanan RB4 miktarlarının başlangıç pH'sı ile değişimi ($T=30$ °C, $X_0=1.0$ g/L $C_{0RB4}=100$ mg/L)..... | 57 |
| Şekil 4.2.3. Farklı sıcaklıklarda RB4 boyarmaddesinin <i>U. rigida</i> 'ya tek bileşenli biyosorpsiyonuna başlangıç çözünen derişiminin etkisi (pH= 2.0, $X_0=1$ g/L,) | 58 |
| Şekil 4.2.4. Farklı RB4 başlangıç derişimlerinde RB4 biyosorpsiyonunun zamanla değişimi (pH= 2.0, $X_0=1$ g/L, $T= 30$ °C) | 58 |
| Şekil 4.2.5. Farklı biyosorbent derişimlerinde RB4 boyarmaddesinin biyosorpsiyonunun zamanla değişimi. (pH= 2.0, $T= 30$ °C, $C_{0RB 4}=100$ mg/L) | 59 |
| Şekil 4.2.6. Biyosorbent derişiminin % giderilen madde miktarı ve denge giderimi üzerine etkisi ($T=30$ °C, pH=2.0, $C_{0 RB 4}= 100$ mg/L)..... | 59 |
| Şekil 4.2.7. RB4 boyarmaddesinin <i>U. rigida</i> 'ya biyosorpsiyonuna sıcaklığın etkisi (pH= 2.0, $X_0=1.0$ g/L, $C_{0RB 4}=100$ mg/L) | 61 |
| Şekil 4.2.8. RB 4 boyarmaddesinn <i>U. rigida</i> 'ya biyosorpsiyonunda deneysel denge izotermi ($X_0=1$ g/L, $T=30$ °C, pH= 2.0) | 62 |
| Şekil 4.2.9. RB 4 boyarmaddesinin <i>U. rigida</i> 'ya biyosorpsiyonunda doğrusal Freundlich İzotermi ($X_0=1$ g/L, $T=30$ °C, pH= 2.0)..... | 62 |
| Şekil 4.2.10. RB4 boyarmaddesinin <i>U. rigida</i> 'ya biyosorpsiyonunda doğrusal Langmuir izotermi ($X_0=1$ g/L, pH= 2.0) | 62 |
| Şekil 4.2.11. Farklı başlangıç derişimlerinde ortamda kalan RB4 derişiminin zamanla değişimi($T=30$ °C, $X_0=1$ g/L, pH=2.0) | 64 |
| Şekil 4.2.12. ln (dC/dt)- ln C ₀ grafiği ($T=30$ °C, $X_0=1.0$ g/L) | 64 |
| Şekil 4.2.13. RB4 boyarmaddesinin <i>U. rigida</i> 'ya biyosorpsiyonunda farklı başlangıç derişimlerinde Webber-Morris Grafikleri | 66 |

- Şekil 4.2.14. RB4 boyarmaddesinin *U. rigida*'ya biyosorpsiyonunda farklı başlangıç derişimlerinde C/C_0 değerlerinin zamanla değişimi..... 67
- Şekil 4.2.15. $\ln K_a - 1/T$ grafiği (Van't Hoff) ($X_0=1$ g/L, $C_{0RB4}=100$ mg/L, $pH=2.0$) 68
- Şekil 4.3.1. Farklı pH değerlerinde [RB4+Cu(II)] ikili karışımlarından RB4 biyosorpsiyonunun zamanla değişimi ($C_{0Cu(II)}=100$ mg/L, $C_{0RB4}=100$ mg/L, $X_0=1$ g/L, $T=30^\circ C$) 70
- Şekil 4.3.2. Farklı pH değerlerinde [RB4+Cu(II)] ikili karışımlarından Cu(II) biyosorpsiyonunun zamanla değişimi ($C_{0Cu(II)}=100$ mg/L, $C_{0RB4}=100$ mg/L, $X_0=1$ g/L, $T=30^\circ C$) 70
- Şekil 4.3.3. [RB4+Cu(II)] ikili karışımlarında başlangıç pH'sının dengede birim biyosorbent kütlesinde adsorplanan RB4 boyarmaddesi ve Cu(II) iyonları üzerine etkisi ($C_{0Cu(II)}=100$ mg/L, $C_{0RB4}=100$ mg/L, $X_0=1$ g/L, $T=30^\circ C$) 70
- Şekil 4.3.4. [RB4+Cu(II)] ikili karışımlarından RB4 biyosorpsiyonuna başlangıç RB4 ve Cu(II) derişiminin etkisi ($pH=3.0$, $T=30^\circ C$, $X_0=1$ g/L) 72
- Şekil 4.3.5. [RB4+Cu(II)] ikili karışımlarından Cu(II) biyosorpsiyonuna başlangıç RB4 ve Cu(II) derişiminin etkisi ($pH=3.0$, $T=30^\circ C$, $X_0=1$ g/L) 72
- Şekil 4.3.6. [RB4+Cu(II)] ikili karışımlarından, farklı biyosorbent derişimlerinde RB4 biyosorpsiyonunun zamanla değişimi. ($pH= 3.0$, $T= 30^\circ C$, $C_{0Cu(II)}= C_{0RB4}=100$ mg/L) 73
- Şekil 4.3.7. [RB4+Cu(II)] ikili karışımlarından, farklı biyosorbent derişimlerinde Cu (II) biyosorpsiyonunun zamanla değişimi. ($pH= 3.0$, $T= 30^\circ C$, $C_{0Cu(II)}= C_{0RB4}=100$ mg/L)..... 73
- Şekil 4.3.8. Biyosorbent derişiminin % giderilen madde miktarı ve denge giderimi üzerine etkisi ($T=30^\circ C$, $pH=3.0$, $C_{0Cu(II)}=100$ mg/L, $C_{RB4}=100$ mg/L). 74
- Şekil 4.3.9. Cu (II) iyonlarının *U. rigida*'ya tek bileşenli biyosorpsiyonuna sıcaklığın etkisi ($pH= 3.0$, $X_0=1$ g/L, $C_{0Cu(II)}=100$ mg/L, $C_{0RB4}=100$ mg/L)..... 75
- Şekil 4.3.10. [RB4+Cu(II)] ikili karışımlarından, Cu(II) iyonlarının *U. rigida*'ya biyosorpsiyonunda denge izotermi ($X_0=1$ g/L, $pH= 3.0$, $C_{0RB4}=100$ mg/L, $C_{0Cu(II)}=100$ mg/L) a) deneysel denge İzotermi b) Freundlich izotermi c) Langmuir izotermi 77
- Şekil 4.3.11. [RB4+Cu(II)] ikili karışımlarından, RB4 boyarmaddesinin *U. rigida*'ya biyosorpsiyonunda denge izotermi ($X_0=1$ g/L, $pH= 3.0$, $C_{0RB4}=100$ mg/L, $C_{0Cu(II)}=100$ mg/L) a) deneysel denge İzotermi b) Freundlich izotermi c) Langmuir izotermi..... 78

| | |
|---|-----|
| Şekil 4.3.12. Modifiye Langmuir eşitliği ile elde edilen $q_{d,hes}$ ve $q_{d,den}$ değerlerinin değişimi a) Cu(II) b) RB4 | 81 |
| Şekil 4.3.13. Genişletilmiş Freundlich eşitliği ile elde edilen $q_{d,hes}$ ve $q_{d,den}$ değerlerinin değişimi a) Cu(II) b) RB4 | 82 |
| Şekil 4.3.14. Farklı başlangıç derişimlerinde ortamda kalan RB4 ve Cu(II) derişimlerinin zamanla değişimi ($T=30^{\circ}C$, $X_0=1$ g/L, $pH=3.0$) a) Ortamda kalan RB4 $C_{0Cu(II)}=100$ mg/L b) Ortamda kalan Cu(II) $C_{0RB4}=100$ mg/L | 84 |
| Şekil 4.3.15. RB4 boyarmaddesinin <i>U. rigida</i> 'ya biyosorpsiyonunda farklı başlangıç derişimlerinde Webber-Morris Grafikleri a) RB4 b) Cu(II) | 86 |
| Şekil 4.3.16. Farklı başlangıç derişimlerinde C/C_0 değerlerinin zamanla değişimi ($X_0=1$ g/L, $T=30^{\circ}C$, $pH=3.0$) a) RB4 ($C_{0Cu(II)}=100$ mg/L) b) Cu(II) ($C_{0RB4}=100$ mg/L) | 87 |
| Şekil 4.3.17. $\ln Ka - 1/T$ grafiği (Van't Hoff) ($X_0=1.0$ g/L, $C_{0RB4}=100$ mg/L, $C_{0Cu(II)}=100$ mg/L, $pH=3.0$). a) RB4 b) Cu(II) | 87 |
| Şekil 4.4.1. İki Kademeli biyosorpsiyon işleminin şematik gösterimi | 91 |
| Şekil 4.4.2. Cu(II) iyonlarının kademeli kesikli kapta denge eğrisi ve işletme doğruları ($pH=5.0$, $T=40^{\circ}C$, $X_0/V_0=-1.0$ g/L) | 94 |
| Şekil 4.4.3. RB4 boyarmaddesinin kademeli kesikli kapta denge eğrisi ve işletme doğruları ($pH=2.0$, $T=30^{\circ}C$, $X_0/V_0=1.0$ g/L) | 95 |
| Şekil 4.4.4. [RB4+Cu(II)] ikili karışımlarından Cu(II) iyonlarının <i>U. rigida</i> 'ya kademeli kesikli kapta biyosorpsiyon denge eğrisi ve işletme doğruları ($pH=3.0$, $T=30^{\circ}C$, $X_0/V_0=-1.0$ g/L) | 97 |
| Şekil 4.4.5. [RB4+Cu(II)] ikili karışımlarından RB4 boyarmaddesinin <i>U. rigida</i> 'ya kademeli kesikli kapta biyosorpsiyon denge eğrisi ve işletme doğruları ($pH=3.0$, $T=30^{\circ}C$, $X_0/V_0=-1.0$ g/L) | 97 |
| Şekil 4.5.1. RB4 giderimi için deneysel verilerin ve hesaplanan değerlerin dağılımı ($R^2=0.9702$, $R_{adj}^2=0.9493$, uygunluk duyarlılığı=29.839) | 101 |
| Şekil 4.5.2. Cu(II) giderimi için deneysel verilerin ve hesaplanan değerlerin dağılımı ($R^2=0.9762$, $R_{adj}^2=0.9541$, uygunluk duyarlılığı=26.799) | 104 |
| Şekil 4.5.3. [RB4+Cu(II)] ikili karışımının <i>U. rigida</i> 'ya biyosorpsiyonunda Cu(II) giderimi için deneysel verilerin ve hesaplanan değerlerin dağılımı ($R^2=0.9711$, $R_{adj}^2=0.9512$, uygunluk duyarlılığı=28.764) | 107 |

Şekil 4.5.4. [RB4+Cu(II)] ikili karışımının *U. rigida*'ya biyosorpsiyonunda RB4 giderimi için deneysel verilerin ve hesaplanan değerlerin dağılımı ($R^2=0.9620$, $R_{adj}^2=0.9358$, uygunluk duyarlılığı=27.602) 107

SİMGELER VE KISALTMALAR

- ΔG° : Biyosorpsiyon prosesi için serbest Gibb's enerji değişimi (kJ/mol)
- ΔH° : Biyosorpsiyon prosesi için Entalpi değişimi (kJ/mol)
- CYY : Cevap Yüzey Yöntemi (Response Surface Methodology)
- C_{ad} : Herhangi bir zamanda biyosorplanan çözünen derişimi (mg/L)
- $C_{ad,d}$: Denge anında biyosorplanan çözünen derişimi (mg/L)
- C_d : Denge de çözeltide biyosorplanmadan kalan çözünen derişimi (mg/L)
- C_t : Herhangi bir zamanda çözeltide biyosorplanmadan kalan çözünen derişimi (mg/L)
- C_o : Başlangıçtaki çözünen derişimi (mg/L)
- I : Kayma değerleri
- k : Hız sabiti
- K_a : Langmuir Eşitliği' nde biyosorplananın biyosorbente ilgisini gösteren bir sabit (L/mg)
- K_c : Biyosorpsiyon denge sabiti ($C_{ad,d} / C_d$)
- K_f : Freundlich Eşitliği' ndeki biyosorpsiyon kapasitesini gösteren bir sabit (mg / g alg) (mg /L)^{-1/n_f}
- K_i : Tanecik içi (Weber-Morris) difüzyon modeli sabiti (mg/g.min^{1/2})
- KT : Kareler toplamı
- n : Biyosorpsiyon mertebesi
- n_f : Freundlich Eşitliği' ndeki biyosorpsiyon şiddetini gösteren bir sabit
- OK : Ortalamaların karesi
- q_0 : Başlangıçta birim alg kütlesinde biyosorplanan madde miktarı (mg /g alg)
- q_d : Denge de birim alg kütlesinde biyosorplanan madde miktarı (mg /g alg)
- $q_{den,den}$: Deneysel olarak hesaplanan, dengede birim alg kütlesinde adsorblanan madde miktarı (mg / g alg)
- q_t : t anında birim alg kütlesinde biyosorplanan madde miktarı (mg /g alg)
- Q° : Langmuir Eşitliği' ndeki yüzeyde tek bir tabaka oluşturmak için algin birim kütlesinde adsorblanan madde miktarı (mg / g alg)
- R : Evrensel gaz sabiti (8,314 j/mol K)

- R^2 : Regrasyon katsayısı
 SD : Serbestlik derecesi
 t : Zaman (dak)
 T : Çözelti sıcaklığı ($^{\circ}C$, K)
 X_0 : Biyosorbent derişimi (g/L)
 ΔS° : Biyosorpsiyon prosesi için Entropi değişimi
 β_L : Sınır tabaka (Boundary Layer) difüzyon modeli sabiti (cm/dak)
 η_i : Modifiye Langmuir izoterm modelinde i bileşeni için düzeltme katsayısı
 x_i, y_i, z_i : Genişletilmiş Freundlich izoterm modelinde i bileşeni için parametreler

1. GİRİŞ

Dünyada giderek artan nüfusla birlikte gelişen teknoloji ve hızlı sanayileşme, çok büyük ve çözülmesi giderek zorlaşan bir problemi, çevre kirliliğini de beraberinde getirmiştir. Bugün bu kirlilik doğanın dengesini bozar duruma gelmiş ve insan yaşamını tehdit eden boyutlara ulaşmıştır. Su, hava ve toprakta çevre kirliliği biyolojik ve kimyasal etkenler tarafından oluşturulur. Yeryüzünün büyük bir bölümünü oluşturan su ortamı, kullanılmış sular ve diğer atıklar için alıcı ortam olduğundan ekosistem içinde hava topraktan daha fazla kirliliğe uğrarlar. Atık sular yeraltı suları, akarsu, göl ve denizlerde oluşan çevre kirliliğinin en önemli kaynağıdır. Atık sularda kirlenmeyi oluşturan ve buna bağlı olarak çevre kirliliğine neden olan etmenler; organik maddeler, endüstriyel atıklar, petrol türevleri, yapay tarımsal gübreler, deterjanlar, radyoaktif maddeler, pestisitler, inorganik tuzlar, yapay organik kimyasal maddeler ve atık ısı olarak sınıflandırılabilir.

Ağır metaller bu sınıflandırmaya göre endüstriyel atıklar ve bazı pestisitler içinde yer alıp; ekolojik dengeyi tehdit eder düzeylere ulaşabilmektedir. Bazı metallerin belirli çevresel şartlar altında biriktirilebilir olması, yüksek derecede toksik olmaları ve bütün sucul sistemlerde kararlı olarak bulunmalarından dolayı, önemli bir grubu oluşturmaktadır. Sentetik boyarmaddeler ise daha çok tekstil, kağıt, gıda, kozmetik ve ilaç endüstrilerinin atık sularında bulunan organik kimyasal kirleticilerdir. Bu endüstriler proses yardımcıları ve ürünlerin çeşitliliğinden dolayı geleneksel arıtma tesisleriyle yeteri kadar arıtılamayan, aşırı karmaşık kimyasal yapı ve çeşitlilikte atık su açığa çıkarmaktadır.

Ağır metal ve boyarmadde kirliliği yalnızca su kaynakları ile sınırlı kalmayıp besin zincirine girerek gıda kirlenmesine de neden olmaktadır. Bu kirleticileri içeren atık suların kullanım amacına göre, su standartlarına uygunluğunun kontrol edilmesi ve kirleticili içeriğinin istenilen seviyeye düşürülmesi gerekmektedir. Bunun için suların çeşitli kullanımlar sonucunda atık su haline dönüşerek yitirdikleri kimyasal, fiziksel ve bakteriyolojik özelliklerinin bir kısmını veya tamamını geri kazandırabilmek ve/veya boşaldıkları alıcı ortamın doğal, fiziksel, kimyasal,

bakteriyolojik ve ekolojik özelliklerini değiştirmeyecek hale getirebilmek için fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma işlemlerinin biri veya birkaçı bir arada uygulanır.

Ağır metallerin ve boyarmaddelerin aktif karbon kullanılarak adsorpsiyon ile giderimi bilinen en etkin yöntemdir. Fakat aktif karbonun pahalı ve rejenasyonun zor olması endüstriyel atık su arıtımında kullanımını zorlaştırmaktadır. Aktif karbona alternatif adsorbentlerle ağır metal iyonlarının ve boyarmaddelerin giderimi ile ilgili çok sayıda araştırma yapılmaktadır. Aktif karbon adsorpsiyonuna alternatif olabilecek ucuz ve verimli yöntemlerden biri de çeşitli tür mikroorganizmalarla biyosorpsiyondur. Son yıllarda atık sulardan, çeşitli endüstri atıkları, ölü bakteriler, mayalar, mantarlar ve algler ile boyarmadde ve metal iyonları giderimi üzerine yapılan biyosorpsiyon çalışmalarında yüksek verimler elde edilmiştir. Bunlardan algler özellikle deniz ortamı algleri dünyanın birçok yerinde oldukça bol miktarda bulunurlar. Deniz alglerinin hücre duvarlarının lifimsi bir iskelet ve boş bir matriksten oluşması deniz alglerine olağanüstü biyosorbent özelliği kazandırmaktadır. Literatürde algler ile ağır metal ve boyarmadde biyosorpsiyonu çalışmaları genellikle tek tür üzerinedir. İki veya daha fazla bileşen ortamdaki biyosorpsiyon ile ilgili sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır.

Bu çalışmada; endüstriyel atık sularda bulunan Reactive Blue 4 (Procion MX-R) boyarmaddesi ve bakır(II) iyonlarının tekli ve ikili karışımlarının Mersin Davultepe sahilinde kendi doğal ortamında üreyen yeşil alglerden *Ulva rigida*'ya biyosorpsiyonu kesikli çalışan bir sistemde araştırılmıştır. Reactive Blue 4 ve bakır(II) iyonlarının tekli ve ikili karışımlarının *Ulva rigida*'ya biyosorpsiyonuna başlangıç pH'sı, başlangıç çözünen derişimi, biyosorbent derişimi ve sıcaklığın etkisi araştırılmış, optimum ortam şartları ve her bir çalışmaya ait denge, kinetik ve termodinamik parametreler belirlenmiştir. Belirlenen optimum şartlarda iki kademeli kesikli kaptaki biyosorpsiyon çalışması yapılmış ve sonuçları sunulmuştur. Ayrıca kesikli sistemde RB4, Cu(II) ve [RB4+Cu(II)] ikili karışımlarının *U. rigida*'ya biyosorpsiyonunda elde edilen veriler, cevap yüzey yöntemi (response surface methodology, RSM) ile değerlendirilerek optimize edilmiştir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI

2.1. ATIK SULAR

2.1.1. Tanım

Su Kirliliği Kontrolü Yönetmenliğinde, Su kirliliği; su kaynağının kimyasal, fiziksel, bakteriyolojik, radyoaktif ve ekolojik özelliklerinin olumsuz yönde değişmesi şeklinde gözlenen ve doğrudan veya dolaylı yollarla biyolojik kaynaklarda, insan sağlığında, balıkçılıkta, su kalitesinde ve suyun diğer amaçlarla kullanılmasında engelleyici bozunmalar yaratacak madde veya enerji atıklarının boşaltılması şeklinde tanımlanmıştır [1].

Atık su ise, evsel, endüstriyel, tarımsal ve diğer kullanımlar sonucunda kirlenmiş veya özellikleri kısmen veya tamamen değişmiş sular ile maden ocakları ve cevher hazırlama tesislerinden kaynaklanan sular ve yapılaşmış kaplamalı ve kaplamasız şehir bölgelerinden cadde, otopark ve benzeri alanlarda yağışlarda yüzey veya yüzey altı akışa dönüşmesi sonucunda oluşan sular olarak ifade edilmiştir [1].

Atık sular, fiziksel, kimyasal ve biyolojik olmak üzere üç tür kirlilik gösterirler. Suyun fiziksel özelliklerinin değişmesi (renk, koku, tat, bulanıklık, sıcaklık, pH v.s) fiziksel kirliliğe neden olur. Sıcaklık ve pH, nehirler ve göllerdeki bitkisel ve biyolojik hayatı etkileyen önemli parametrelerdendir. Yüksek sıcaklıkta çevreye bırakılan atık su, karıştığı nehir suyunun sıcaklığını doğal olarak arttıracaktır. Oksijenin yüksek sıcaklıkta, sudaki çözünürlüğü azalacağından, nehir suyundaki biyolojik oksijen, biyolojik hayat için yetersiz kalacaktır. Zamanla suda birikime sebep olan kurşun, civa, nikel, bakır gibi ağır metaller, biyolojik yolla parçalanabilen organik maddeler ve inorganik atıklar atık suda kimyasal kirlilik unsurlarıdır. Kimyasal kirlilik, genellikle sanayi atıklarının arıtımsız olarak sulara verilmesi sonucunda oluşur. Bazı endüstriyel atık sulardaki bazı kirleticiler, alıcı su ortamında birikme, canlıların dokularında yoğunlaşma ve belli sınırlar üstünde canlılar üzerinde doğrudan toksik etki özelliklerine sahiptirler. Ayrıca endüstriyel atık suların sebep olduğu kirlenmelerde ekolojik denge bozulmasına daha çok

rastlanmakta ve bu bozunma çoğunlukla geri dönüşü olmayan bir nitelik taşımaktadır.

Atık sulardaki kirleticilerin çeşitleri ve derişimleri su kaynağına bağlıdır. Endüstriyel ve evsel atık sular olmak üzere iki tür atıksu kaynağı vardır [2]. Yüzeysel suların kullanılmış sular ve diğer atıklar için bir alıcı ve uzaklaştırıcı ortam olarak kullanılması ile doğal dengelere getirebilecekleri kirlilik türleri, bakteriler, virüsler ve diğer hastalık yapıcı canlıların sebep olduğu hijyenik kirlenme, boyarmaddelerin de içinde bulunduğu endüstri atıkları, organik maddelerden kaynaklanan kirlenme, yağlar, petrol ve türevlerinden kaynaklanan kirlenme, radyoaktif kirlilik, zirai kimya endüstrileri ve atık ısıdan kaynaklanan kirlenme olarak sınıflandırılabilir[2,3].

Su kaynakları ile sınırlı kalmayıp besin zincirine girerek gıda kirlenmesine de neden olan bu kirleticileri içeren atık suların kullanım amacına göre, su standartlarına uygunluğunun kontrol edilmesi ve kirletici içeriğinin istenilen seviyeye düşürülmesi gerekmektedir. Bunun için suların çeşitli kullanımlar sonucunda atık su haline dönüşerek yitirdikleri kimyasal, fiziksel ve bakteriyolojik özelliklerinin bir kısmını veya tamamını geri kazandırabilmek ve/veya boşaldıkları alıcı ortamın doğal, fiziksel, kimyasal, bakteriyolojik ve ekolojik özelliklerini değiştirmeyecek hale getirebilmek için fiziksel (mekanik), kimyasal ve biyolojik arıtma işlemlerinin biri veya birkaçı bir arada uygulanır[2, 3].

Fiziksel yöntemler: Genel olarak fiziksel işlemler sayıca fazladır. Atık suyun içerdiği askıda kolloidal partikülleri ve diğer iri maddeleri sudan ayırarak, ileriki proseslere arıtılmak üzere hazırlayan yöntemlerdir. Bu yöntemler çöktürme (sedimentasyon), yüzdürme (flotasyon), nötralleştirme, eleme, öğütme gibi fiziksel işlemleri içerir.

Biyolojik yöntemler: Biyolojik arıtım, atık su içindeki çözülmüş ya da asılı organik maddelerin mikroorganizmalarla parçalanarak kararlı inorganik bileşiklere dönüştürülmesi ve çökebilen mikroorganizmaların oluşturulmasıdır. Organik kirleticilerin parçalanarak zararsız maddelere dönüştürülmesi genellikle inaktif (ölü)

mikroorganizmalar tarafından gerçekleştirilmektedir. Biyosorpsiyon bu amaçla kullanılan en önemli yöntemdir.

Kimyasal yöntemler: Kimyasal arıtım atık sudaki bileşiklerin kimyasal yapısını değiştirerek onları arıtmaya yarar. Bu yöntemde mekanik arıtmada çöktürülmesi ve giderilmesi mümkün olmayan maddelerin çeşitli kimyasal maddelerle çökmeleri sağlanır. Kimyasal çöktürme, klorlama, adsorpsiyon ve ozonlama başlıca kullanılan kimyasal yöntemlerdir [4, 5].

Aktif karbon adsorpsiyonu, iyon değişimi, çözücü ekstraksiyonu, ters ozmoz, elektrodializ, kimyasal indirgeme ve yükseltgeme gibi fizikokimyasal yöntemler suların daha ileri düzeyde arıtılması amacıyla kullanılan diğer yöntemlerdir[5].

2.1.2. Boyarmadde ve Ağır Metal Kirliliği İçeren Atık Sular

2.1.2.1 Boyarmadde kirliliği içeren atık sular ve arıtım yöntemleri

Sentetik boya içeren atık sular tekstil, kağıt, gıda, kozmetik ve ilaç endüstrilerinden kaynaklanmaktadır[2,6,7,8,9]. Tekstil endüstrisi, diğer endüstriyel sektörlere nazaran deşarj hacmi ve çıkış suyu kompozisyonları göz önüne alındığında çevreyi en çok kirleten endüstri olarak nitelendirilmektedir. Bu prosesler doğal fiberlerin boya, boyaların proses yardımcıları ve ürünlerin çeşitliliğinden dolayı geleneksel arıtma tesisleriyle yeteri kadar arıtılamayan, aşırı karmaşık kimyasal yapı ve çeşitlilikte atık su açığa çıkarmaktadır. Ayrıca tekstil atık suyunun kimyasal kompozisyonu tüketici eğilimlerine göre hızla değişim göstermektedir[9,10,11].

Farklı kimyasal yapıda olan boyarmaddeler, genel olarak kromofor ve fonksiyon grubu olmak üzere iki bileşikten oluşmaktadır. Kromofor boyanın rengi için önemli bir bileşiktir. Bir ya da birden çok bağ içermektedir. Bu bağlar değişkendir ve ışığı absorplayarak boyanın parlak ve renkli görünümünü sağlamaktadırlar. Boyalarda en yaygın kullanılan kromofor grubu azo grubudur. Diğer önemli gruplar ise indigo ve sülfür içermektedir. Fonksiyonel grup, boyanın

pamuk ya da yün ipliğine bağlanmasını sağlamaktadır. Farklı tip tekstil materyallerinin boyanması için farklı tip fonksiyonel gruplar kullanılmaktadır. Dünyada yılda bir milyon ton boya üretilmektedir. Azo boyalar, dünyada % 60-70 gibi bir kullanım oranına sahiptir ve pamuklu kumaş boyamada kullanılmaktadır. Bu boyalar genelde N=N şeklinde karakterize edilmektedir [4,6,8]. İndigo boyalar da pamuklu kumaşları işleyen tekstil endüstrisinin önemli bir kısmını teşkil etmektedir. İndigonun en önemli uygulaması, kot kumaşların ve diğer mavi ve pamuklu giysilerin boyanmasıdır. İndigo boyalar suda çözünmediği için karmaşık bir uygulama prosesine sahiptir. Günümüzde bu boyanın kullanımı, boyanın indirgenerek suda çözünebilir (leuco indigo) hale dönüştürülmesi ile yapılmaktadır. Modern tekstil boyama proseslerinde, indigo boyaların indirgenmesi sodyum ditiyonit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) gibi güçlü indirgenler ile yapılmaktadır. Bu durum boyama banyoları çıkış suyu yıkama sularında ciddi kirlenme problemlerine neden olmaktadır. İndirgeyici maddeler geri dönüştürülemeyen türlere yükseltgenmekte; sülfite, sülfat, tiyosülfat ve toksik sülfite gibi maddeler boyama ünitelerinden gelen atık suyu kirletmektedir. Ayrıca yükseltgenme reaksiyonlarına hassas boyama banyolarının kararlı hale getirilmesi için kullanılan indirgeyici maddelerin gereğinden fazla kullanılması sonucunda atık sularda, aerobik arıtım sürecini olumsuz etkileyecek düzeyde ditiyonit bulunabilmektedir [9,11,12].

Ticari başarı için renklendirme anahtar faktördür. Bunun yanında mamul üzerindeki rengin yıkama, ışık, kuru temizleme ter v.b. dış faktörlere dayanımının, yani haslıklarının, yüksek olması amacıyla boyarmadde yapılarında yapılan modifikasyonlar bu boyarmaddelerin geleneksel atık su arıtım sistemlerine karşı da dayanım göstermelerine neden olmuştur. Boyarmaddelerin yapıları arıtım işlemlerine karşı davranışı belirlediği gibi boyarmaddelerin liflere bağlanma yetenekleri, dolayısıyla atık suda kalan boyarmadde miktarları da farklılık göstermektedir. Tekstil boyamacılığında kullanılan farklı boyarmaddelerin uygulama alanları ve fikse oranları Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Boyarmadde karakteristikleri ve özellikleri [11].

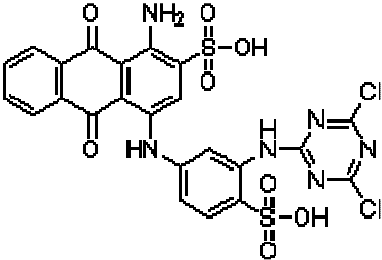
| Boyarmadde | Karakteristik | lif | Fikse oranı % | Tipik kirleticiler |
|------------|--|--|------------------|---|
| Asidik | Suda çözünebilir anyonik bileşikler | Poliamid,yün | 80-93 | Renk, organik asitler |
| Bazik | Suda çözülebilir parlak renkli | Akrilik bazı polyesterler | 97-98 | renk |
| Direkt | Suda çözülebilir anyonik bileşikler | Selüloz rayon | 70-95 | Renk, katyonik fiksator, yüzeyaktif madde, köpük kırıcı, egalizatör |
| Dispers | Suda çözünmez | Poliester asetat diğer sentetikler | 80-92 | Renk, organik asitler, keriyer, egalizatör, köpük kırıcı, dispergatör |
| Reaktif | Suda çözülebilir anyonik bileşikler | Selüloz ve türevleri,yün | 60-90 | Renk, tuz, alkali, köpük kırıcı ve yüzeyaktif maddeler |
| Kükürt | Kükürt içeren organik bileşikler | Selüloz ve türevleri | 60-70 | Renk, alkali, oksidatif ve redüktif maddeler |
| küpe | Suda çözünmez, kompleks yapılar | Selüloz ve türevleri | 80-95 | Renk, alkali, oksidatif ve redüktif maddeler |

Boyalar yalnızca estetik problemlere değil, biyolojik girişimlere, ışığa, sıcaklığa ve oksidasyona direnç gösterirler. Renkleri, biyolojik olarak parçalanmamaları ve canlılar üzerinde potansiyel toksisite oluşturmaları nedeni ile atık su arıtımında problem yaratmaktadır [7,10,11]. Tekstil endüstrisinde Türkiye’de mevcut arıtma prosesleri istenen renk ve KOİ giderimini sağlayamamakta ve alıcı ortama deşarj limitleri aşılmaktadır. Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği’nde renk standardı olmadığından boyar maddeleri içeren arıtma tesisi çıkış suları alıcı ortam kalite görüntüsünü estetik açıdan bozmaktadır. Doğal su kütlelerinde rengin varlığı nedeni ile estetik bozunma meydana gelmekte ve çözülmüş oksijen geçirirliğı engellemektedir. Su kültüründe çözülmüş oksijenin azalması su ortamında hayatı ciddi şekilde etkilemektedir.

Tekstil endüstrisi atıksularının arıtımında kullanılan başlıca prosesler Fenton prosesi, adsorpsiyon, iyon değışimi, membran prosesler, kimyasal oksidasyon, kimyasal çöktürme yöntemleri olarak sıralanabilir [6, 9,11,13].

Reaktif boyarmaddeler ve özellikleri: Reaktif boyalar selüloz ile kimyasal bir bağ oluşturan ve suda çözülebilen boyalardır. Reaktif boyamanın avantajı, temiz ve parlak renk tonları ile iyi ışık ve yıkama mukavemeti sağlamasıdır [6]. Dolayısıyla bu boyalar yüksek haslıklara sahiptirler. Boya banyolarında sıvı içerisinde yaklaşık 1000 mg/L civarında boya konsantrasyonunda bulunurlar [11]. Reaktif boyaların hidrolizi kolaydır, fakat kumaşta tutunamayan miktarları oldukça fazladır [6]. Başlangıçtaki boya miktarının % 40’ı kumaşa fikse edilmeden kalmakta ve atık suya geçmektedir [11]. Çizelge 2.2’ de bu çalışmada kullanılan ticari adı Procion Blue MX-R olan Reactive Blue 4 (RB4) boyarmaddesinin bazı önemli özellikleri verilmiştir.

Çizelge2.2. Reactive Blue 4 boyarmaddesinin özellikleri

| | |
|------------------------------|---|
| Boyarmadde | Reactive Blue 4 (Fluka) |
| Molekül yapısı |  |
| Molekülün benzer ismi | 1-Amino-4-[3-(4,6-dichlorotriazin-2-ylamino)-4-sulfophenylamino]anthraquinone-2-sulfonic acid (Procion Blue MX-R) |
| Molekül Formülü | C ₂₃ H ₁₄ Cl ₂ N ₆ O ₈ S ₂ |
| Molekül Ağırlığı | 637.43 |
| CAS No. | 13324-20-4 |
| Beilstein Kayıt No. | 602258 |
| EG/EC No. | 2363639 |
| MDL No. | MFCD00001218 |

2.1.2.2. Ağır metal kirliliği içeren atık sular ve arıtım yöntemleri

Metallerin sucul ortamlara girişleri, doğal ya da insan kaynaklı olabilmektedir. Bu girişler, kayaların aşınması, topraktan süzülme, volkanik aktiviteler, madencilik çalışmaları, maden cevherinin ayrıştırılması, fosil yakıtların kullanımı, tekne ve gemi aktiviteleri, kentsel ve endüstriyel atıkların deşarjı ile olmaktadır [16,17,18]. Ayrıca bunlara orman yangınları ve rüzgar esintileri ile gelen tozlar da ilave olmaktadır. Bunun dışında yağmurlar, atmosferden okyanuslara kadmiyum, bakır, çinko ve özellikle kurşunun önemli miktarlarını taşımaktadır. Atmosferdeki bu metaller fosil yakıtların yanmasından ve uçucu organo-metal bileşiklerinden kaynaklanır. Sucul ortamlara en önemli metal girdileri ise endüstriyel deşarjlarla olmaktadır [17].

Ağır metaller endüstrinin birçok dalında yaygın olarak kullanılmakta ve atık olarak doğaya karışabilmektedir. Metal kirliliği içeren atıksuları; başlıca maden işletmeleri (kurşun, çinko, demir, bakır, gümüş, krom, altın ve uranyum eldesine yönelik süreçler sonucunda), metal endüstrileri (demir- çelik, bakır çinko, krom vb)

ve diğ er metal kaplama, kurş un batarya, seramik, matbaacılık, fotoğrafç ılık, tekstil, elektrik - elektronik, kimya, boya ve otomotiv endü strileri oluşt urmaktadır [2,14,16, 18,19,20,21,23,24].

Organizmalar üzerindeki etkilerine bağı lı olarak metaller, kritik olmayan, toksik ve çok toksik olarak sınıflandırılır (Çizelge 2. 3). Bununla birlikte çok toksik sınıfta yer alan mangan, bakır ve ç inko gibi elementler mikro besin elementlerinden olup; çoğ unlukla iz elementler olarak gösterilirler.

Çizelge 2.3. Metallerin toksitilerine göre sınıflandırılması

| Kritik olmayan | Toksik | Çok Toksik |
|---|---|---|
| Na, C, K, P, Li Mg, Fe, Rb, Ca, S, Sr, H, Cl, Al, O, Br, Si | Ti, Ga, Hf, La, Zr, Os, W, Rh, Nb, Ir, Ta, Ru, Re, Ba | Be, As, Co, Se, Hg, Ni, Te, Tl, Cu, Pd, Pb, Zn, Ag, Sb, Sn, Cd, Bi |

Ağır metallerin sulu ortamlardan giderilmesinde kullanılan geleneksel yöntemler; kimyasal ç öktürme, iyon değı ş imi, aktif karbon ile adsorpsiyon, ters osmoz, filtrasyon ve membran teknolojileri şeklinde sıralanabilir [2,14,15,16, 18, 20, 23]. Bu klasik metotlar ile ortamda bulunan metaller tam olarak giderilemeyebilir. Bunun dışında bu tekniklerin; pahalı ekipman ve takip sistemleri gerektirmesi, fazla kimyasal ve enerji ihtiyacının olması, toksik ç amur ve diğ er atık ürünler oluşt urması gibi dezavantajları vardır. Bu karakterdeki atıksulann arıtımında başarıyla kullanılabilen fiziksel- kimyasal yöntemler (ç ökeltme, aktif karbon adsorbsiyonu, ters ozmoz, iyon değı ş imi vb) bulunmakla birlikte gerek arıtım süreçlerinin zorluklar iç ermesi, karmaş ık oluşt u, gerekse ekonomik açıdan pahalı ve arıtım verimliliğ inin düşük olması nedeniyle endü striyel uygulamalarda arzu edilmemektedir [2,18,19].

Bakır(II) iyonunun özellikleri: Dünya'nın hemen hemen tüm bölgelerinde bulunması nedeniyle geniş ölçüde üretiminin yapılabilmesi, elektriğ i gümüş ten sonra diğ er bütün metaller iç inde en iyi iletken metal olması ve endü striyel önemi yüksek, pirinç, bronz gibi alaş ımlar yapması bakırı diğ er metallere göre daha üstün kılmaktadır[2,20,21]. Bakır, üstün fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı endü stride yaygın olarak kullanılmaktadır. Elektrik ve elektronik sanayi, inş aat

sanayi, ulaşım sanayi, endüstriyel ekipman, kimya sanayi kuyumculuk, boya sanayi bakırın başlıca kullanıldığı sektörlerdir. Çizelge 2.4’ de bakır(II) iyonlarının fiziksel ve kimyasal özellikleri sunulmuştur[20].

Çizelge.2.4. Bakır(II) iyonunun özellikleri

| | |
|---------------------------------------|--|
| Adı, Kimyasal simge, Atom numarası | Bakır, Cu, 29 |
| Element serisi | Geçiş metalleri |
| Grup, periyot, blok | 11, 4, d |
| Görünüş | Metalik kahverengi  |
| Atom ağırlığı | 63,546 g/mol |
| Elektron dizilimi | Ar 3d ¹⁰ 4s ¹ |
| Enerji seviyesi başına Elektronlar | 2, 8, 18, 1 |
| Maddenin hali | katı |
| Yoğunluk | 8,96 g/cm ³ |
| Sıvı haldeki yoğunluğu | 8,02 g/cm ³ |
| Ergime noktası | 1357,77 °K 1084,62 °C |
| Kaynama noktası | 2835 °K 2562 °C 4643 °F |
| Ergime ısısı | 13,26 kJ/mol |
| Buharlaştırma ısısı | 300,4 kJ/mol |
| Isı kapasitesi | 24,440 (25 °C) J/(mol·K) |
| Kristal yapısı | Kübik |
| Yükseltgenme seviyeleri | (2+), (1+) |
| Elektronegatifliği | 1,90 Pauling ölçeği |
| İyonlaşma enerjisi | 745,5 kJ/mol |
| Atom yarıçapı | 135 pm |
| Kovalent yarıçapı | 138 pm |
| Van der Waals yarıçapı | 140 pm |
| Elektrik direnci | 16,78 nΩ·m (20°C'de) |
| Isıl iletkenlik | 401 W/(m·K) |
| Isıl genişleme | 16,5 μm/(m·K) (25°C'de) |

Denizel alanlarda sucul birincil üreticiler için önemli besin elementlerinden olmasına rağmen, Hg'dan sonra ikinci derecede toksik metaldir[18,19]. Dünya Sağlık Örgütü (World Health Organization, WHO) içme sularında bakır derişiminin 1.5 mg/L'den düşük olmasını önermişlerdir [19]. Bakır madenleri, bakır ve pirinç kaplama sanayi, bakır - amonyum reyon fabrikaları, kağıt, petrol ve boya endüstri atık suları, bakır(II) kirliliği içeren önemli kaynaklardandır [18, 20, 23, 24].

2.2. ADSORPSİYON

Adsorpsiyon akışkan fazdaki atom, iyon veya moleküllerin bir katı yüzeyine transferine dayanan ve genellikle faz yüzeylerinde oluşan bir ayırma işlemidir [5, 9]. Tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon, katıya adsorplayıcı (adsorbent), katı yüzeyinde tutunan maddeye ise adsorplanan adı verilir.

Adsorpsiyon, katı yüzeyi ile çözücüde çözünmüş gaz veya çözünen maddenin teması ile gerçekleşir. Herhangi bir katı örgüsü içindeki iyonlar, atomlar ve moleküllerarası çekim kuvvetleri etrafındaki diğer kuvvetler tarafından sarıldıkları için dengelenmiştir. Fakat katı yüzeyindeki bir molekül dengelenmemiş bir kuvvetin etkisindedir. Katı yüzeyindeki atomların dengelenmemiş kuvvetleri tarafından çözültide çözünmüş maddeler katı yüzeyine doğru çekilerek bu kuvvetleri dengelemiş olur. Böylece çözültide çözünmüş maddenin katı yüzeyine adsorpsiyonu gerçekleşir [5].

Yani katı maddenin yüzey gerilimi çözünen moleküllerinin adsorpsiyonu ile küçültülmüş olur. Sonuçta bu olay sistemin yüzey enerjisini azaltır. Çözünmüş maddenin katı yüzeye tutunabilmesi için:

- i. çözünmüş maddenin çözültiden alınması,
- ii. çözücünün katı yüzeyden uzaklaşması,
- iii. çözünmüş maddenin yüzeye bağlanması gerekir. Bu bağlanmada yüzeye tutunan maddeye adsorplanan, yüzeyine çeken maddeye adsorplayan denir.

Plastikler de dahil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olsun ya da olmasın tüm katılar az veya çok adsorplama gücüne sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katılar kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleri yapay katılar ise aktif kömür, moleküler elekler (yapay zeolitler), silikajeller, metal oksitleri katalizörler ve bazı özel seramikler şeklinde sıralanabilir [11].

2.2.1. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyonu etkileyen başlıca faktörler ortam sıcaklığı ve pH'sı, adsorbent ve adsorplananın başlangıç derişimi, karıştırma hızı, adsorplanan ve adsorbentin özellikleridir [5, 7, 9, 12, 17, 13, 20, 22, 26, 61, 64].

a) Ortam sıcaklığının etkisi: Enerjiye bağlı adsorpsiyon mekanizmalarında sıcaklığın etkisi daha önemli olmakla beraber adsorpsiyon işlemi genellikle ekzotermiktir; yani azalan sıcaklık ile adsorpsiyon büyüklüğü artar [5, 6, 17, 30, 31]. Sıcaklık değişimi ile adsorpsiyon ile giderimde değişim göstermeyen çalışmalar olduğu gibi, sıcaklık artışı ile adsorpsiyonun arttığı endotermik çalışmalar da bulunmaktadır. Bu çalışmalarda da sıcaklığın aşırı derece artması ile adsorbentin hücre yüzeyi zarar göreceğinden adsorpsiyon düşmektedir [17].

b) pH'nın Etkisi: Ortam pH'ı adsorpsiyonu etkileyen en önemli çevresel etmenlerdendir. Bunun birkaç nedeni olabilir. Hidronyum ve hidroksil iyonları kuvvetle adsorplandıklarından diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH'ından etkilenir. Ayrıca asidik veya bazik bileşiklerin iyonizasyon derecesi de adsorpsiyonu etkiler. Mikroorganizmalar tarafından boyarmadde adsorpsiyonunun genelde asidik pH değerlerinde gerçekleştiği gözlenmiştir. Buna neden olarak artan hidronyum iyonu derişimi ile mikroorganizma yüzeyi üzerindeki negatif yüklerin nötralizasyonu gösterilebilir. Diğer taraftan mikroorganizma hücre duvarındaki proteinlerin izoelektrik pH'ları da ortamın pH değişimiyle yakından ilgilidir.

c) Adsorplayıcının özellikleri: Adsorpsiyon yüzeyde gerçekleşen bir işlem olduğundan, adsorpsiyon büyüklüğü spesifik yüzey alanı ile orantılıdır.

Adsorplayıcının partikül boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyonu artırır.

d) Adsorplanan madde ve çözücü özellikleri: Çözünen maddenin çözünürlüğü, adsorpsiyon dengesi için kontrol edici bir faktördür. Genel olarak, çözünen maddenin adsorpsiyon hızı ile, sıvı fazdaki çözünürlüğü arasında ters bir ilişki vardır. Çözünürlük arttıkça çözücü-çözünen bağı kuvvetlenir, adsorpsiyon derecesi azalır.

e) Polarite: Kutuplaşmanın genel prensibinden dolayı, polar bir çözünen polar bir adsorbent tarafından, polar olmayan bir çözücünden daha çok adsorplanacaktır[5,11].

2.2.2. Adsorpsiyon Türleri

Adsorplanacak maddenin çözücünden katı yüzeye adsorpsiyonu genellikle katı yüzeye olan yüksek afinitesinden ileri gelir. Afinitite fiziksel, kimyasal ve iyonik kuvvetlere bağlıdır. Bu nedenle, çözünmüş parçacıklar ile adsorplayan yüzey arasındaki çekim kuvvetlerinin türüne bağlı olarak üç tip adsorpsiyon tanımlanmaktadır [5,11].

a) Fiziksel adsorpsiyon : Van der Waals adsorpsiyonu olarak da bilinen fiziksel adsorpsiyonda yüzeye tutunmayı sağlayan, zayıf Van der Waals kuvvetleridir. Bu adsorpsiyon türü, katı yüzey ile adsorplanan madde molekülleri arasındaki çekim kuvvetlerinin etkisiyle gerçekleşir. Adsorbent katının kristal örgüsü içine girmez ve çözünmez fakat yüzeyi tamamen kaplar. Düşük sıcaklık aralığında oluşabildiği gibi çok tabakalı ve rejenerasyonu kolay bir adsorpsiyon türüdür. Adsorpsiyon sonucu, ekzotermik olarak yoğuşma enerjisinden biraz fazla ısı açığa çıkar. Aktivasyon enerjisi düşük, bağlar tersinir ve zayıftır.

b) Kimyasal adsorpsiyon: Adsorplanan madde ve katı yüzey arasında kimyasal bağ oluşumu sonucu görülen adsorpsiyon tipidir. Kimyasal adsorpsiyon, tersinmez ve tek tabakalı olup genellikle yüksek sıcaklık aralığında gerçekleşir, ayrıca rejenerasyonu da oldukça zordur. Adsorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı, reaksiyon ısısından daha büyüktür ve aktivasyon enerjisi de yüksektir.

c) İyonik adsorpsiyon: İyonik adsorpsiyon, elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisiyle, yüzeydeki yüklü bölgelere iyonik özelliklere sahip adsorbatların tutunması olarak tanımlanabilir. Burada adsorplayan ile adsorplananın iyonik güçleri ve moleküler büyüklükleri önemlidir. Fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon arasında kesin bir ayırım yapılamaz, üçü aynı anda veya ardarda görülebilir [9, 11].

2.2.3. Adsorpsiyon Dengesi ve İzotermeler

Adsorpsiyon bir denge reaksiyonudur ve adsorpsiyon dengesi kurulduktan sonra çözültideki çözünen madde miktarı değişmez. Sabit sıcaklıkta bir adsorplayıcıda adsorplanan madde miktarı, çözültü derişimine bağlıdır. Denge anında çözültide adsorplanmadan kalan çözünen derişimine (C_d) karşı birim adsorbent tarafından adsorplanan çözünen miktarı (q_d) grafiğe geçirilerek adsorpsiyon izotermeleri oluşturulabilir[2,5]. İzotermeler sayesinde etkin bir ayırma sağlanıp sağlanamadığı veya çözültüden gerekli ayırma işleminin ne kadar adsorbent kullanılarak yapılacağı önceden tahmin edilebilir. Adsorpsiyon izotermelerini tanımlamak için Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Temkin gibi bir çok matematiksel ifade geliştirilmiştir. Bunlardan en çok bilinen ve yaygın olarak kullanılan modeller Langmuir ve Freundlich İzoterm modelleridir.

2.2.3.1. Langmuir izotermi

Langmuir İzoterm modeli en basit ve en çok uygulanan modeldir ve bazı varsayımlar içermektedir. Bu varsayımlar;

- Adsorbentin tüm yüzeyi adsorpsiyon için aynı adsorpsiyon aktivitesine sahiptir. Yani yüzey homojen enerjiye sahiptir. Homojen enerjiye sahip olmayan aktif bölgeler içeren durumlarda aktif bölgelerin tümünün adsorpsiyon için aynı aktiviteye sahip olduğu veya ortalama bir aktivitesi olduğu kabul edilirse kullanılabilir.
- Adsorplanmış moleküller arasında karşılıklı etkileşim yoktur. Bu yüzden adsorplanmış madde miktarının birim yüzeye olan adsorpsiyon hızına herhangi bir etkisi yoktur.

- Tüm adsorpsiyon işlemi aynı mekanizmaya göre oluşur ve her bir adsorplanmış kompleks aynı yapıya sahiptir.
- Adsorpsiyon tek tabaka halinde oluşur. Maksimum adsorpsiyon, adsorbent yüzeyine bağlanan çözünen moleküllerinin doygun bir tabaka oluşturduğu andaki adsorpsiyondur.

Bu varsayımlara göre yapılan model Eşitlik 2.1 ile gösterilir:

$$q_d = \frac{Q^0 K_a C_d}{1 + K_a C_d} \quad (2.1)$$

Bu eşitlikte q_d , dengede birim adsorplayıcı ağırlığında adsorplanan madde miktarı (mg/g), C_d dengede çözeltilde adsorplanmadan kalan madde derişimi (mg/L), K_a adsorpsiyon entalpisi ile ilgili bir sabit, Q^0 yüzeyde tam bir tabaka oluşturmak için adsorplayıcının birim ağırlığında adsorplanan madde miktarı (mg/g) dır [30, 31]. Langmuir denkleminin iki doğrusal şekli vardır:

$$\frac{C_d}{q_d} = \frac{1}{K_a Q^0} + \frac{C_d}{Q^0} \quad (2.2)$$

$$\frac{1}{q_d} = \frac{1}{Q^0} + \frac{1}{K_a Q^0} \frac{1}{C_d} \quad (2.3)$$

Langmuir daha çok gaz moleküllerinin katı yüzeye adsorpsiyonu için geliştirilmiştir. Sulu çözeltilerde, çözücünün veya çözeltideki diğer maddelerin adsorbente adsorpsiyonundan gelecek hataları minimize etmek amacıyla modifiye Langmuir İzoterm modeli geliştirilmiştir (bknz 4.3.2).

2.2.3.2. Freundlich izotermi

Bu model Langmuir modelinde bulunan b'nin q'nun bir fonksiyonu olarak değiştiği heterojen yüzey enerjileri için özel bir durumu ifade etmektedir.

$$q_d = K_f C_d^{1/n} \quad (2.4)$$

Bu eşitlikte K_f ve n Freundlich sabitleridir. K_f biyosorpsiyon kapasitesinin bir ölçütüdür, n ise adsorpsiyon kapasitesi üzerine derişimin etkisini göstermektedir [48]. Heterojenlik faktörü olarak da bilinen Freundlich izoterminin karakteristiği olan $1/n$ terimi 1'den küçük olmalıdır. Bu izoterm heterojen sistemlerin tanımlanmasında başarıyla kullanılabilir [41, 42].

Ortalama derişim aralığında Freundlich ifadesi Langmuir'le oldukça iyi uyum içerisindedir ancak Langmuir'den farklı olarak tek tabaka sorpsiyonu için doğrusal eşitliğe (Henry yasası) dönüşmez. Freundlich izoterm modelinin doğrusal formu kayması $\ln K_f$ ve eğimi $1/n$ olan bir doğru denklemdir. Freundlich izoterm sabitleri Eşitlik 2.5'e göre $\ln C_d$ 'ye karşı $\ln q_d$ grafiğinden bulunur.

$$\ln q_d = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_d \quad (2.5)$$

İki bileşen içeren çözeltiler için geliştirilmiş genişletilmiş Freundlich izoterm modelinin kullanılması daha uygundur(bknz 4.3.2).

2.3. BİYOSORPSİYON

Biyolojik materyallerle özellikle inaktif mikroorganizmalarla sulu çözeltilerden organik (boyar maddeler vs) ve inorganik (ağır metal iyonu, radyoaktif elementler vs) kirliliklerin giderimi ve geri kazanılması **biyosorpsiyon** olarak tanımlanmaktadır [11,13,15,22,24,25,31,41,44,45].

Biyosorpsiyon çözünen maddenin mikrobiyal hücre yüzeyine difüzyonu ile başlayan aktif alım ve pasif taşım mekanizmalarını içeren doğal veya kontrolsüz bir süreçtir. Pasif alım, biyosorbent yüzeyindeki aktif merkezlere yüzey adsorpsiyonu, kompleks ve şelat oluşumu gibi mekanizmalarla gerçekleşirken, aktif alım ise, kirleticinin hücre içine alımını şeklinde olup, kovalent bağ oluşumu, yüzey çöktürme, redoks reaksiyonları, hücre zarında stoplazmaya taşım ve stoplazmadaki protein, lipit gibi yapılara bağlanma şeklinde gerçekleşir. Pasif alım genellikle hızlı ve tersinir bir şekilde gerçekleşirken, aktif taşım yavaş ve tersinmezdir [5].

Biyosorpsiyon hem teknik hem de ekonomik temelde istenilen bir yöntemdir. İlk olarak radyoaktivite daha sonra metal iyonlarının giderilmesi üzerinde yapılan biyosorpsiyon çalışmalarından sonra, son yıllarda tekstil atık sularından boya gideriminin önem kazanması ile çalışmalar bu yönde olmuştur. Bu anlamda yapılan biyosorpsiyon çalışmalarında oldukça yüksek verimlerde sonuçlar elde edilmiştir. Elde edilen yüksek verim ve biyosorpsiyonun diğer arıtım yöntemlerine nazaran çok daha düşük maliyet gerektirmesi bu yöntemi üstün kılmaktadır [6,15,19,25,33,50].

Mikroorganizmalar ile organik madde ve ağır metal üzerine bugüne kadar bir çok çalışma yapılmıştır [15,18,32,34,38,44,51,67]. Ancak bilindiği gibi endüstriyel atık sular çok sayıda ağır metal iyonunu ve organik kirleticiyi bir arada içermektedir. Çalışmaların da endüstriye uygulanabilmesi için iki veya daha çok bileşenin birlikte giderilmesi gerekmektedir. Literatürde çoklu metal iyonu karışımıyla ilgili yeterli sayıda biyosorpsiyon çalışması bulunmasına karşın, organik kirletici ve metal iyonunun birlikte bulunduğu ortamdan biyosorpsiyonla arıtımı üzerine araştırmalar oldukça az ve yenidir.

2.3.1. Biyosorpsiyonda Kullanılan Mikroorganizmalar

Doğada bol ve ucuz bulunabilen belirli türdeki biyokütlelerin varlığı, biyokütlenin endüstriyel fermantasyon prosesinde bir yan ürün olarak üretilmesi, özellikle deniz ve göllerde bol miktarda üreyerek biyolojik kirlilik unsuru oluşturan alglerin biyosorbent olarak kullanımı işlem maliyeti açısından biyosorpsiyonu son derece önemli kılmaktadır. Bu amaçla çeşitli endüstri atıkları, maya, alg, yosun,

fungus ve bakteri gibi mikroorganizmalar ile yapılan biyosorpsiyon çalışmaları literatürde mevcuttur [14,17,20,22,27,36,37,39,43,46,48,52,56,58,59,67].

2.3.1.1. Alglar

Alglar, gerek yapısal olarak gerekse de dış görünüşleri bakımından oldukça farklı görünümde dirler. Yapısal olarak ökaryotik (gelişmiş hücre tipi) ve prokaryotik (basit yapılu hücre tipi) olmak üzere iki büyük gruba ayrılırlar. Buna göre Mavi-Yeşil alglar göstermiş oldukları hücre organizasyonları bakımından prokaryot hücre özelliği taşımaktadırlar. Belirgin bir hücre çekirdeğinin olmaması ve çok basit olan kromatofor yapısındaki pigmentlerin dağılımı ve prokaryotik hücre özellikleri bakımından diğer alglardan ayrılırlar. Dış görünüşleri bakımından tek hücreli ve iplikli formlardan karışık olarak gelişmiş bireylere kadar değişik biçimlerde gözlenebilmektedirler.

Deniz, göl, akarsu bataklık gibi sularda ve bazı türleri de kara koşullarında yaşayabilen alglere dünyanın her yerinde rastlanır. Ekolojik olarak alglar, karlı alanlar, tamamen buzla kaplı alanlarda bulunabilirler. Fakat % 70'nin dağıldığı asıl yayılım alanı sulardır. Bu ortamlarda organik karbon bileşeklerinin major primer üreticisidirler. Gövde ya da benzer işlevlere sahip yapıları ile derelerin alt kısımları ve sedimenlere, toprak partiküllerine ya da kayalara tutunurlar. Yukarıda da belirtildiği gibi buzla kaplı alanlarda buldukları gibi 70 °C ya da daha yüksek sıcaklıktaki kaynak sularında da yaşayabilirler. Bazıları çok tuzlu su ortamlarında bile gelişebilirler. Göllerde ve denizlerde yüzeyden 100 m aşağıda ya da daha düşük ışık yoğunluğu ve yüksek basınç altında yaşayabilirler. Denizlerde yüzeyden 1 km aşağıda da yaşayabildikleri görülmüştür [54].

Genellikle biyosorpsiyonda kullanılan deniz alglerinin hücre duvarlarının lifimsi bir iskelet ve boş bir matriksten oluşması deniz alglerine olağanüstü biyosorbent özelliği kazandırmaktadır [53].

Algal hücre ile metal giderimi mekanizması metal iyonunun yüküne ve türüne, algal organizmaya, çözeltildeki metalin/boyanın kimyasal bileşimine ve pH, sıcaklık gibi çevresel faktörlere bağlıdır. Boyarmaddelerin algal hücrelere biyosorpsiyonu metal iyonlarının biyosorpsiyonuna benzer mekanizma ile gerçekleşmektedir.

Ökaryotlar sınıfında yer alan alglerin başlıcaları; kırmızı algler (Rhodopyhta), kahverengi algler (phaeopyhta), yeşil alglerdir (Chloropyhta).

Yeşil algler (Chlorophyta): Yeşil algler su florasının önemli bir bölümünü oluşturur. %90 kadarı tatlı sularda ve nemli topraklarda geri kalan % 10' luk bir bölümde denizlerin sığ bölgelerinde yayılış gösterirler. Yüksek bitkiler üzerinde epifit olarak yaşayanları, planktonik olanları bulunduğu gibi mantarlarla bir araya gelerek likenleri oluşturan türleri de (Chlorella) vardır [43].

Hücre çeperleri genelde iki kısım halinde olup, içteki tabaka pektin, selüloz veya selülozla karışık polisakkaritten ibaret lamelli yapıdadır. Bazı cinslerde selüloz içinde kalsiyum bulunur. Bu grupta hücre çeperi yoktur. Proloplastın dış kısmı hücreyi korur ve şeklini verir. Yedek besin maddesi glukozda türemiş olan nişastadır. Bazılarında amiloproteinler, bazılarında yağlar bulunur.

Ulvalar: Yeşil alglerden ulvalar görünüşleri nedeni ile deniz marulu olarak da bilinirler. A vitamini içerirler ve kirliliğe toleransları yüksektir. Gelişimlerinde mutlaka ışığa gereksinim gösterirler, bu yüzden genelde yüzeyin üst tarafında yayılış gösterirler. Bu grup yeşil algler genelde dünyadaki sahil kıyılarında yayılım gösterirler. *Ulva*'ların 8 türüne rastlanır. Bu türlerin genel olarak dış görünüşleri ve taşıdığı özellikler benzerdir. *Ulva reticulata*, *Ulva japonica*, *Ulva lactuca*, *Ulva pertusa*, *Ulva rigida* başlıcalarıdır [54].

***Ulva rigida*:** *Ulva rigida* genellikle kayalık yüzeyi ve akıntı havuzlarının, dalgalar ve otçul canlılar tarafından besin olarak zenginleştirilmiş bölgelerinde bulunmaktadır. Kirli veya tatlı sularda yaşayabilen *U. rigida*'ların uygun olmayan ortam şartlarına toleransları yüksektir. Tallusları ince, katmanlı, buruşuk veya tekli olabilen *U. rigida*'ların yaprak boyu 10 cm kadardır. Hücreleri, genişliği 11-17 µm, boyu 15-22 µm arasında değişen, bir bakımdan uzatılmış dörtgen biçimindedir. Parlak çimen yeşilinden koyu yeşile kadar renk tonlarında bulunabilirler. Üreme esnasında çeperleri altın rengini alabilmekle beraber ortam şartlarından dolayı renkleri değişiklik gösterebilir [54]. *Ulva rigida* için resimler Ek 1'de verilmiştir.

2.3.2. Biyosorpsiyon Mekanizması

Biyosorpsiyon ile giderim prosesi çözünenin biyosorbenti çevreleyen film tabakasından biyosorbentin dış yüzeyine kütle aktarımı ile başlar, çözünenin yüzeyden biyosorbent yüzeyindeki aktif bölgelere aktarımı ve sorpsiyonu ile tamamlanır. Biyosorpsiyon üzerinde etkin mekanizmayı araştırmak ve kütle aktarımının etkilerini belirlemek amacıyla Sınır Tabaka Difüzyon (dış kütle aktarımı) ve Weber- Morris (tanecik içi difüzyon) modelleri kullanılmaktadır.

2.3.2.1.Sınır tabaka difüzyon (Boundary-Layer) modeli

Sınır tabaka difüzyon modeli $t=0$ anında tanecik içi difüzyonunun olmadığı kabulüne dayanır. Çözeltideki çözünen derişiminin zamana bağlı değişimi sıvı-katı kütle aktarım katsayısı β_L 'ye Eşitlik 2.6 ile bağlıdır[52,53]:

$$\left[\frac{dC_t}{dt} \right] = [-\beta_L S (C - C_s)] \quad (2.6)$$

Eşitlik 2.6'da, β_L dış kütle aktarım katsayısını (cm/dk), C_t herhangi bir t anında çözünen derişimini (mg/L), C_s tanecik yüzeyindeki sıvı faz çözünen derişimini (mg/L), C_0 başlangıç çözünen derişimini (mg/L) ve S kütle aktarımı spesifik yüzey alanını ifade etmektedir.

$t=0$ anında, $C=C_0$ ve $C_s=0$ kabulleri yapıldığında Eşitlik 2.6, Eşitlik 2.7 şeklinde düzenlenebilir.

$$\left[\frac{d \left(\frac{C_t}{C_0} \right)}{dt} \right]_{t \rightarrow 0} = [-\beta_L S] \quad (2.7)$$

Eşitlik 2.7' ye göre C_t/C_0 'ın zamanla değişimini gösteren eğriye, $t = 0$ ' da çizilen teğetin eğiminden $-\beta_L * S'$ hesaplanabilir.

2.3.2.2. Tanecik içi difüzyon (Weber-Morris) Modeli

Karıştırma hızının denge üzerindeki etkisi önemsiz olduğu durumlarda veya çok iyi karıştırılan kesikli sistemlerde, proses için dış kütle aktarımının önemi oldukça azalır. Böyle durumlar için geliştirilmiş tanecik içi difüzyon (Weber-Morris) modelinde, tanecik içi difüzyonun hız belirleyici basamak olduğu kabul edilmektedir. Bu model Eşitlik 2.8 ile gösterilmektedir [30].

$$q_t = [K_i * t^{1/2}] \quad (2.8)$$

Eşitlik 2.8' de, q_t (mg/g), herhangi bir t anında biyosorplanan madde miktarı, K_i ise tanecik içi difüzyon modeli hız sabitidir (mg/g.dak^{1/2}).

Tanecik içi difüzyon yatışkın olmayan bir prosestir ve K_i 'nin değerleri çözünen molekülleri tanecik içindeki biyosorpsiyon bölgelerine ilerledikçe azalır [53]. Sulu çözeltilerden çözünenin biyosorpsiyonu için, yüzey göçünün önemi daha azdır ve iç difüzyon direnci genellikle kütle aktarım prosesinde daha etkindir.

Bir çok proses için bu modele göre sürenin kareköküne karşı birim biyosorbent kütlelerinde giderim (q) miktarı grafiğe geçirildiğinde, dış kütle aktarımını gösteren eğimli kısmın ardından tanecik içi difüzyona ait lineer kısım ve daha sonra denge eğrisi gözlemlenmiştir [30,31].

2.3.3. Biyosorpsiyon Termodinamiği

Termodinamik uygulamalar için yapılan en önemli kabul tüm ölçümlerin sistem dengedeyken yapıldığıdır. Biyosorpsiyonda, biyosorbent çözelti ile temas ettirildiğinde biyosorplanma çok hızlı bir şekilde başlar daha sonra yavaşlar ve en sonunda sabitleşir. Bu anda sistem durgun değil dengededir; yani biyosorpsiyon hızı

desorpsiyon hızına eşit olmaktadır. Bu da biyosorpsiyon prosesinin dengede tersinir bir sistem olduğunu ve termodinamik çalışmaların biyosorpsiyon işlemine uygulanabileceğini göstermektedir.

Termodinamiğin I. yasası bir durumdan başka bir duruma geçişteki enerji değişimi ve enerji değişiminin gerçekleşebileceği iki mekanizma: ısı ve işi ifade eder. Enerjinin korunumu olarak bilinen bu yasa şu şekilde gösterilebilir:

$$\Delta U = q - w \quad (2.9)$$

Eşitlik 2.9'dan görüldüğü gibi net enerji değişimi kazanılan ısı ile kaybedilen iş arasındaki farka eşittir.

Anlık bir prosesin özelliklerini incelemek için öncelikle *düzensizlik (entropi)* kavramı düşünülmelidir. Bir prosesin oluştuğu sistem izole edilirse (enerji ve kütle alış-verişine izin verilmezse) anlık bir proses düzensizliğin artışıyla karakterize edilebilir. Düzensizliğin direkt ölçütü olan termodinamik fonksiyon entropidir (S). İzole bir sistemdeki anlık proses için entropi değişimi (ΔS) pozitifdir. Kapalı çevre ile enerji aktarımının olduğu, kütle aktarımının olmadığı bir sistem için anlık proses için ΔS 'nin pozitif olması sınırlaması geçerli değildir. Burada entropi değişimi pozitif, negatif veya sıfır olabilir. Termodinamik olarak tersinir bir proses için I. yasa şu şekilde yazılabilir:

$$\Delta U = q_{rev} - w_{max} \quad (2.10)$$

Sabit sıcaklıkta q_{rev} 'in entropiyle ilişkisi:

$$T dS = dq_{rev} \quad \text{veya} \quad dS = \frac{dq_{rev}}{T} \quad (2.11)$$

Başlangıç ve bitiş arasındaki sonlu bir değişim için:

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T} \quad (2.12)$$

yazılabilir. Eşitlikten de görüldüğü gibi, entropi birimi (J/mol K) dir. İzole bir sistem için anlık bir prosesin $\Delta S > 0$ olduğunda gerçekleşir. İzole edilmemiş kimyasal reaksiyonlar için çevrenin entropi değişimi de gözönüne alınmalıdır.

$$\Delta S (\text{izole olmayan sistem}) + \Delta S (\text{çevre}) = \Delta S (\text{toplam sistem}) > 0$$

Reaksiyonun anlık olması için artması gereken toplam entropidir. Bir kimyasal reaksiyonun yönünü tayin etmek için başka bir kritere daha ihtiyaç vardır. Bu termodinamik fonksiyon serbest enerji değişimidir ve şu şekilde tanımlanır:

$$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS) \quad (2.13)$$

ΔG 'nin birimi J/mol'dür. Sabit sıcaklıktaki bir proses için:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.14)$$

ΔG , sistemin kimyasal potansiyelinin bir ölçütü olarak alınabilir. Reaksiyon esnasında, sistem yüksek potansiyelden düşük potansiyele yönelir. ΔG 'nin pozitif değer alması termodinamik açıdan imkansızdır. $\Delta G=0$ ise proses tersinir ve dengededir. ΔG ile denge sabiti K_c 'nin nicel ilişkisi Eşitlik 2.15 ile verilir:

$$\Delta G = - RT \ln K_c \quad (2.15)$$

Eşitlik 2.14 ve 2.15 birleştirilirse;

$$\ln K_c = \left(\frac{\Delta S}{R} \right) - \left(\frac{\Delta H}{RT} \right) \quad (2.16)$$

elde edilir. Eşitlik 2.16'ya göre $\left(\frac{1}{T} \right)$ 'ye karşılık $\ln K_c$ değerleri grafiğe geçirildiğinde eğimi $-\left(\frac{\Delta H}{R} \right)$, kayması $\left(\frac{\Delta S}{R} \right)$ olan bir doğru elde edilir. Eğim ve kayma değerlerinden çalışılan sistemlere ait ΔH ve ΔS değerleri bulunur[31,38].

Denge sabiti [$K_c = (C_{ad,d}/C_d)$], dengede adsorbent yüzeyine adsorblanan çözünen derişiminin (mg/L) çözültide adsorblanmadan kalan çözünen derişimine (mg/L) oranıdır.

2.3.3. Literatürdeki Biyosorpsiyon Çalışmaları

2.3.3.1. Tarihçe

Biyosorpsiyon üzerine yapılan ilk çalışma atık suda radyoaktivite üzerine 1939 yılında Ruchhoft tarafından gerçekleştirilmiştir. Atık sudaki Plutonyum(239)'un % 96'sını aktif çamur kullanarak gidermeyi başarmış ve iki kademeli sistemlerle daha yüksek giderimlerin gerçekleştirilebileceğini belirtmiştir [2].

Polikarkov (1966), denizde yaşayan mikroorganizmaların radyoaktif elementleri sudan doğrudan adsorpladığını ve bu özelliğin ölü hücreler içinde geçerli olduğunu tespit etmiştir. Daha sonraları atık sulardan radyoaktivite giderimi ile ilgili çalışmalar da; Shumate ve arkadaşları (1978) *S.cerevisiae* ve *P.aeruginosa*'ya Uranyum iyonunun biyosorpsiyonunda, ortam pH'sının sıcaklığın, ortamda bulunan anyon ve katyon derişimlerinin önemli olduğunu, Horikoshi ve arkadaşları (1979), ısı ile öldürülen hücrelerin Uranyum (VI)'yı yaşayan hücrelere göre 3 kat daha fazla adsorpladığını, Tsezos ve Volesky (1982), uranyum ve toryumun çeşitli

mikroorganizmalara adsorpsiyonunda mikroorganizmaların adsorpsiyon kapasitelerinin aktif karbon ve iyon değiştirici reğinelere göre daha yüksek olduğunu belirtmişlerdir[5].

Atık sulardan radyoaktivite giderimi ile başlayan biyosorpsiyon çalışmaları 1968 yılında Tezuka'nın tezi ile metal iyonları üzerine yönelmiş ve yoğunlaşmıştır. 1990'lı yılların sonlarına doğru, tekstil endüstrisinin gelişmesi ile atık sulardan boyarmadde giderimi önem kazanmış ve mikroorganizmalar ile boyarmadde giderimi çalışmaları başlamıştır.

2.3.3.2. Mikroorganizmalar ile metal giderimi alışmaları

İlk olarak Tezuka 1968 yılında çözeltideki aktif çamur bakterisi üzerindeki negatif yüklü hücre yüzeyleri ile metal iyonları arasında iyonik bağ köprülerinin oluşarak metal adsorpsiyonunun gerçekleştiğini ileri srmştir. 1977 yılında da Beveridge *Bacillus subtilis'in* saf hücre duvarı ile çalışmış, mikroorganizma saf hücre duvarının yüksek atom numaralı elementleri adsorpladığını ve daha sonra bu elementlerin geri kazanabileceğini göstermiştir [56].

Bu çalışmalardan sonra mikroorganizmalar ile metal giderimi çalışmaları hız kazanmıştır. Nakajima ve arkadaşları (1981), dondurulmuş kurutulmuş *Cholara regularis'e* eşitli iyonların bağlanmasını çalışmışlar; eşmolar bir çözeltiden iyonların seçici birikimini gözlemişlerdir. Norberg ve Rydin (1984), bakır iyonlarının *Z.ramigera* bakterisine biyosorpsiyonunu kesikli ve sürekli sistemde çalışmış, kesikli sistemde biyosorpsiyon kapasitesinin daha yüksek olduğunu belirtmişlerdir[57]. Darnall ve arkadaşları (1986), *C.vulgaris'e* metal iyonlarının farklı pH değerlerinde seçici olarak bağlandığını gözlemlemişlerdir[51]. Kong ve arkadaşları (1993), denitrifiye bir bakteri suşuna farklı pH değerlerinde Cr⁺⁶,nın, 50 günlük l hücrelere, taze hücrelere göre daha fazla adsorplandığını belirtmişlerdir[58].

Bu çalışmalardan sonra Türkiye’de ve dünyada bugüne kadar çeşitli endüstri atıkları, mayalar, algler, bakteriler gibi mikroorganizmalar ile ağır metal biyosorpsiyonu üzerine pek çok çalışma yapılmıştır. Bunlardan bazıları aşağıdadır.

Aksu ve Kutsal (1990), atık sulardaki ağır metal iyonlarının *Chlorella vulgaris* bakterisine biyosorpsiyonunu kesikli karıştırmalı kapta incelemiş ve sonuçların denge izoterm modellerinden elde ettikleri sonuçlar ile uyum içerisinde olduğunu belirtmişlerdir [59].

İleri ve arkadaşları (1994), tutuklanmış ve serbest inaktif *Rhizopus arrhizus* ile, sentetik çözeltilerden ve endüstriyel atık suların bakır giderimini çalışmışlar en yüksek giderimi tutuklanmış sentetik çözeltilerden elde etmişlerdir [60].

Abu Al-Rub ve arkadaşları (2002), Nikel(II) iyonlarının aktif ve inaktif *Chlorella vulgaris*’e biyosorpsiyonunu çalışmışlardır. Langmuir izoterm modelinde maksimum biyosorplama kapasitesini veren Q^0 değerini inaktif alg için 1302 mg Ni(II)/g alg, aktif alg için 1088 mgNi(II)/g alg bulmuşlardır. Ayrıca Ni(II) iyonlarının pH=5.0’ten yüksek değerlerinde çökmeye uğradığını gözlemlemişlerdir[61].

Seki ve arkadaşları (2002), kurşun(II) ve Kadmiyum(II) iyonlarının kahverengi alglerden *Kjellmaniella Crassifolia*’ya biyosorpsiyonunu çalışmışlar ve algin kalınlığı ile adsorpladığı su hacmi ile ilişki kurmuşlar. Kurşun(II) ve kadmiyum (II) iyonlarının *Kjellmaniella Crassifolia*’ya biyosorpsiyonuna difüzyon katsayısını her iki iyon için $9 \cdot 10^{-6} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ olarak bulmuşlardır [62].

Özer (2003), kurşun(II) iyonlarının *Schizomeris leibleinii*’ ye biyosorpsiyonu inceleyerek, pH, sıcaklık, başlangıç metal derişimi ve biyosorbent derişimi parametrelerinin biyosorpsiyon üzerine etkilerini araştırmıştır. En yüksek biyosorpsiyon kapasitesi 30 °C ve pH 4.5 iken elde edilmiştir. Başlangıç metal derişimi arttırıldıkça, biyosorplanan kurşun(II) iyon miktarında azalma gözlemlenmiştir. Başlangıç kurşun(II) iyon derişimi, 10 mg/L iken biyosorpsiyon

yüzdesi % 68.9, 100 mg/L iken ise bu oran % 25 olarak bulunmuştur. Kinetik deneysel verilerin kinetik modellere uygulanması sonucu, en uygun modelin yalancı ikinci mertebe model olduğuna karar verilmiştir. Tepkime sıcaklığının 20 °C' dan 30 °C' a kadar artırılmasıyla k_2 sabitleri artmış, 30 °C' dan 40 °C'a arttırılırken ise k_2 sabitleri azalmıştır. Biyosorbent derişiminin 0.25 g/L' den 3.0 g/L' ye çıkarılmasıyla, adsorplanan kurşun(II) iyon derişimi 14.7 mg/L' den, 53.5 mg/L' ye yükselmiştir. Tepkimenin aktivasyon enerjisi 2 farklı sıcaklık aralığı için ayrı ayrı hesaplanmıştır; 20 °C - 30 °C arası 21.12 kJ/mol, 30 °C - 40 °C arası -12.23 kJ/mol' dür. Adsorbsiyon çeşidinin kimyasal adsorbsiyon olduğu düşünülmektedir. Kimyasal adsorbsiyon basamağının hız kontrol eden basamak olduğu fakat bunun kütle transferi için geçerli olmadığı savunulmuştur. Sonuç olarak, *Schizomeris leibleinii*' nin birçok metal iyonunu özellikle de kurşun(II) iyonunu yüksek kapasitede adsorbladığı düşünülmektedir. Doğadan bolca biyomateryal elde edilebileceği ve ekonomik olduğu gerekçesiyle alternatif giderim metodu olduğu ortaya bu çalışmada ortaya konmuştur [63].

Wang ve arkadaşları (2008), krom (VI) iyonlarının ceviz kabuğuna biyosorpsiyonuna pH, reaksiyon süresi, adsorbent ve adsorban derişimi, sıcaklık ve sodyum klorür derişiminin etkilerini araştırmış ve en yüksek bakır giderimini pH=1.0 'de % 97.3 olarak elde etmişlerdir. Ayrıca verilerle yapılan kinetik çalışmalar sonucu biyosorpsiyonun birinci mertebe kinetik, genişletilmiş Freundlich, partikül içi difüzyon ve Elovich modellerine uyumlu olduğunu belirlemişlerdir. Birim biyosorbent kütleinde giderilen krom(VI) miktarının başlangıç derişiminin 240 mg/L'den 480 mg/L'ye artması ile artma, biyosorbent derişiminin 1 g/L'den 5 g/L ye artması ile azalma, çözültideki sodyum klorür miktarının artması ile azalma gösterdiğini belirtmişlerdir [28].

Yunguo Liu ve arkadaşları (2008), kadmiyum(II), Çinko(II), kurşun iyonlarının *Penicillium simplicissimu*'ya biyosorpsiyonuna pH, sıcaklık, başlangıç metal derişimi, biyosorbent miktarı ve reaksiyon süresinin etkisini kesikli sitemde araştırmışlardır. Kadmiyum(II), Çinko(II), kurşun iyonlarının *Penicillium simplicissimu*'ya biyosorpsiyonunda en yüksek giderim kurşun iyonlarının

adsorpsiyonunda gerekleŒmiŒtir. Yapılan termodinamik alıŒmalar sonucunda 20-40 °C arasında Gibbs serbest enerji deęiŒimleri negatif bulunmuŒtur. Ve bunu da metal iyonlarının *Penicillium simplicissimu*'ya biyosorpsiyonun kendiliğinden gerekleŒtięi Œeklinde aıklamıŒlardır [47].

Œengil ve arkadaŒları (2009), bakır(II) iyonlarının meŒe palamutu kabuğuna biyosorpsiyonuna partikül boyutu, baŒlangı pH'sı, reaksiyon s¼resi ve baŒlangı bakır (II) deriŒimi etkilerini araŒtırmıŒ ve elde edilen veriler ile biyosorpsiyon mekanizmasını belirlemeyi amalamıŒlar. Sonuç olarak biyosorpsiyonun yalancı ikinci merteye kinetik modele ve Langmuir izoterm modeline daha uyumlu olduğunu tespit etmiŒlerdir[18].

2.3.3.3. Mikroorganizmalar ile boyarmadde giderimi alıŒmaları

Tekstil end¼strisinin geliŒme g¼stermesi ve buna paralel olarak atıksu boyutunun çok b¼y¼k olması atık sulardan boyarmaddenin etkin ve ucuz materyallerle giderimi konusu ¼nem kazanmıŒtır. Bug¼ne kadar fungus, maya, alg ve bakteri t¼r¼ mikroorganizmaların canlı ve inaktif (¼l¼) mikrobiyal k¼tle ile boyanın adsorpsiyonla giderimi ¼zerine bir çok alıŒma yapılmıŒtır. Mikrobiyal renk gideriminin etkinliği seçilen mikroorganizmanın uyumuna ve aktivitesine bağlıdır [9]. Mikroorganizmalar ile renk gideriminde bazı ¼nemli alıŒmalar:

Banat ve ark. (1996) farklı fermantasyon sistemleri içindeki eŒitli saf ve karıŒık bakteriyel ve fungal k¼lt¼rler ile renk giderimi alıŒmalarında; aerobik koŒullarda renk gideriminin olumlu, anaerobik koŒullarda toksik aromatik aminlerin oluŒması ile renk gideriminin olumsuz olduğunu g¼zlemiŒlerdir [65].

Chen ve ark.(2003) y¼sek deriŒimdeki RED RBN boyasının *A.hydrophila*'nın 8 saatlik ink¼basyonu s¼resinde % 90'dan daha fazlasının giderildiğini belirtmiŒlerdir ve canlı yeŒil algle sentetik azo boyasının giderimi alıŒmasında, algal h¼crelerin boya renginin giderim kapasitelerinin boya deriŒimi ile algal biyok¼tleye bağlı olduğu sonucuna varmıŒlardır. Ayrıca farklı azo boyar

maddelerinin white rot fungus ile giderimi çalışmalarında canlı fungusun seçici olarak boyaları giderdiğini gözlenmiştir [66].

Fu ve Viraraghavan (2001) dört farklı boyarmadde (Basic blue, Acid blue, Congo red ve Disperse red) *Aspergillus niger* ile gideriminde karboksil, amino ve fosfat gruplarının rolü üzerine çalışmışlar, fungal biyokütlede ve boyarmadde yapısında bulunan fonksiyonel grupların biyosorpsiyon miktarını etkilediği sonucuna varmışlardır [29].

Mohan ve arkadaşları (2002) doğal bir gölde üreyen yeşil alglerden *Spirogyra sp.*'yi Reactive Yellow 22 gideriminde kullanmışlar; giderim mekanizması üzerinde biyosorpsiyon, biyodönüşüm ve biyokoagülasyon proseslerinin etkin olduğunu belirtmişlerdir. Çeşitli azo, diazo ve reaktif boyaların toplam renk giderimi birçok mikrobiyal kültür kullanılarak gerçekleştirilmiştir [67].

Reaktif tekstil boyalarının (Remazol blue, Reactive black ve Reactive red) *Candida tropicalis* tarafından biyoakümüasyonu başlangıç pH'sı ve boyarmadde konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak Dönmez tarafından çalışılmıştır (2002). Optimum pH denenen tüm boyalar için 3.0 bulunmuş ve biyoakümüasyonu yüzdesinin azalan boyarmadde konsantrasyonu ile arttığı gözlenmiştir [72].

Diazo reaktif tekstil boyalarının *Saccharomyces cerevisiae* ile biyoakümüasyonu üzerine benzer bir çalışma Aksu ve Dönmez tarafından (2003) yürütülmüş Remazol Black-B'nin biyoakümüasyonu diğer boyalardan daha yüksek bulunmuştur [64].

Acid yellow 17 ve Maxillon Red BL-N boyarmaddelerinin aktif çamur organizmalarına adsorpsiyonu Başibüyük ve Forster (2003) tarafından çalışılmıştır. Çalışma sonucunda Maxillon Red'in çok iyi adsorplandığı, adsorpsiyon dengesinin Langmuir izotermi ve kinetiğinin yalancı-ikinci mertebe kinetik modeli ile ifade edilebileceği bulunmuştur [38].

Chu ve Chen (2002) atıksulardan bazik boyarmaddelerin gideriminde aktif çamur organizmalarının yeniden kullanımı üzerine çalışmışlar, adsorpsiyon kinetiğinin film difüzyonu tarafından kontrol edilen birinci mertebe bir proses olduğu sonucuna varmışlardır [71].

Rozada ve ark. (2002) Methylene blue ve Safranine boyalarının kesikli ve sabit yatak sistemlerinde kanalizasyon atıklarının pirolizi ve kimyasal aktivasyonu ile elde edilen aktif karbona adsorpsiyonu araştırılmış, Methylene blue'nun Safranin'den daha hızlı adsorplandığını bildirmişlerdir [40]. Otero ve ark. (2003) Methylene Blue'nun kanalizasyon atıklarından elde edilen çeşitli adsorbentlerle giderimi üzerine çalışmışlardır. Kurutulmuş, piroliz edilmiş ve kimyasal olarak aktive/ piroliz edilmiş atıklar bu amaçla kullanılmış, denge ve kinetik çalışmalar sonucunda kurutulmuş atıkların en etkin giderimi sağladığı belirlenmiştir [39]. *Coriolus versicolor*, aktif çamur bakterisi ve odun külünün adsorbent olarak kullanıldığı bir aktif çamur ünitesinde Everzol Turquoise Blue-G'nin simültane adsorpsiyonu ve biodegradasyonu Kapdan ve Kargı (2000) tarafından araştırılmış, 20 günlük çamur yaşı, 200 mg/L boyarmadde, 150 mg/L adsorbent konsantrasyonlarında maksimum yüzde giderim % 82 olarak belirlenmiştir [3]. Nacera ve Aicha (2006) *Streptomyces rimosus*'e metilen Blue bazik boyasının biyosorpsiyonunu araştırmış, 50 mg/L başlangıç boya derişiminde sıcaklığın 20 °C'de 50 °C'ye artması ile biyosorpsiyon kapasitesinin 9.86'dan 6.93 mg/g'a düştüğünü belirtmiştir[12].

Yukarıda bahsedildiği gibi çeşitli mikroorganizmalar ile özellikle inaktif mikroorganizmalar ile boyarmadde ve metal giderimi üzerine birçok çalışma yapılmış ve oldukça olumlu sonuçlar elde edilmiştir. Ancak endüstri atık suyunun karmaşık yapıda olmasından dolayı, bu kirlilik türlerinin birlikte giderilmelerini gerektirmektedir. Son yıllarda biyosorpsiyon ile ilgili çalışmalar buna yönelmiştir. Aynı türlerin [metal+metal] birlikte giderilmesi ile ilgili çalışmalar bulunmasına karşın, farklı türlerin [boyarmadde+metal] biyosorpsiyon ile giderimi çalışmaları oldukça yenidir.

Sağ ve Ark. (1998), Krom (VI), Demir (III) ve Bakır (II) iyonlarının ikili karışımlarının *R. arrhizus* ve *C. vulgaris*'e biyosorpsiyonunu araştırmışlar ve tek bileşenli sistemler ile karşılaştırmasını yapmışlardır. Başlangıç biyosorpsiyon hızları ve denge metal giderimi, diğer metal iyonunun artan derişimi ile azaldığından, her iki mikroorganizma üzerinde Cr(VI)-Fe(III) ve Cr(VI)-Cu(II)'ın karşılıklı etkileşimlerinin antogonistik olduğunu belirtmişlerdir[15].

Fagundes-Klen ve ark. (2006), kadmiyum ve çinko iyonlarının ikili karışımlarının *Sargassum filipendula*'ya biyosorpsiyonunu çalışmışlar, deney verilerine uyguladıkları 6 tip izoterm modelinden verilerin Langmuir ve Freundlich izoterm modeline daha uyumlu olduğunu belirtmişlerdir. Kadmiyum ve çinko iyonlarının Langmuir izoterm modeli sabitlerini ise sırasıyla, $q_m = 1.26$ mequiv./g, $b = 4.22$ L/mequiv., $q_m = 1.28$ mequiv./g and $b = 6.10$ L/mequiv olarak sunmuşlardır. Ayrıca *Sargassum filipendula*'ın çinko iyonlarına ilgisinin daha yüksek olduğunu belirtmişlerdir[68].

Aksu ve İsoğlu (2007), Gemazol turkuaz Blue-G reaktif boyası ve bakır (II) iyonlarının şeker kamışı posasına biyosorpsiyonunu çalışmış ve boyarmadde ve bakır(II) için en yüksek giderimleri boyarmadde için pH=2.0, bakır(II) için pH= 4.0' te elde etmişlerdir. Gemazol turkuaz Blue-G reaktif boyası ve bakır (II) iyonlarının şeker kamışı posasına optimum pH'larda, boyarmaddenin bakıra oranla daha fazla adsorplandığını gözlemlemişlerdir. Ayrıca ortamda bakır iyonlarının bulunması Gemazol turkuaz Blue-G reaktif boyasının gideriminde arttırıcı bir etki gösterdiği, ortamda Gemazol turkuaz Blue-G reaktif boyasının bulunması bakır(II) gideriminde azaltıcı etki gösterdiğini belirtmişlerdir[69].

3. MATERYAL ve METOT

3.1. KESİKLİ SİSTEM BİYOSORPSİYON ÇALIŞMASI

3.1.1. Biyosorbent Seçimi Ve Stok Biyosorbent Çözeltisinin Hazırlanması

RB4 boyarmaddesi ve Cu(II) iyonlarının tek bileşenli ve iki bileşenli karışımlarından boyarmadde ve Cu(II) iyonlarının gideriminde Akdeniz Mersin Davultepe sahilinde kendi doğal ortamında üreyen yeşil alglerden *Ulva rigida* biyosorbent olarak kullanılmıştır. Akdeniz Mersin Davultepe sahilinden toplanan alglerin kimlikleri ODTÜ Deniz Bilimleri Enstitüsü'nde belirlenmiştir. Ayrıca *Ulva rigida* 'nın bazı metal iyonlarını biyolojik olarak biriktirebildiği ve bünyesinde sırasıyla 1250 mg Fe /L, 67 mg Zn /L, 36 mg Mn /L, 10 Cu mg/L, 27 mg Ni /L, 6 mg Co /L ve 11 mg Cr /L olduğu belirlenmiştir.

Toplanan algler kum, çöp vs'den temizlenmek üzere önce musluk daha sonra saf su ile yıkanıp temizlenip, 48 saat açık havada kurutulmuştur. Kurutulmuş algler daha sonra etüvde 105 °C' de 24 saat süreyle inaktive edilmiştir. İnaktif alglerden 10 g tartılıp bir gece saf suda bekletildikten sonra ticari blenderde parçalanarak 10 g/L derişiminde homojen stok alg çözeltisi hazırlanmıştır. İstenilen derişimlerde biyosorbent çözeltisi bu stok çözeltiden seyreltme yapılarak sağlanmıştır.

3.1.2. Stok Boyarmadde ve Cu(II) Çözeltilerinin Hazırlanması

Stok boyarmadde çözeltisi, Reactive Blue 4 boyarmaddesinin 1 g tartılıp 1 L saf suda çözülmesi ile 1g/L olarak hazırlanmıştır. Farklı başlangıç boyarmadde derişimindeki boyarmadde çözeltileri stok boyarmadde çözeltisinden gerekli seyreltmeler yapılarak elde edilmiştir.

Metal iyonu stok çözeltisi de, 1 g/L olacak şekilde Cu(NO₃)₂'ın gerekli miktarının 1 L saf suda çözülmesi ile elde edilmiştir. Farklı başlangıç Cu(II) metal

iyonu derişimindeki çözeltiler stok metal çözeltilisinden gerekli seyreltmeler yapılarak elde edilmiştir.

3.1.3. Tek Kademeli Kesikli Sistemde Biyosorbsiyon Çalışmaları

Kesikli sistem biyosorbsiyon çalışmaları 100 mL çalışma hacimli 250 mL'lik erlenler kullanılarak, sabit sıcaklık ve çalkalama hızında çalışabilen çalkalayıcıda gerçekleştirilmiştir. Çalışılmak istenilen derişimde [RB4], [Cu(II)] veya [RB4+Cu(II)] çözeltisi ve biyosorbent çözeltisi hazırlanarak; her bir çözeltilinin başlangıç pH'sı derişik ve seyreltik H₂SO₄ ve NaOH ile istenilen değere ayrı ayrı ayarlanmıştır. t=0 anında biyosorbent çözeltisi [RB4], [Cu(II)] veya [RB4+Cu(II)] çözeltisi içeren erlenlere aktarılarak sabit hızda ve sıcaklıkta çalışan çalkalayıcıda çalkalanmıştır. Daha sonra belli zaman aralıklarında örnekler alınarak; sıvı kısım ortamda biyosorblanmadan kalan boyarmadde ve metal iyonu tayini için, 5 dakika 4000 rpm santrifüjleme ile katı kısımdan ayrılmıştır. Deneyler pH, sıcaklık, başlangıç boyarmadde ve Cu(II) derişimi, biyosorbent derişimi gibi farklı parametrelerin etkisini araştırmak için tekrarlanarak; ortamda adsorblanmadan kalan boyarmadde ve Cu(II) derişiminin zamanla değişimi belirlenmiştir.

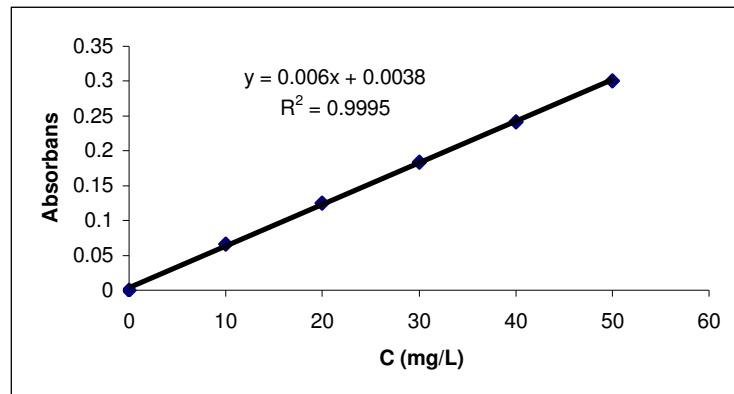
3.1.4. İki Kademeli Kesikli Sistemde Biyosorpsiyon Çalışmaları

İki kademeli biyosorpsiyon çalışmaları 250 mL'lik erlenlerde gerçekleştirilmiştir. Tek bileşenli biyosorpsiyon çalışmaları için 100 mL, iki bileşenli karışımlar için 200 mL çalışma hacminde çalışılmıştır. Optimum şartlarda 100 mg/L başlangıç Cu(II)/RB4 derişimlerinde tek kademe için yapılan çalışma birinci erlende tekrarlanmıştır. 60 dk sonunda örnek alındıktan sonra birinci erlendeki çözeltili santrifüjlenerek katı kısım sıvı kısımdan ayrılmıştır. Sıvı kısım ikinci erlene aktarılarak aynı miktar biyosorbent çözeltilisi ile işlem tekrarlanmıştır. t=0 anında ve iki kademe sonundaki çözeltilerde kalan Cu(II)/RB4 derişimlerinin analizi spektrofotometrik yöntem ile gerçekleştirilmiştir.

3.1.5. Analiz Yöntemi

3.1.5.1. Bakır (II) analizi

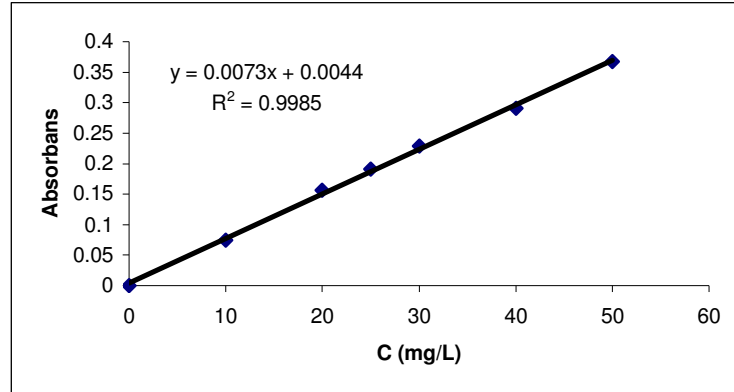
Biyosorblanmadan kalan Cu(II) tayini spektrofotometrede absorbands ölçümü ile gerçekleştirilmiştir. Cu(II) derişimini belirlemek için öncelikle spektrofotometrede optimum dalga boyu taraması yapılmış, optimum dalga boyu Cu(II) için 460 nm olarak belirlenmiştir. Analizi yapılacak Cu(II) için belirlenen dalga boyunda 0- 50 mg/L aralığında hazırlanmış Cu(II) çözeltileri ile kalibrasyon doğrusu oluşturulmuştur (Şekil 3.1). Analizi yapılacak çözelti derişiminin seyreltilerek bu aralıkta olması sağlanmıştır. Cu(II) iyonlarının biyosorblanmadan kalan derişiminin tayini; sodyum dietilditiyokarbomat çözeltisi ile kompleks oluşturularak gerçekleştirilmiştir. Kompleks oluşturma hazırlanmış örnekten 1.0 mL alınarak, sırasıyla 20 mL 1.5 N NH₃ ve 0.2 mL %1'lik sodyum dietilditiyokarbomat eklenerek, hacmin saf su ile 25.0 mL'ye tamamlanması ile sağlanmıştır. Spektrofotometrede çözeltilerin 460 nm'de absorbandsı okunarak, kalibrasyon doğrusundan mg/L olarak Cu(II) derişimi belirlenmiştir. Biyosorbent derişiminin değişmesiyle biyosorbent çözeltilisinin ortama olan renk katkısı değiştiğinden; farklı biyosorbent derişimlerindeki çalışmada, çalışılan biyosorbent derişimindeki çözelti santrifüjlenerek sıvı kısım spektrofotometrik ölçüm için kör çözelti olarak kullanılmıştır.



Şekil 3.1. Cu(II) için spektrofotometrik kalibrasyon grafiği

3.1.5.2. Reactive Blue 4 analizi

Biyosorplanmadan kalan RB4 derişimi de spektrofotometrede absorbans ölçülerek gerçekleştirilmiştir. RB4 için optimum dalga boyu taraması yapılmış, optimum dalga boyu 590 nm olarak belirlenmiştir. Analizi yapılacak RB4 için belirlenen dalga boyunda 0- 50 mg/L aralığında hazırlanmış RB4 çözeltileri ile kalibrasyon doğrusu oluşturulmuştur (Şekil 3.2). Analizi yapılacak çözelti derişiminin seyreltilerek bu aralıkta olması sağlanmıştır. Belirlenen dalga boyunda spektrofotometrede doğrudan absorbans okuması yapılarak, kalibrasyon grafiğinden ortamda kalan RB4 derişimi belirlenmiştir. Biyosorbent derişiminin değişmesiyle biyosorbent çözeltisinin ortama olan renk katkısı değiştigiinden; farklı biyosorbent derişimlerdeki çalışmalarda, çalışılan biyosorbent derişimindeki çözelti santrifüjlenerek sıvı kısım spektrofotometrik ölçüm için kör çözelti olarak kullanılmıştır.



Şekil 3.2. RB4 için spektrofotometrik kalibrasyon grafiği

3.2. VERİLERİN DEĞERLENDİRİLMESİ

3.2.1 Optimum Ortam Koşullarının Belirlenmesi

Farklı başlangıç pH, sıcaklık, başlangıç Cu(II)/RB4 derişimi ve biyosorbent derişimlerinde elde edilen veriler değerlendirilerek, inaktif alglerin RB4 ve Cu(II) giderim %'leri ve biyosorpsiyon kapasiteleri belirlenmiş, biyosorpsiyon için en uygun ortam koşulları saptanmıştır. İki bileşenli çalışmalarda optimum ortam koşulları belirlenirken uygulanabilirlik ve toplam giderilen madde miktarı göz önünde bulundurulmuştur.

C_d = Denge anında çözeltideki çözünen derişimi (mg/L)

C_0 = Başlangıç çözünen derişimi (mg/L)

q_d = Denge anında birim biyosorbent kütleinde çözünen miktarı (mg/g)

X_0 =Biyosorbent derişimi (g/L)

$$q_d = \frac{C_0 - C_d}{X_0} \quad (3.1)$$

$$\%giderim = \frac{C_d}{C_0} \times 100 \quad (3.2)$$

3.2.2. İzotermilerin oluşturulması

Farklı başlangıç pH değerlerinde Freundlich ve Langmuir izotermi oluşturularak, Reactive Blue 4 ve bakır(II) iyonlarının *U.rigida*'ya biyosorpsiyonunun adsorpsiyon izotermine uygunluğu belirlenmiştir. Her bir denge izotermine ait katsayılar Microsoft Excel programı ile hesaplanmıştır.

3.2.3. Kinetik Sabitlerin Belirlenmesi

RB4 ve Cu(II)'nin *U. rigida*'ya biyosorpsiyon verileri kullanılarak kinetik sabitleri belirlenmiştir. Ayrıca 'Sınır Tabaka Difüzyon' ve 'Weber-Morris' modellerine uygunluğu araştırılarak, her bir model için parametreler hesaplanmıştır.

3.2.4. Termodinamik parametrelerin belirlenmesi

RB4 boyarmaddesinin ve Cu(II) iyonlarının tek tek ve ikili karışım olarak *U. rigida*'ya biyosorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen denge verileri değerlendirilerek prosese ait entalpi değişimi (ΔH), serbest enerji değişimi (ΔG) ve entropi değişimi (ΔS) gibi termodinamik parametreler hesaplanmıştır.

4. BULGULAR ve TARTIŞMASI

Bu bölümde, Cu(II) ve RB4 boyarmaddesinin *Ulva rigida*'ya biyosorpsiyonu çalışmalarının sonuçları, öncelikle Cu(II) ve RB4'ün tek türünün biyosorpsiyonu, daha sonra [Cu(II)+RB4]'ün ikili karışımlarından biyosorpsiyonu için bulgular sunularak tartışılacaktır. Ayrıca her bir çalışmaya ait optimum şartlarda iki kademeli kesikli kaptaki yapılan biyosorpsiyon çalışmalarının sonuçları da tartışılacaktır.

4.1. BAKIR(II) İYONLARININ *Ulva rigida*'ya BİYOSORPSİYONU

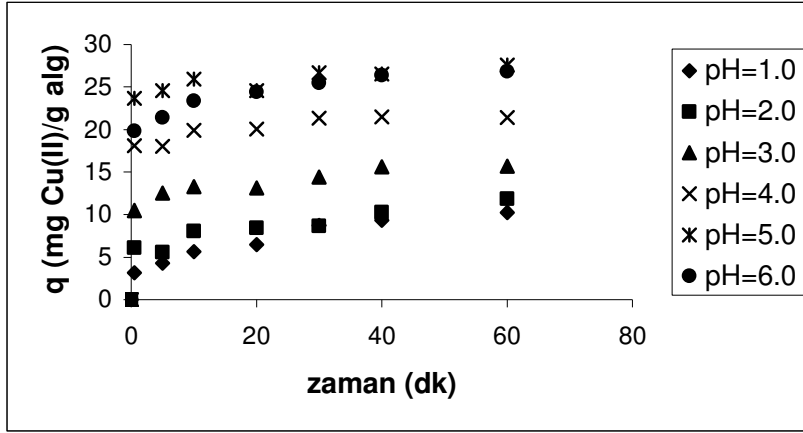
Bakır(II) iyonlarının *Ulva rigida*'ya biyosorpsiyonunda başlangıç pH'sı, biyosorbent derişimi, başlangıç Cu(II) derişimi ve sıcaklık gibi çevresel koşulların etkisi araştırılmıştır. Ayrıca Cu(II) iyonlarının *U. rigida*'ya biyosorpsiyonunda denge modellenmesi, kinetik ve termodinamik parametrelerin belirlenmesi çalışmaları yapılarak bulgular aşağıda sunulmuştur.

4.1.1. Çevresel Koşulların Etkisinin Araştırılması

4.1.1.1. Başlangıç pH'sının Etkisi

Çözelti pH'sı biyosorpsiyonu etkileyen en önemli çevresel etmenlerdendir [7, 8,11,23]. Şekil 4.1.1.'de Cu(II) iyonlarının *U. rigida*'ya, farklı pH değerlerinde biyosorplanan miktarlarının zamanla değişimi verilmiştir. Cu(II) iyonlarının *Ulva rigida*'ya biyosorpsiyonunda farklı pH değerlerinde giderimlerin önemli bir ölçüde değiştiği gözlenmiştir. Bu durum algin izoelektrik noktası ile açıklanabilir. Algal hücreler için izoelektrik nokta 3.0'dır [70]. İzoelektrik noktada adsorplanmış moleküller arasındaki çekim minimumdur; bu moleküller daha yüksek yapısal kararlılığa sahiptirler ve izoelektrik noktadaki maksimum adsorpsiyon sonucu arayüzeyde yayılıma daha az eğilim gösterirler [70]. İzoelektrik noktanın altındaki pH değerlerinde algin yüzeyi pozitif, üstündeki pH değerlerinde algin yüzeyi negatif yüklüdür [70]. İzoelektrik noktanın üstündeki pH'larda, negatif yüklenen *U. rigida*, pozitif yüke sahip Cu(II) iyonlarını daha fazla adsorplayacaktır. Çizelge 4.1.1'de ve

Şekil 4.1.2’de 60 dk. sonunda giderilen Cu(II) miktarları, farklı pH değerleri için sunulmuştur.

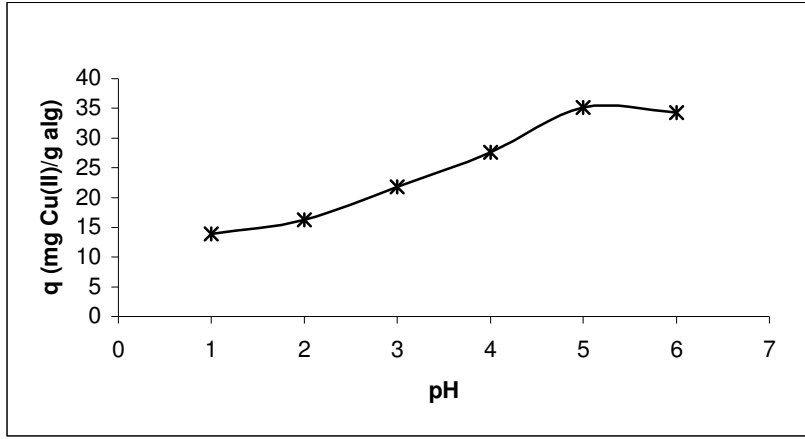


Şekil 4.1.1. Farklı pH değerlerinde Cu(II) iyonlarının *U. rigida*'ya biyosorpsiyonunun zamanla değişimi ($T=40\text{ }^{\circ}\text{C}$, $X_0=1\text{ g/L}$, deneysel $C_{0\text{Cu(II)}}=100\text{ mg/L}$)

Cu (II) iyonlarının *U.rigida*'ya biyosorpsiyonunda en yüksek giderimler başlangıç pH'sı 5.0' da elde edilmiştir. pH=5.0'da, birim biyosorbent kütlelerinde giderilen Cu(II) miktarı 35.12 mg/g, giderim yüzdesi % 33.45 olarak belirlenmiştir. Başlangıç pH'sının 5.0'den küçük değerlerinde Cu(II) iyonlarının gideriminde azalma gözlenmiştir. Yüksek başlangıç pH'larında giderimin yüksek olması negatif yüklü biyosorbent yüzeyi ile pozitif yüklü Cu(II) iyonlarının elektrostatik etkileşimi sonucudur. Cu(II) iyonlarının, pH 5.5' den sonra ortamda bulunan OH iyonlarının artması sonucu Cu(OH)_2 bileşiği olarak çökmesi nedeniyle pH 6.0'da Cu(II) iyonlarının gideriminin sadece biyosorpsiyon ile gerçekleşmediği sonucuna varılmıştır.

Çizelge 4.1.1. Farklı pH'larda Cu(II) iyonlarının *U.rigida*'ya biyosorpsiyonunda birim biyosorbent kütlelerinde adsorplanan miktar ve % giderim değerleri ($T=40\text{ }^{\circ}\text{C}$, $X_0=1\text{ g/L}$, deneysel $C_{0\text{Cu(II)}}=100\text{ mg/L}$).

| Başl. pH | 1.0 | 2.0 | 3.0 | 4.0 | 5.0 | 6.0 |
|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| %giderim | 14.22 | 16.67 | 22.26 | 27.40 | 33.45 | 31.42 |
| q_d (mg/g) | 13.87 | 16.28 | 21.82 | 26.58 | 35.12 | 32.68 |

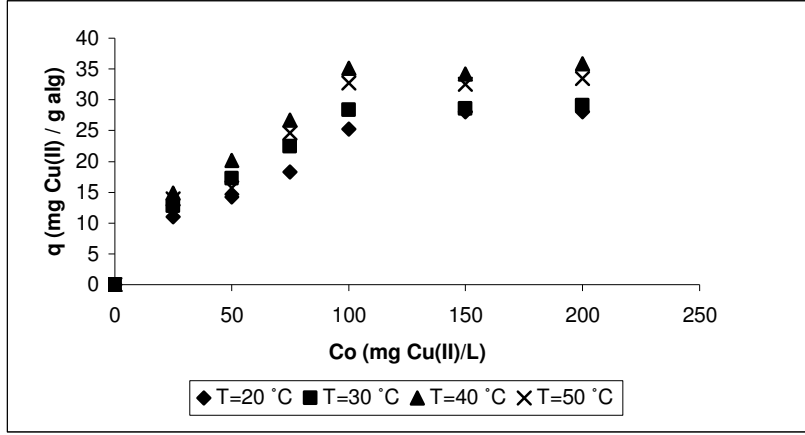


Şekil 4.1.2. Denge anında birim biyosorbent kütlede *U. rigida*'ya adsorplanan Cu(II) miktarlarının başlangıç pH'sı ile değişimi (T=40 °C, X₀=1 g/L, deneysel C_{0Cu(II)}=100 mg/L)

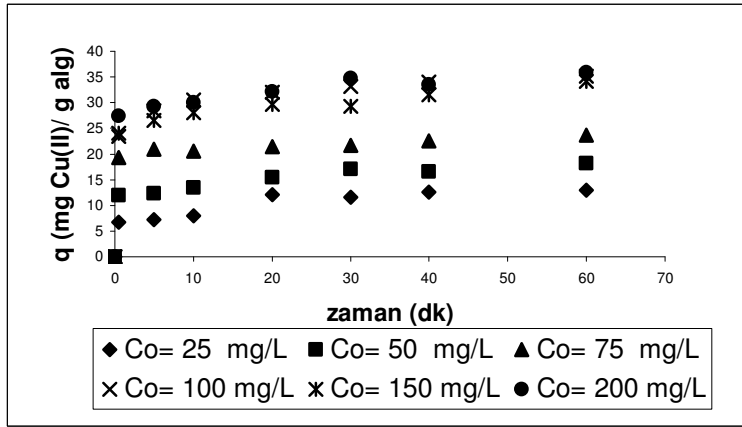
4.1.1.2. Başlangıç Bakır(II) Derişiminin Etkisi

Bakır(II) iyonlarının *U. rigida*'ya biyosorpsiyonuna başlangıç Cu(II) derişiminin etkisi 1 g/L biyosorbent derişiminde, başlangıç pH'sı 5.0'de sabit tutularak farklı sıcaklıklarda ve farklı başlangıç Cu(II) derişimlerinde incelenmiştir. Farklı başlangıç Cu(II) derişimlerinde ve farklı sıcaklıklarda elde edilen verilerin değerlendirilmesi ile başlangıç Cu(II) derişimi ile birim biyosorbent kütlede adsorplanan Cu(II) miktarlarının değişimi Şekil 4.1.3'te, farklı Cu(II) derişimlerinde ve 40 °C sıcaklıkta biyosorplanan Cu(II) miktarlarının zamanla değişimi ise Şekil 4.1.4'te verilmiştir. Şekil 4.1.3'den görüleceği gibi farklı sıcaklıklarda başlangıç Cu(II) derişiminin 100 mg/L değerine kadar birim biyosorbent kütlede biyosorplanan Cu(II) miktarları artmış daha yüksek Cu(II) derişimlerinde giderimler yaklaşık sabit kalmıştır. Başlangıç çözünen derişiminin düşük derişimlerden başlayarak artırılması ile ortamdaki sürücü gücün artışı ile giderilen miktarlar artmakta çözünen derişiminin belli bir değerden sonra ortamda bulunan biyosorbent yüzeyinin Cu(II) iyonlarınca doyunluğa ulaşması ile giderimler sabitleşmektedir. Kesikli sistemde biyosorpsiyon doyunluk tipi kinetik modele uygunluk göstermektedir. Ortamda bulunan biyosorbent miktarı sabit olduğunda çözünen derişiminin artırılması ile adsorbent yüzeyi doyunluğa ulaşarak adsorpsiyonu biyosorbent derişimi sınırlayacaktır [27].

Şekil 4.1.4'den, Cu(II) iyonlarının *U.rigida*'ya biyosorpsiyonunun çok hızlı gerçekleştiğini yaklaşık 10. dakikada biyosorpsiyonun tamamlandığı görülmektedir. Bunun anlamı Cu(II) iyonlarının *U. rigida*'ya biyosorpsiyonunun fiziksel adsorpsiyon ile gerçekleştiğidir.



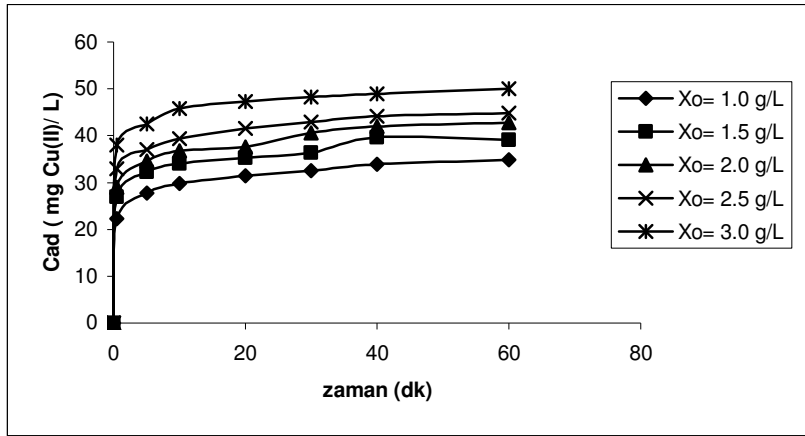
Şekil 4.1.3. Farklı sıcaklıklarda Cu(II) iyonlarının *U.rigida*'ya biyosorpsiyonuna başlangıç Cu(II) derişiminin etkisi (pH= 5.0, X₀=1 g/L)



Şekil 4.1.4. Farklı Cu(II) başlangıç derişimlerinde Cu(II) iyonlarının *U. rigida*'ya biyosorpsiyonunun zamanla değişimi. (pH= 5.0, X₀=1 g/L, T= 40 °C)

4.1.1.3. Biyosorbent Derişiminin Etkisi

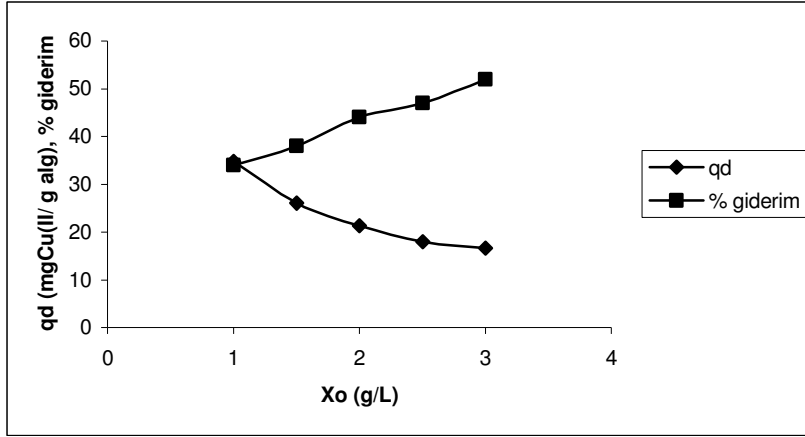
Cu(II) iyonlarının *U. rigida*'ya biyosorbsiyonuna biyosorbent derişiminin etkisi başlangıç Cu(II) derişimi 100 mg/L , pH=5.0 ve T=40 °C'de; biyosorbent derişimlerinin 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 ve 3.0 g/L değerlerinde değiştirilmesi ile araştırılmıştır. Adsorplanan Cu(II) derişimlerinin zamanla değişimi Şekil 4.1.5'te gösterilmiştir.



Şekil 4.1.5. Farklı biyosorbent derişimlerinde biyosorplanan Cu(II) derişimlerinin zamanla değişimi. (pH= 5.0, T= 40 °C, deneysel C_{0Cu(II)}=100 mg/L)

Şekil 4.1.6 denge anında % giderilen Cu(II) miktarı ve birim biyosorbent kütlesinde giderilen Cu(II) miktarının biyosorbent derişimi ile değişimini göstermektedir. Şekil 4.1.6 ve Çizelge 4.1.2 biyosorbent derişiminin 1 g/L'den 3 g/L' ye artması ile % giderilen Cu(II)'nin arttığını, fakat birim biyosorbent kütlesinde biyosorplanan Cu(II) miktarlarının azaldığını göstermektedir. 1 g/L biyosorbent derişiminde, birim biyosorbent kütlesinde giderilen Cu(II) miktarı 33.92 mg/g'dan, 3 g/L biyosorbent derişiminde 16.66 mg/g'a azalmıştır. 1 g/L biyosorbent derişiminde biyosorbent daha verimli kullanılmıştır. Bu, yüksek biyosorbent derişimlerinde biyosorbentin tam kapasiteyle kullanılmadığını göstermektedir. Yüksek biyosorbent derişimlerinde topaklaşma nedeniyle etkin yüzey alanındaki azalma bu sonucu ortaya çıkarmış olabilir. Ayrıca yüksek biyosorbent derişimlerinde adsorplanacak moleküller biyosorbentin düz yüzeyini kullanarak bağlanmakta; düşük biyosorbent derişiminde ise adsorplanacak

moleküller biyosorbentin yan yüzeylerine de bağlanma eğilimi olduğunu göstermektedir [30].



Şekil 4.1.6. *Ulva rigida* derişiminin % giderilen Cu(II) miktarı ve denge giderimi üzerine etkisi (T=40°C, pH=5.0, deneysel C_{0Cu(II)}=100 mg/L)

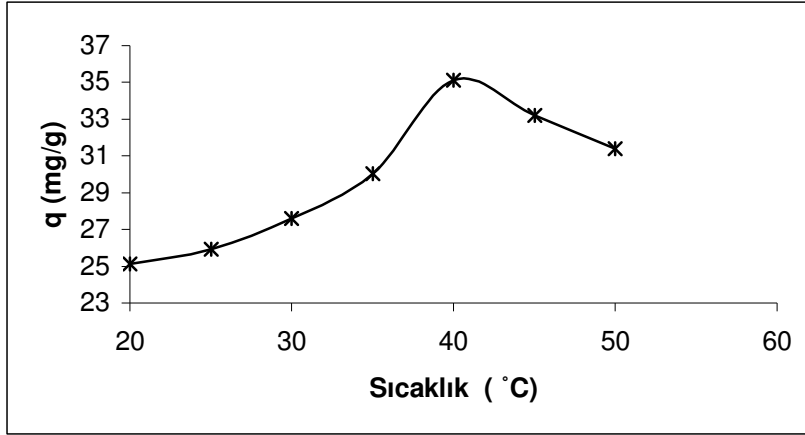
Çizelge 4.1.2. Cu(II) iyonlarının *Ulva rigida*'ya biyosorpsiyonunda birim biyosorbent kütlelerinde adsorplanan miktarlarının ve % giderimlerin *U. rigida* derişimi ile değişimi.

| Xo (g/L) | 1.0 | 1.5 | 2.0 | 2.5 | 3.0 |
|-----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| % giderim | 34,82 | 37,95 | 44,08 | 47,03 | 51,88 |
| q _d (mg/g) | 35,12 | 26,07 | 21,40 | 17,95 | 16,66 |

4.1.1.4 Sıcaklığın Etkisi

Biyosorpsiyonda sıcaklığın etkisini araştırmak biyosorpsiyonun gerçek uygulaması için çok önemlidir [24]. Cu(II) iyonlarının *U. rigida*'ya biyosorpsiyonu, biyosorbent derişimi 1 g/L, deneysel başlangıç Cu(II) derişimi 100 mg/L, pH=5.0' de sabit tutulup, sıcaklığın 20-50 °C'de değiştirilmesi ile incelenmiştir. Şekil 4.1.7.'de farklı sıcaklıklarda Cu(II) iyonlarının 60 dk. sonunda, *U. rigida*'ya biyosorplanma değerleri verilmiştir. Sıcaklığın 20°C'den 40°C artması ile giderilen Cu(II) miktarı artmış, bu sıcaklıktan sonra da biyosorpsiyonda azalma gözlenmiştir. 60 dk sonunda, denge anında, birim biyosorbent kütlelerinde giderilen madde miktarları ve giderim yüzdeleri Çizelge 4.1.3'de sunulmuştur. Şekil 4.1.7 ve Çizelge 4.1.3'den Cu(II)

iyonlarının *U. rigida*'ya biyosorpsiyonunda optimum sıcaklığın 40 °C'de olduğu görülmektedir. Yüksek sıcaklıklarda mikroorganizmaların iç yapısında, bağlanmaları etkileyecek değişiklikler meydana gelebilir [30]. 40 °C'den yüksek sıcaklıklarda biyosorpsiyonun azalması, biyosorbentin iç yapısında bazı bozunmaların gerçekleştiğini düşündürülebilir.



Şekil 4.1.7. Cu (II) iyonlarının *U.rigida*'ya biyosorpsiyonuna sıcaklığın etkisi (pH= 5.0, $X_0=1$ g/L, deneysel $C_{0Cu(II)}=100$ mg/L)

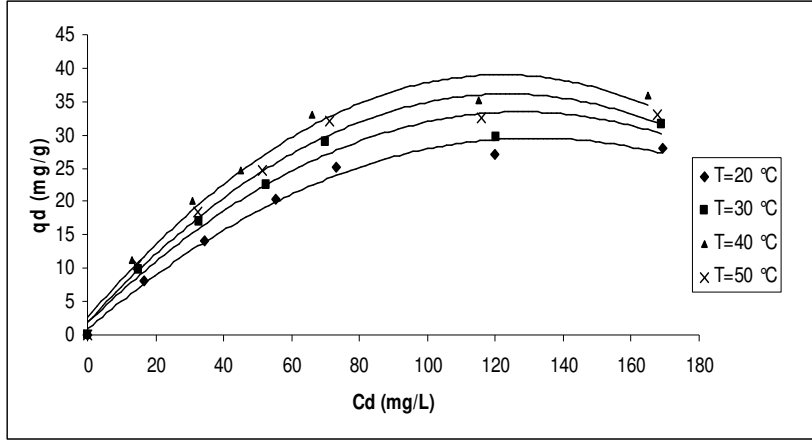
Çizelge 4.1.3. Cu(II) iyonlarının *U. rigida*'ya biyosorpsiyonunda birim biyosorbent kütlelerinde adsorplanan miktarlarının ve % giderimlerin sıcaklık ile değişimi (pH=5.0, deneysel $C_{0Cu(II)}=100$ mg/L, $X_0=1$ g/L)

| T(°C) | 20 | 25 | 30 | 35 | 40 | 45 | 50 |
|--------------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|
| q_d (mg/g) | 25,12 | 25.91 | 27.61 | 30.018 | 35.12 | 33.21 | 31.38 |
| % giderim | 24.98 | 25.12 | 27.41 | 28.94 | 33.45 | 32.26 | 30.25 |

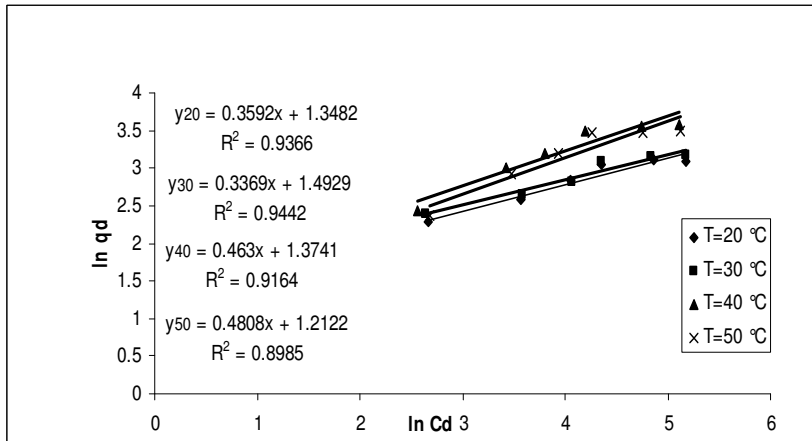
4.1.2. Denge Modellenmesi

Bu bölümde farklı sıcaklıklarda, pH'nın 5.0, biyosorbent derişiminin 1 g/L'de sabit tutulması ile Cu(II)'ın *U. rigida*'ya biyosorpsiyonunda elde edilen verilere Langmuir ve Freundlich modellerine uygunluğu araştırılmıştır. Cu(II) iyonlarının *U. rigida*'ya biyosorpsiyonunda her bir izoterme ait izoterm sabitleri Microsoft Excel programı yardımı ile hesaplanmıştır. 20, 30, 40, 50 °C sıcaklık değerleri için

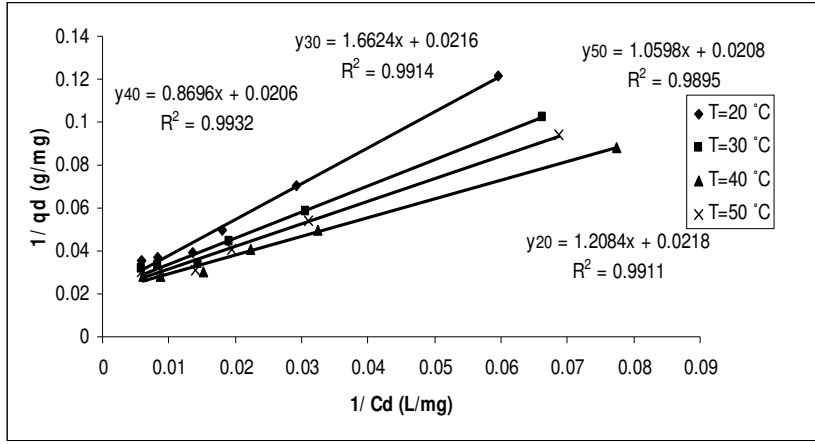
deneysel denge izotermeleri, doğrusal Freundlich izotermeleri ve Langmuir izotermeleri sırasıyla Şekil 4.1.8, 4.1.9, 4.1.10'da verilmiştir.



Şekil 4.1.8. Cu(II) iyonlarının *U. rigida*'ya biyosorpsiyonunda deneysel denge izotermi ($X_0=1$ g/L, , pH= 5.0)



Şekil 4.1.9. Cu (II) iyonlarının *U. rigida*'ya biyosorpsiyonunda doğrusal Freundlich İzotermeleri ($X_0=1$ g/L, pH= 5.0).



Şekil 4.1.10. Cu (II) iyonlarının *U. rigida*'ya biyosorpsiyonunda doğrusal Langmuir izotermi ($X_0=1$ g/L, $T=40$ °C, $pH=5.0$)

Çizelge 4.1.4'de farklı sıcaklıklarda Cu(II) iyonlarının *U. rigida*'ya biyosorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich izoterm modeli sabitleri ve korelasyon katsayıları verilmiştir.

Çizelge 4.1.4. Cu (II) iyonlarının *U. rigida*'ya biyosorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri ($pH=5.0$, $X_0=1$ g/L, deneysel $C_{0,Cu(II)}=100$ mg/L)

| T °C | Freundlich İzotermi | | | Langmuir İzotermi | | |
|------|---------------------|-------|-------|-------------------|-------------|-------|
| | K_f | n_f | R^2 | Q^0 (mg/g) | K_a (L/g) | R^2 |
| 20 | 3.85 | 2.78 | 0.937 | 45.87 | 0.018 | 0.991 |
| 30 | 4.45 | 2.97 | 0.944 | 46.30 | 0.013 | 0.991 |
| 40 | 3.95 | 2.16 | 0.917 | 48.54 | 0.024 | 0.993 |
| 50 | 3.36 | 2.08 | 0.899 | 48.08 | 0.020 | 0.989 |

Çizelge 4.1.4'den, Cu(II) iyonlarının *U. rigida*'ya biyosorpsiyonunda denge verilerinin Langmuir izoterm modeline Freundlich izoterm modelinden daha iyi uyduğu görülmektedir. Ayrıca çalışılan sıcaklıklarda en yüksek biyosorpsiyon kapasitesi 40 °C için 48.54 mg/g olarak belirlenmiştir.

4.1.3. Kinetik Parametrelerin Belirlenmesi

4.1.3.1. Cu(II) iyonlarının *U. rigida*'ya biyosorpsiyon mertebesinin belirlenmesi

Cu(II) iyonlarının *U. rigida*'ya biyosorpsiyonunda biyosorpsiyon hızı;

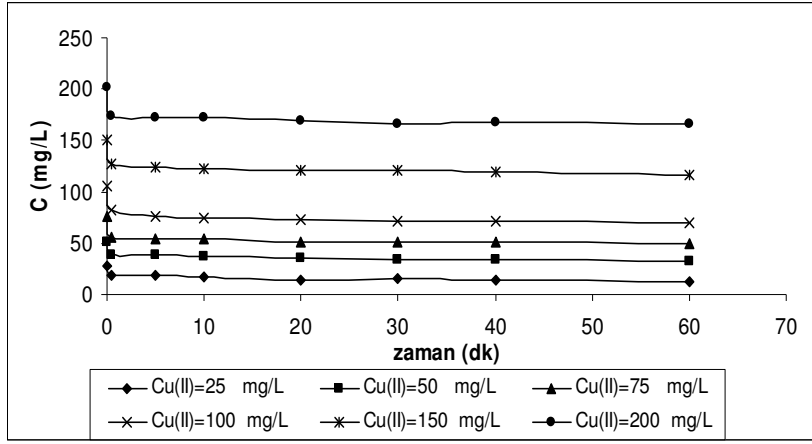
$$\frac{-dC}{dt} = kC^n \quad (4.1.1)$$

Eşitliği ile ifade edilir. Burada, C, ortamda kalan Cu(II) derişimi (mg/L), t, zaman (dk), k, hız sabiti, n ise biyosorpsiyon mertebesidir. Eşitlik 4.1.1'de verilen ve ortamda adsorplanmadan kalan Cu(II) derişiminin zamanla derişimini içeren grafiklerde t=0 anında eğriye çizilen teğetlerin eğimi başlangıç biyosorpsiyon hızını vermektedir. Farklı başlangıç Cu(II) derişimlerinde yapılan deneylerden elde edilecek başlangıç hızlarının başlangıç derişimi ile derişimini veren ve Eşitlik 4.1.2 ile ifade edilen eşitliğe göre

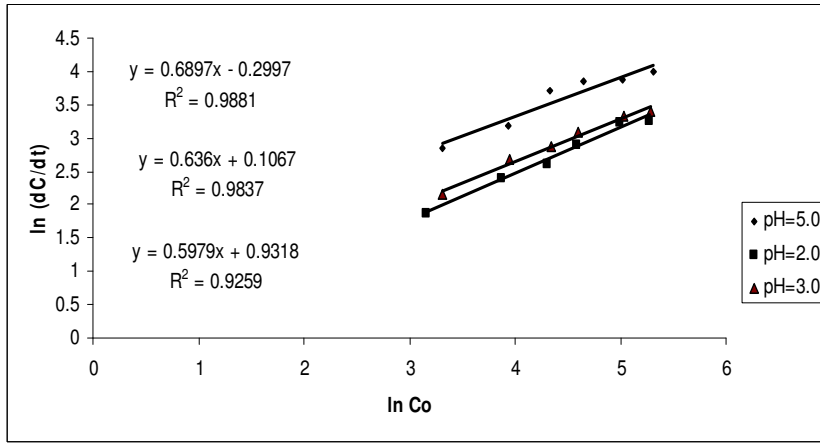
$$\ln\left(\frac{-dC}{dt}\right) = \ln k + n \ln C_0 \quad (4.1.2)$$

eğimi n (mertebe), kayması ln k olan bir doğru elde edilir.

Farklı başlangıç pH değerleri için Cu(II) iyonlarının *U. rigida*'ya biyosorpsiyon mertebesi ve hız sabiti değerleri Şekil 4.1.12'deki verilerden yararlanılarak hesaplanmış ve Çizelge 4.1.5'de sunulmuştur. Çizelge 4.1.5'den başlangıç pH değerlerinin artışı ile k değerlerinin arttığı, n değerlerinin ise yaklaşık 0.6-0.7 aralığında olduğu görülmektedir. n değerlerinin ortalaması Cu(II)'ın *U. rigida*'ya biyosorpsiyon mertebesi olarak kabul edilirse pH=5.0'de, Cu(II)'ın *U. rigida*'ya biyosorpsiyon hızınının eşitliği: $-r_{ad,Cu(II)} = 2.50 C_{Cu(II)}^{0.64}$ şeklinde olur.



Şekil 4.1.11. Farklı başlangıç Cu(II) derişimlerinde ortamda kalan Cu(II) derişiminin zamanla değişimi ($T=40^{\circ}\text{C}$, $X_0=1\text{ g/L}$, $\text{pH}=5.0$)



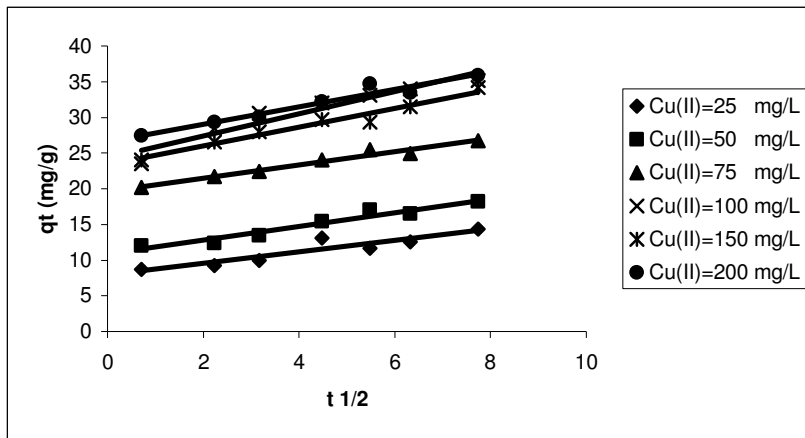
Şekil 4.1.12. ln C₀ grafiği-ln (dC/dt)- ($T=40^{\circ}\text{C}$, $X_0=1.0\text{ g/L}$)

Çizelge 4.1.5. Cu(II) iyonlarının *U.rigida*'ya biyosorpsiyonunda farklı pH'larda hız sabiti ve n değerleri ($T=40^{\circ}\text{C}$, $X_0=1.0\text{ g/L}$)

| pH | k | n | R ² |
|-----|------|-------|----------------|
| 2.0 | 0.74 | 0.690 | 0.988 |
| 3.0 | 1.11 | 0.636 | 0.984 |
| 5.0 | 2.50 | 0.598 | 0.926 |

4.1.3.3. Weber-Morris Modeli (Tanecik İçi Difüzyon)

Bakır(II) iyonlarının *U. rigida*'ya biyosorpsiyonunda Weber-Morris modeli sıcaklık 30 °C, biyosorbent derişimi 1 g/L, pH=5.0 ve farklı başlangıç Cu(II) derişimlerinde elde edilen verilere uygulanmış ve Şekil 4.1.13'te verilmiştir. Weber-Morris modeline göre tanecik içi difüzyon katsayıları, Eşitlik 2.8'e göre $t^{1/2}$ 'ye karşı q_t değerlerinin eğiminden hesaplanmıştır. Weber-Morris modeline göre oluşturulan doğruların orijinden geçmesi tanecik içi difüzyonun proses için hız sınırlayıcı basamak olduğu anlamındadır[17]. Cu(II) iyonlarının *U. rigida*'ya biyosorpsiyon verilerinin Eşitlik 2.8'de verilen Weber Morris modeline uygunluğu Şekil 4.1.13'de verilmiştir. Şekil 4.1.13'e göre elde edilen doğrular orijinden geçmemiş ve kayma değerlerinin olduğu gözlenmiştir. Bunun anlamı Cu(II) iyonlarının *U. rigida*'ya biyosorpsiyonunda tanecik içi taşınımın yanında dış difüzyonunda etkin olduğudur. Farklı başlangıç Cu(II) derişimlerinde Şekil 4.1.13 yardımı ile hesaplanan tanecik içi difüzyon katsayıları, korelasyon katsayıları ve kayma değerleri Çizelge 4.1.6'da verilmiştir. Çizelge 4.1.6'dan tanecik içi difüzyon katsayısının sürücü gücün artışı ile optimum başlangıç derişimine kadar arttığı görülmektedir. Tanecik içi difüzyon katsayısının değeri, çözünen moleküllerin tanecik içindeki, adsorbsiyon bölgelerine ilerledikçe azalır. Bu da tanecik içi difüzyonun yatışkın olmayan bir proses olmasından kaynaklanmaktadır [52].



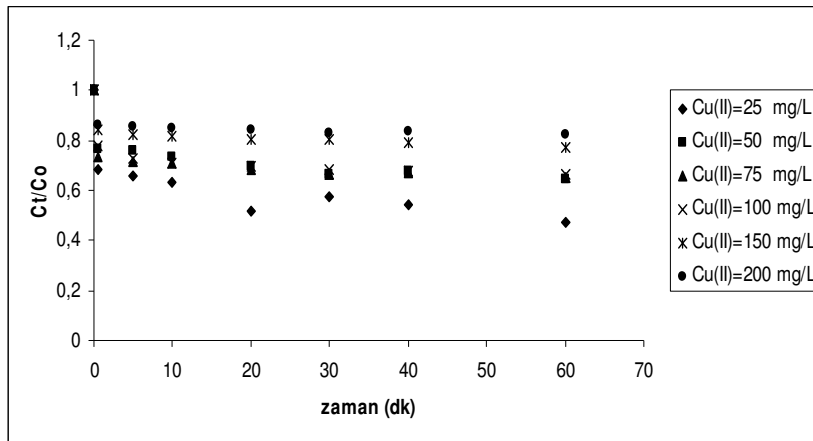
Şekil 4.1.13. Cu(II) iyonlarının *U. rigida*'ya biyosorpsiyonunda farklı başlangıç derişimlerinde Weber-Morris Grafikleri

Çizelge 4.1.6. Cu(II) iyonlarının *U.rigida*'ya biyosorpsiyonunda farklı başlangıç derişimlerinde tanecik içi difüzyon katsayıları, korelasyon sayıları ve kayma değerleri

| Co(mg/L) | 25 | 50 | 75 | 100 | 150 | 200 |
|----------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| K_i | 0.8002 | 0.9237 | 0.9321 | 1.5585 | 1.3228 | 1.2157 |
| R^2 | 0.8618 | 0.9703 | 0.9686 | 0.915 | 0.9595 | 0.9445 |
| I | 7.930 | 10.842 | 19.632 | 23.337 | 24.261 | 26.629 |

4.1.3.3. Sınır Tabaka (Boundary-Layer) difüzyon modeli

Bakır(II) iyonlarının *U.rigida*'ya biyosorpsiyonunda Sınır Tabaka (Boundary-Layer) difüzyon modeli sıcaklık 30 °C, biyosorbent derişimi 1 g/L, pH=5.0'de, farklı başlangıç çözünen derişimlerinden elde edilen verilere uygulanmış ve t'ye karşı C_t/C_0 değerleri Şekil 4.1.14'te verilmiştir. Bu eğrilere t=0'da çizilen teğetlerin eğiminden hesaplanan dış kütle aktarım katsayıları Çizelge 4.1.7'de sunulmuştur. Dış kütle aktarım katsayıları, sürücü gücün artmasına bağlı olarak artan Cu(II) derişimi ile azalmaktadır. β_L değerlerinin artması kütle aktarım direncinin azaldığını göstermektedir [52].



Şekil 4.1.14. Cu(II) iyonlarının *U. rigida*'ya biyosorpsiyonunda farklı başlangıç Cu(II) derişimlerinde C_t/C_0 değerlerinin zamanla değişimi

Çizelge 4.1.7. Cu(II) iyonlarının *U.rigida*'ya biyosorpsiyonunda farklı başlangıç derişimlerinde dış kütle aktarım katsayıları

| | | | | | | |
|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Co (mg/L) | 25 | 50 | 75 | 100 | 150 | 200 |
| β_{LS} (1/cm) | 0.065 | 0.056 | 0.053 | 0.052 | 0.034 | 0.028 |
| R^2 | 0.994 | 0.925 | 0.978 | 0.968 | 0.980 | 0.988 |

4.1.4. Termodinamik Parametrelerin Belirlenmesi

Ağır metal içeren çözelti, biyosorbent ile temas ettirildiğinde metalin hemen biyosorplanmaya başladığını, daha sonra biyosorplanma hızı yavaşlayarak belli bir süre sonunda sabit kaldığı gözlemlenmektedir. Böyle bir sistemde biyosorplanma hızının desorpsiyon hızına eşit olduğu görülmektedir. Biyosorbentteki ağır metal derişimi ile çözültide bulunan ağır metal derişimi dengededir, bu da biyosorpsiyon prosesinin dengede tersinir bir sistem olduğunu göstermektedir. Böylece termodinamik çalışmalar bu sistem için uygulanabilmektedir[22].

Biyosorpsiyonun fizibilitesini belirlemek amacıyla standart serbest enerji (ΔG^0), entalpi değişimi (ΔH^0) ve entropi değişimi (ΔS^0) gibi termodinamik parametreler hesaplanır. Gibb's serbest enerji değişimi denge sabitine aşağıdaki eşitlikle bağlıdır:

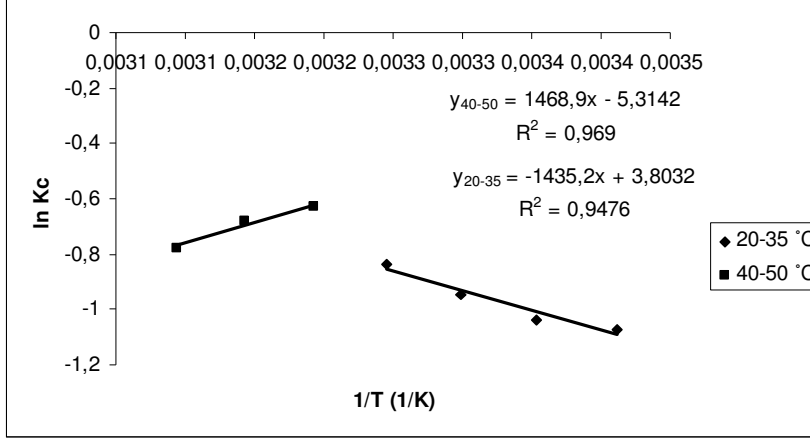
$$\Delta G^0 = - RT \ln K_c \quad (4.1.3)$$

Termodinamik yasalarına göre sabit sıcaklıkta Gibb's serbest enerji değişimi, entalpi değişimi (ΔH^0) ve entropi değişimi (ΔS^0)' ne bağlı olarak da ifade edilebilir:

$$\ln K_c = \left(\frac{\Delta S^0}{R} \right) - \left(\frac{\Delta H^0}{RT} \right) \quad (4.1.4)$$

Burada K_c denge sabitidir. K_c denge sabiti adsorplanan Cu(II) derişiminin adsorplanmadan kalan Cu(II) derişimine oranından hesaplanmıştır. Cu(II) iyonlarının

U. rigida'ya biyosorpsiyonunda entalpi değişimi (ΔH°) ve entropi değişimi (ΔS°) değerleri $1/T$ 'ye karşı $\ln K_c$ grafiğinden elde edilen doğruların eğim ve kaymasından hesaplanmıştır (şekil 4.1.15).



şekil 4.1.15. $1/T$ - $\ln K_c$ grafiği(Van't Hoff) ($X_0=1$ g/L, deneysel $C_{0Cu(II)}=100$ mg/L, pH=5.0)

şekil 4.1.15 yardımı ile hesaplanan termodinamik parametrelerin değerleri izelge 4.1.8'de verilmiştir. Elde edilen pozitif (ΔG°) değerleri biyosorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşmediğini biyoisorpsiyonun gerçekleşmesi için bir enerji bariyerinin bulunduğunu gostermektedir. 40 °C'den düşük sıcaklıklarda (ΔH°)'nin pozitif, 40 °C'den yüksek sıcaklıklarda (ΔH°)'nin negatif değerleri Cu(II) iyonlarının *U. rigida*'ya biyosorpsiyonunda optimum sıcaklığın 40 °C'ye yakın bir değerde olduğunu doğrulamaktadır. Ayrıca 40 °C sıcaklıkta denge sabiti K_c en yüksek değeri almıştır. Bu da optimum sıcaklığın 40 °C'de olduğunu doğrulamaktadır.

Çizelge 4.1.8. Cu (II) iyonlarının *U. rigida* ile giderimi için termodinamik parametreler ($X_0=1$ g/L, deneysel $C_{0Cu(II)}=100$ mg/L, pH=5.0).

| T (°C) | K_c | ΔG° (kJ/mol) | $-T\Delta S^\circ$ | ΔH° (kJ/mol) |
|--------|-------|---------------------------|--------------------|---------------------------|
| 20 | 0.343 | 2.663 | -9.269 | 11.932 |
| 25 | 0.355 | 2.505 | -9.427 | |
| 30 | 0.388 | 2.347 | -9.586 | |
| 35 | 0.434 | 2.188 | -9.744 | |
| 40 | 0.532 | 1.622 | 13.834 | -12.212 |
| 45 | 0.505 | 1.843 | 14.055 | |
| 50 | 0.460 | 2.064 | 14.276 | |

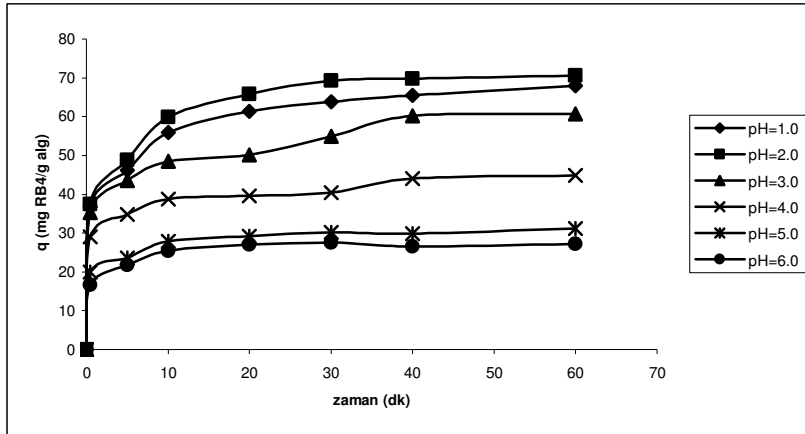
4.2. REACTİVE BLUE 4 BOYARMADDESİNİN *Ulva rigida*'ya BİYOSORPSİYONU

Bu bölümde, RB4 boyarmaddesinin *Ulva rigida*'ya biyosorpsiyonuna başlangıç pH'sı, biyosorbent derişimi, başlangıç RB4 derişimi ve sıcaklık gibi çevresel parametrelerin etkisi araştırılarak optimum koşullar belirlenmiştir. Ayrıca denge modellemesi, kinetik ve termodinamik parametrelerin belirlenmesi çalışmaları yapılmış ve bulgular aşağıda sunulmuştur.

4.2.1 Çevresel Koşulların Etkisinin Araştırılması

4.2.1.1. Başlangıç pH Etkisi

RB4 boyarmaddesinin *U. rigida*'ya byosorpsiyonuna başlangıç pH'sının etkisi 30 °C sıcaklığında, 1 g/L biyosorbent derişiminde ve 100 mg/L başlangıç boyarmadde derişiminde sabit tutulup, başlangıç pH'sının 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0 değerlerinde değiştirilmesi ile araştırılmıştır. Farklı başlangıç pH'larında RB4 boyarmaddesinin *U. rigida*'ya zamanla biyosorpsiyonu Şekil 4.2.1'de, denge anındaki biyosorbent başına giderilen miktarlar Şekil 4.2.2'de sunulmuştur.



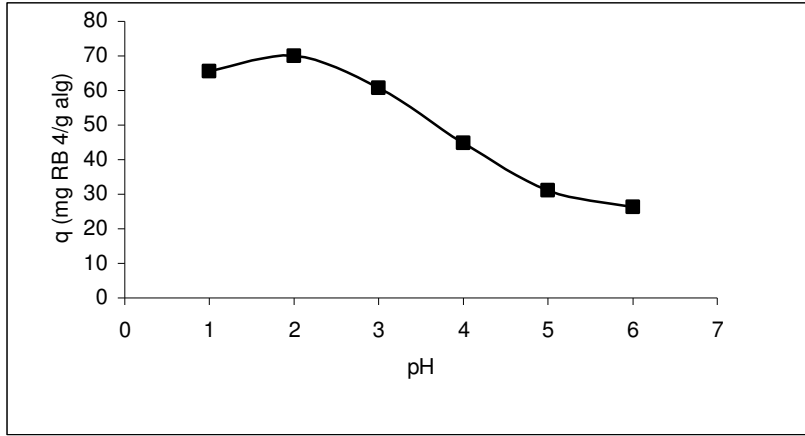
Şekil 4.2.1: Farklı pH değerlerinde RB4 boyarmaddesinin *U. rigida*'ya biyosorpsiyonunun zamanla değişimi (T=30 °C, X₀=1 g/L, deneysel C_{0RB4}=100 mg/L)

Şekil 4.2.1 ve 4.2.2'den görüleceği gibi en yüksek RB4 boyarmaddesi giderimi pH=2.0'de, en düşük RB4 boyarmaddesi giderimi ise pH=6.0'da elde edilmiştir. Reaktif boyarmaddeler, anyonik karakterli azo grubuna dahil boyarmaddelerdir[5]. Nispeten pH=1.0'de de RB4'ün yüksek giderimlerin gözlenmesi düşük pH'larda pozitif yüklenen biyosorbent yüzeyi ile anyonik yapılu boyarmadde molekülleri arasındaki elektrostatik etkileşimin bir sonucu olabilir. 3.0'ın altındaki pH'larda daha etkin RB4 giderimi, önceki bölümde belirtildiği gibi algin izoelektrik noktasının pH 3.0'da olduğunu doğrulayan bir sonuçtur. Çizelge 4.2.1'de farklı pH'larda 60. dk denge anındaki % giderimler ve birim biyosorbent kütlelerinde biyosorplanan madde miktarları verilmiştir. Şekil 4.2.2 denge anında *U. rigida*'ya adsorplanan RB4 miktarlarının pH ile değişimini göstermektedir.

Çizelge 4.2.1. Farklı pH'larda RB4 boyarmaddesinin *U.rigida*'ya biyosorpsiyonunda birim biyosorbent kütlelerinde adsorplanan miktar ve % giderim değerleri (T=30 °C, deneysel $C_{0RB4}=100\text{mg/L}$ ve $X_0=1\text{g/L}$).

| Başl. pH | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| % giderim | 65.20 | 69.46 | 60.80 | 44.40 | 30.27 | 26.49 |
| q_d (mg/g) | 67.92 | 70.51 | 60.64 | 44.80 | 31.18 | 27.28 |

Çizelge 4.2.1'den RB4 boyarmaddesinin *U.rigida*'ya biyosorpsiyonunda en yüksek giderimler başlangıç pH'sı 2.0' de elde edilmiştir. pH=2.0'de, birim biyosorbent kütlelerinde giderilen RB4 miktarı 70.51 mg/g, giderim yüzdesi % 69.46 olarak belirlenmiştir.

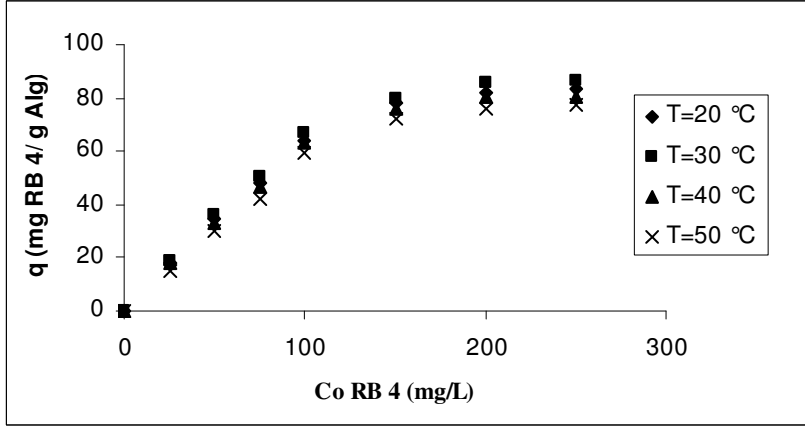


Şekil 4.2.2. Denge anında birim biyosorbent kütlelerinde *Ulva rigida*'ya adsorplanan RB4 miktarlarının başlangıç pH'sı ile değişimi (T=30 °C, X₀=1.0 g/L deneysel C_{0RB4}=100mg/L)

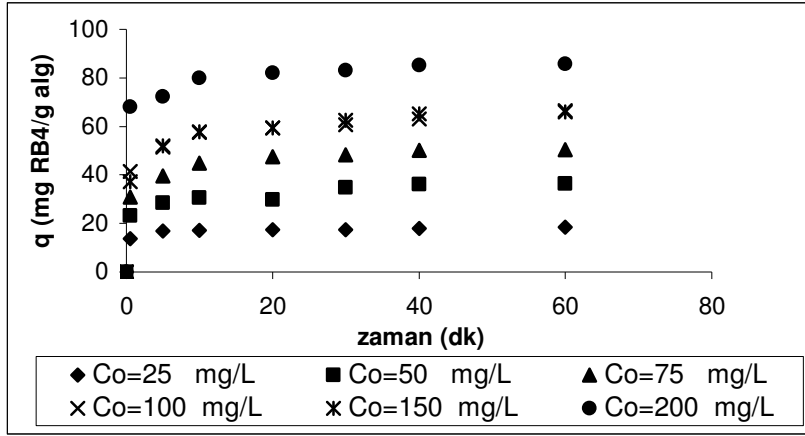
4.2.1.2. Başlangıç RB4 Derişiminin Etkisi

RB4 boyarmaddesinin *U. rigida*'ya biyosorpsiyonuna başlangıç RB4 derişiminin etkisi 1 g/L biyosorbent derişiminde, başlangıç pH'sı 2.0'de sabit tutularak farklı sıcaklıklarda ve farklı başlangıç RB4 derişimlerinde incelenmiştir. Farklı başlangıç RB4 derişimlerinde ve farklı sıcaklıklarda elde edilen verilerin değerlendirilmesi ile başlangıç RB4 derişimi ile birim biyosorbent kütlelerinde adsorplanan RB4 miktarlarının değişimi Şekil 4.2.3'te, farklı RB4 derişimlerinde ve 30 °C sıcaklıkta biyosorplanan RB4 miktarlarının zamanla değişimi ise Şekil 4.2.4'de verilmiştir. Şekil 4.2.3'den görüleceği gibi farklı sıcaklıklarda başlangıç RB4 derişiminin 200 mg/L değerine kadar birim biyosorbent kütlelerinde biyosorplanan RB4 miktarları sürücü gücün artması ile artmış, daha yüksek RB4 derişimlerinde biyosorbentin doygunluğa ulaşması nedeni ile giderimler yaklaşık sabit kalmıştır.

Şekil 4.2.4'den, RB4'ün *U. rigida*'ya biyosorpsiyonunun çok hızlı gerçekleştiği, yaklaşık 10. dakikada biyosorpsiyonun tamamlandığı görülmektedir. Bu RB4'ün *U. rigida*'ya biyosorpsiyonunun fiziksel adsorpsiyon ile gerçekleştiğini göstermektedir.



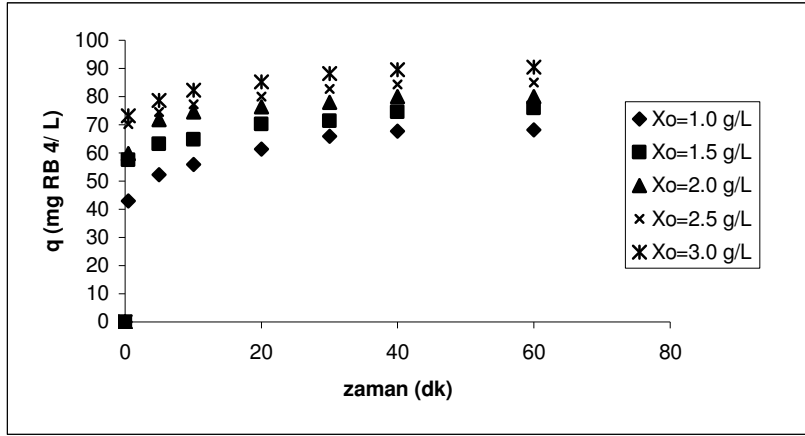
Şekil 4.2.3. Farklı sıcaklıklarda RB4 boyarmaddesinin *U.rigida*'ya biyosorpsiyonuna başlangıç çözünen derişiminin etkisi (pH= 2.0, X₀=1 g/L,)



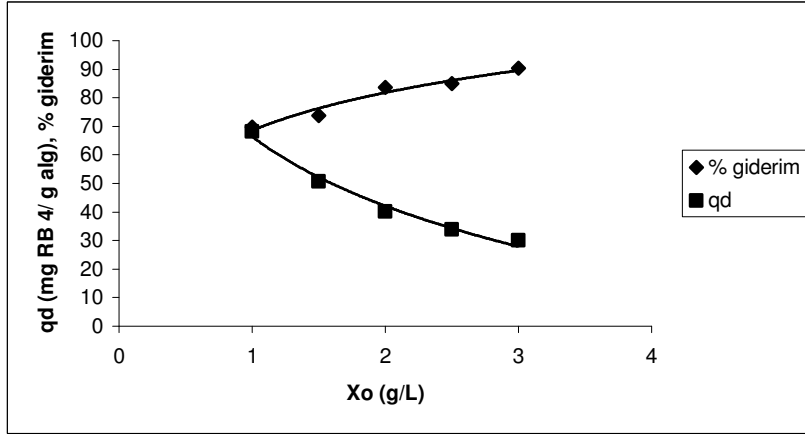
Şekil 4.2.4. Farklı RB4 başlangıç derişimlerinde RB4 boyarmaddesinin *U. rigida*'ya biyosorpsiyonunun zamanla değişimi. (pH= 2.0, X₀=1 g/L, T= 30 °C)

4.2.1.3. Biyosorbent Derişiminin Etkisi

RB4 boyarmaddesinin *U. rigida*'ya biyosorpsiyonuna biyosorbent derişiminin etkisi, başlangıç RB4 derişimi 100 mg/L, pH=2.0 ve T=30°C'de; biyosorbent derişimlerinin 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 ve 3.0 g/L değerlerinde değiştirilmesi ile araştırılmıştır. Adsorplanan RB4 derişimlerinin zamanla değişimi Şekil 4.2.5'te verilmiştir. Şekil 4.2.6. denge anında, % giderilen madde ve biyosorplanan RB4 derişimlerinin biyosorbent derişimi ile değişimini göstermektedir.



Şekil 4.2.5. Farklı biyosorbent derişimlerinde biyosorplanan RB4 derişimlerinin zamanla değişimi. (pH= 2.0, T= 30 °C, deneysel $C_{0RB 4}=100$ mg/L)



Şekil 4.2.6. *Ulva rigida* derişiminin % giderilen madde miktarı ve denge giderimi üzerine etkisi (T=30°C, pH=2.0, deneysel $C_{0RB 4}= 100$ mg/L)

Şekil 4.2.6 ve Çizelge 4.2.2 biyosorbent derişiminin 1 g/L'den 3 g/L' ye artması ile % giderilen RB4'ün arttığını, fakat birim biyosorbent kütlelerinde biyosorplanan RB4 miktarlarının azaldığını göstermektedir. Birim biyosorbent kütlelerinde giderilen RB4 miktarı 1 g/L biyosorbent derişiminde, 70.51 mg/g'dan, 3 g/L biyosorbent derişiminde 30.12 mg/g'a azalmıştır. 1 g/L biyosorbent derişiminde biyosorbent daha verimli kullanılmıştır. Yüksek biyosorbent derişimlerinde biyosorbent tam kapasiteyle kullanılamamıştır. Yüksek biyosorbent derişimlerinde topaklaşma nedeniyle etkin yüzey alanındaki azalma bu sonucu ortaya çıkarmış olabilir.

Çizelge 4.2.2. RB4'ün *Ulva rigida*'ya biyosorpsiyonunda birim biyosorbent kütlesinde adsorplanan miktarlarının ve % giderimlerin *U. rigida* derişimi ile değişimi.

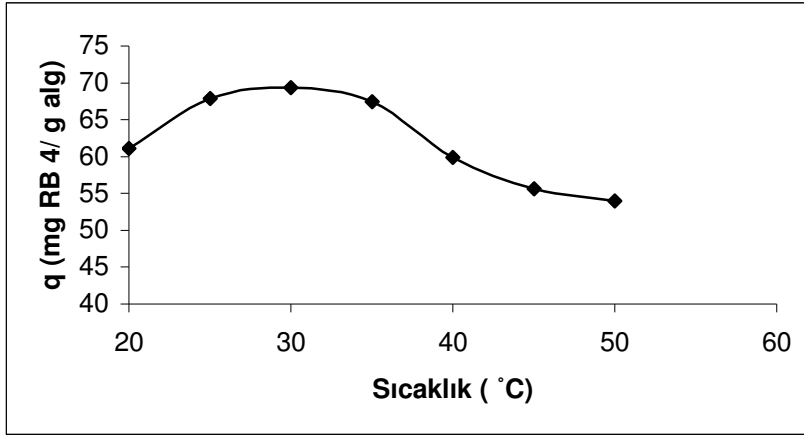
| | | | | | |
|-----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Xo(g/L) | 1.0 | 1.5 | 2.0 | 2.5 | 3.0 |
| % giderim | 69.73 | 73.74 | 83.62 | 84.90 | 90.35 |
| q _d (mg/g) | 70.51 | 50.60 | 40,03 | 33,96 | 30,12 |

4.2.1.4 Sıcaklığın Etkisi

RB4 boyarmaddesinin *U. rigida*'ya biyosorpsiyonuna sıcaklık etkisi pH=2.0, biyosorbent derişimi 1 g/L, başlangıç derişimi 100 mg/L'de sıcaklığın 20-50 °C'de değiştirilmesi ile araştırılmıştır. Şekil 4.2.7'de farklı sıcaklıklarda 60 dk sonunda giderilen madde miktarları verilmiştir. En yüksek giderim T=30°C'de elde edilmiştir. Boyarmaddelerin mikroorganizmalara biyosorpsiyonu belli sıcaklık aralıklarında ekzotermik [40,41,42] veya endotermik olabilmektedir [22, 33]. Şekil 4.2.7 30-50 °C arasında RB4'ün *U. rigida*'ya biyosorpsiyonunun ekzotermik olduğunu göstermektedir. Yüksek sıcaklıklarda biyosorpsiyonun azalması biyosorbent'in iç yapısındaki bağlanmaları engelleyecek bazı bozunmaların gerçekleştiğini düşündürebilir [30].

Çizelge 4.2.3. RB4 boyarmaddesinin *U. rigida*'ya biyosorpsiyonunda birim biyosorbent kütlesinde adsorplanan miktarların ve % giderimlerin sıcaklık ile değişimi (pH=2.0, deneysel C_{0RB4}=100 mg/L, X₀=1g/L).

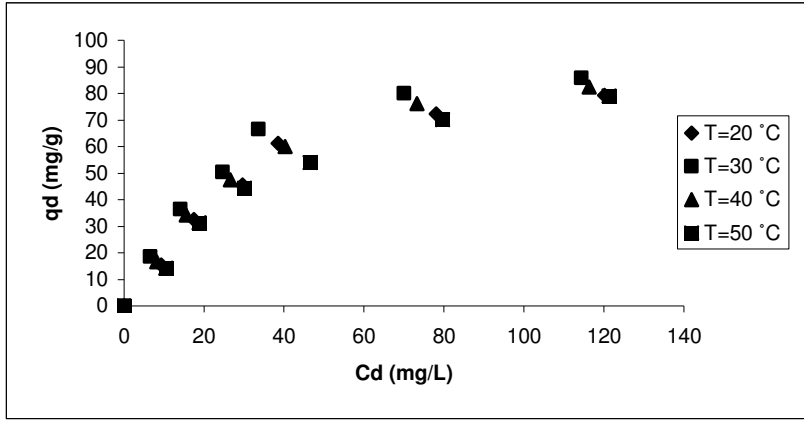
| | | | | | | | |
|-----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| T(°C) | 20 | 25 | 30 | 35 | 40 | 45 | 50 |
| q _d (mg/g) | 61.10 | 67.92 | 70.51 | 67.44 | 59.93 | 55.65 | 53.98 |
| % giderim | 60.50 | 67.12 | 69.46 | 66.54 | 59.03 | 55.96 | 53.12 |



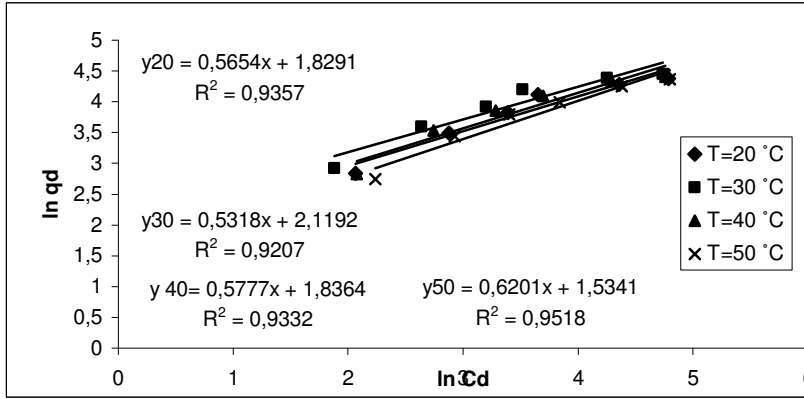
Şekil 4.2.7. RB4 boyarmaddesinin *U.rigida*'ya biyosorpsiyonuna sıcaklığın etkisi (pH= 2.0, $X_0=1.0$ g/L, deneysel $C_{0RB\ 4}=100$ mg/L)

4.2.2. Denge Modellenmesi

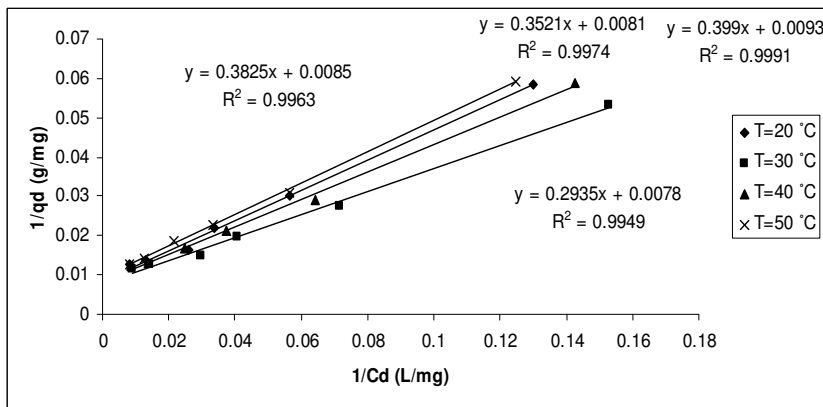
Bu bölümde RB4 boyarmaddesi için biyosorbent derişimi 1 g/L'de, başlangıç derişimi 100 mg/L'de, farklı sıcaklıklarda elde edilen verilere Langmuir ve Freundlich modellerine uygunluğu araştırılmış, RB4 boyarmaddesinin *U.rigida*'ya biyosorpsiyonunda her bir izoterme ait izoterm sabitleri hesaplanmıştır. RB4 boyarmaddesinin *U. rigida*'ya biyosorpsiyonunda her bir izoterme ait sabitler Microsoft Excel programı yardımı ile hesaplanmıştır. 20, 30, 40, 50 °C sıcaklık değerleri için deneysel denge izotermi, doğrusal Freundlich izotermi ve Langmuir izotermi sırasıyla Şekil 4.2.8, 4.2.9, 4.2.10'da verilmiştir. Çizelge 4.2.4'de farklı sıcaklıklarda RB4 boyarmaddesinin *U. rigida*'ya biyosorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich izoterm modeli sabitleri ve korelasyon katsayıları verilmiştir.



Şekil 4.2.8. RB4 boyarmaddesinin *U. rigida*'ya biyosorpsiyonunda deneysel denge izotermini ($X_0=1$ g/L, $T=30$ °C, $pH= 2.0$)



Şekil 4.2.9. RB4 boyarmaddesinin *U. rigida*'ya biyosorpsiyonunda doğrusal Freundlich İzotermini ($X_0=1$ g/L, $T=30$ °C, $pH= 2.0$)



Şekil 4.2.10. RB4 boyarmaddesinin *U. rigida*'ya biyosorpsiyonunda doğrusal Langmuir izotermini ($X_0=1$ g/L, $pH= 2.0$)

Çizelge 4.2.4. RB4 boyarmaddesinin *U. rigida*'ya biyosorbsiyonunda Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri (pH=2.0, Xo=1 g/L, deneysel C_{0RB4}= 100 mg/L)

| T °C | Freundlich İzotermi | | | Langmuir İzotermi | | |
|------|---------------------|------|----------------|-----------------------|----------------|----------------|
| | K _f | n | R ² | Q ^o (mg/g) | K _a | R ² |
| 20 | 1.89 | 1.57 | 0.916 | 117.65 | 0.022 | 0.9963 |
| 30 | 3.13 | 0.88 | 0.900 | 128.20 | 0.025 | 0.9949 |
| 40 | 0.95 | 0.73 | 0.917 | 123.46 | 0.023 | 0.9974 |
| 50 | 3.14 | 2.01 | 0.891 | 107.53 | 0.023 | 0.9991 |

Çizelge 4.2.4'den, RB4 boyarmaddesinin *U. rigida*'ya biyosorbsiyonunda denge verilerinin Langmuir izoterm modeline Freundlich izoterm modelinden daha iyi uyduğu görülmektedir. Ayrıca çalışılan sıcaklıklarda en yüksek biyosorpsiyon kapasitesi 30 °C için 128.20 mg RB4/g alg olarak belirlenmiştir.

4.2.3. Kinetik Parametrelerin Belirlenmesi

4.2.3.1. RB4 boyarmaddesinin *Ulva rigida*'ya biyosorpsiyon mertebesinin belirlenmesi

RB4'ün *U. rigida*'ya biyosorpsiyonunda biyosorpsiyon hızı;

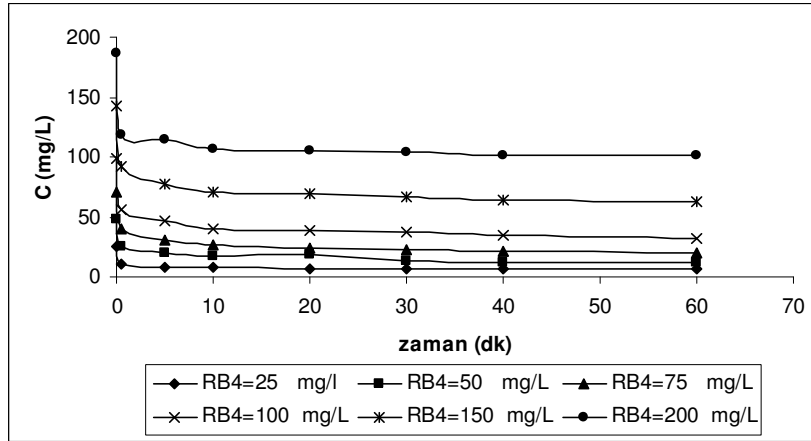
$$\frac{-dC}{dt} = kC^n \quad (4.2.1)$$

eşitliği ile ifade edilir. Burada, C, ortamda kalan RB4 derişimi (mg/L), t, zaman (dk), k, hız sabiti, n ise biyosorpsiyon mertebesidir. Eşitlik 4.2.2'de verilen ve ortamda adsorplanmadan kalan RB4 derişiminin zamanla değişimini içeren grafiklerde t=0 anında eğriye çizilen teğetlerin eğimi başlangıç biyosorpsiyon hızını vermektedir. Farklı başlangıç RB4 derişimlerinde yapılan deneylerden elde edilecek başlangıç hızlarının başlangıç derişimi ile değişimini veren ve Eşitlik 4.2.2 ile ifade edilen eşitliğe göre

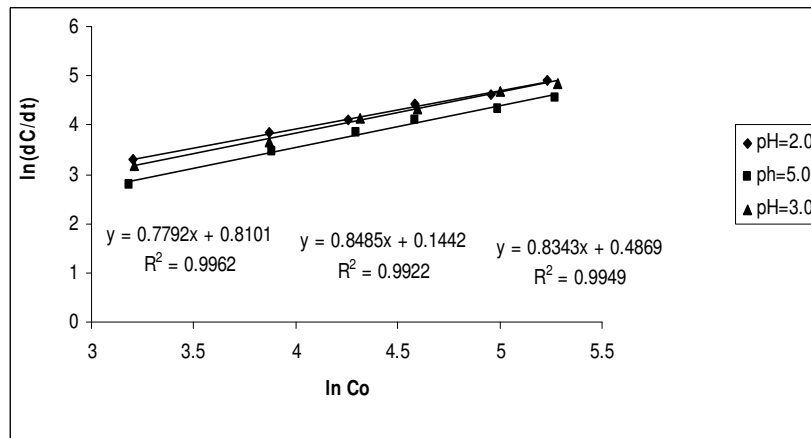
$$\ln\left(\frac{-dC}{dt}\right) = \ln k + n \ln C_0 \quad (4.2.2)$$

eğimi n (mertebe), kayması ln k olan bir doğru elde edilir.

Farklı başlangıç pH değerleri için RB4 boyarmaddesinin *U. rigida*'ya biyosorpsiyon mertebesi ve hız sabiti değerleri Şekil 4.2.12'deki verilerden yararlanılarak hesaplanmış ve Çizelge 4.2.5'de sunulmuştur. Çizelge 4.2.5'den başlangıç pH değerlerinin artışı ile k değerlerinin azaldığı, n değerlerinin ise yaklaşık 0.7-0.8 aralığında olduğu görülmektedir.



Şekil 4.2.11. Farklı başlangıç derişimlerinde ortamda kalan RB4 derişiminin zamanla değişimi(T=30°C, X₀=1 g/L, pH=2.0)



Şekil 4.2.12. ln C₀ grafiği-ln (dC/dt) (T=30 °C, X₀=1.0 g/L)

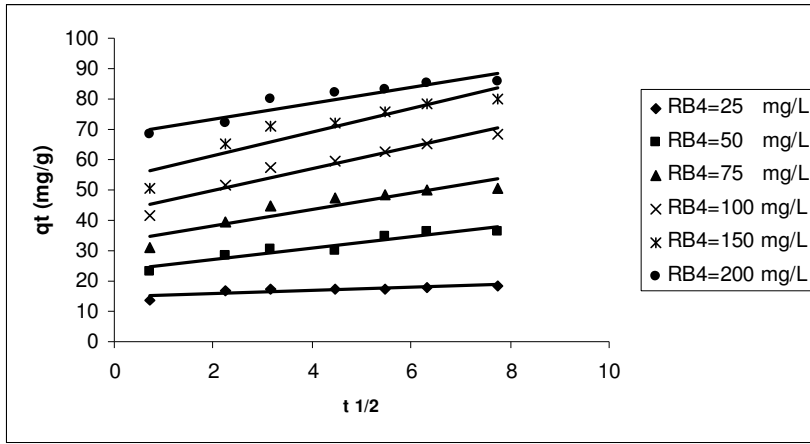
Çizelge 4.2.5. RB4 boyarmaddesinin *U.rigida*'ya biyosorpsiyonunda farklı pH'larda hız sabiti ve n değerleri (T=30 °C, deneysel C_{0RB4}=100 mg/L, X₀=1.0 g/L)

| pH | k | n | R ² |
|-----|------|-------|----------------|
| 2.0 | 2.24 | 0.779 | 0.996 |
| 3.0 | 1.63 | 0.834 | 0.992 |
| 5.0 | 1,15 | 0.848 | 0.995 |

Çizelge 4.2.5'ten n değerlerinin ortalaması RB4 boyarmaddesinin *U. rigida*'ya biyosorpsiyon mertebesi olarak kabul edilirse pH=2.0'de, RB4 boyarmaddesinin *U. rigida*'ya biyosorpsiyon hızının eşitliği: $-r_{ad,RB4} = 2.24 C_{RB4}^{0.82}$ şeklinde olur.

4.2.3.2. Weber-Morris Modeli (Tanecik İçi Difüzyon)

RB4 boyarmaddesinin *U.rigida*'ya biyosorpsiyonunda Weber-Morris modeli sıcaklık 30 °C, biyosorbent derişimi 1 g/L, pH=2.0 ve farklı başlangıç çözünen derişimleri için uygulanmış ve Şekil 4.2.13'te verilmiştir. Weber-Morris modeline göre tanecik içi difüzyon katsayıları, Eşitlik 2.8'e göre $t^{1/2}$ 'ye karşı q_t değerlerinin eğiminden hesaplanmıştır. Hesaplanan tanecik içi difüzyon katsayıları ve korelasyon sayıları Çizelge 4.2.6'da sunulmuştur. Şekil 4.2.13'e göre elde edilen doğrular orijinden geçmemiş ve kayma değerlerinin olduğu gözlenmiştir Bunun anlamı RB4 boyarmaddesinin *U. rigida*'ya biyosorpsiyonunda tanecik içi taşınımın yanında dış difüzyonun da etkin olduğudur. Farklı başlangıç RB4 derişimlerinde Şekil 4.2.13 yardımı ile hesaplanan tanecik içi difüzyon katsayıları, korelasyon katsayıları ve kayma değerleri, (I), Çizelge 4.2.6'da verilmiştir. Çizelge 4.2.6'dan tanecik içi difüzyon katsayısının sürücü gücün artışı ile optimum başlangıç derişimine kadar arttığı görülmektedir. Tanecik içi difüzyon katsayısının değeri, çözünen moleküllerin tanecik içindeki, adsorbsiyon bölgelerine ilerledikçe azalır bu da tanecik içi difüzyonun yatışkın olmayan bir proses olmasından kaynaklanmaktadır [52].



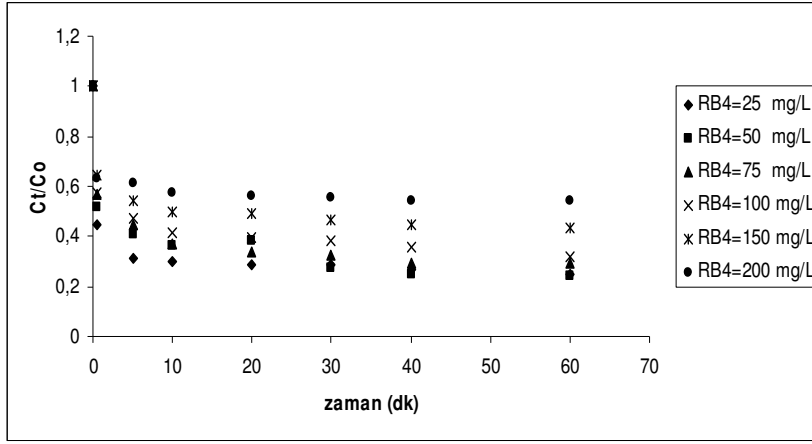
Şekil 4.2.13. RB4 boyarmaddesinin *U.rigida*'ya biyosorpsiyonunda farklı başlangıç derişimlerinde Webber-Morris Grafikleri

Çizelge 4.2.6. RB4 boyarmaddesinin *U.rigida*'ya biyosorpsiyonunda farklı başlangıç derişimlerinde tanecik içi difüzyon katsayıları, korelasyon sayıları ve kayma değerleri

| Co (mg/L) | 25 | 50 | 75 | 100 | 150 | 200 |
|-----------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| K_i | 0.5656 | 1.861 | 2.6619 | 3.6194 | 3.8423 | 3.605 |
| R^2 | 0.7394 | 0.908 | 0.8515 | 0.9376 | 0.8623 | 0.8862 |
| I | 14.629 | 23.367 | 33.051 | 42.446 | 53.835 | 68.350 |

4.2.3.3. Sınır Tabaka (Boundary-Layer) difüzyon modeli

RB4 boyarmaddesinin *U.rigida*'ya biyosorpsiyonunda Sınır Tabaka (Boundary-Layer) difüzyon modeli sıcaklık 30 °C, biyosorbent derişimi 1 g/L, pH=2.0'de, farklı başlangıç çözünen derişimlerinden elde edilen verilere uygulanmış ve t'ye karşı C_t/C_0 değerleri Şekil 4.2.14'te verilmiştir. Bu eğrilere t=0'da çizilen teğetlerin eğiminden hesaplanan dış kütle aktarım katsayıları Çizelge 4.2.7'de sunulmuştur. Dış kütle aktarım katsayıları, sürücü gücün artmasına bağlı olarak artan RB4 derişimi ile azalmaktadır. β_L değerlerinin artması kütle aktarım direncinin azaldığını göstermektedir [52].



Şekil 4.2.14. RB4 boyarmaddesinin *U.rigida*'ya biyosorpsiyonunda farklı başlangıç derişimlerinde Ct/Co değerlerinin zamanla değişimi.

Çizelge 4.2.7. RB4 boyarmaddesinin *U.rigida*'ya biyosorpsiyonunda farklı başlangıç derişimlerinde dış kütle aktarım katsayıları

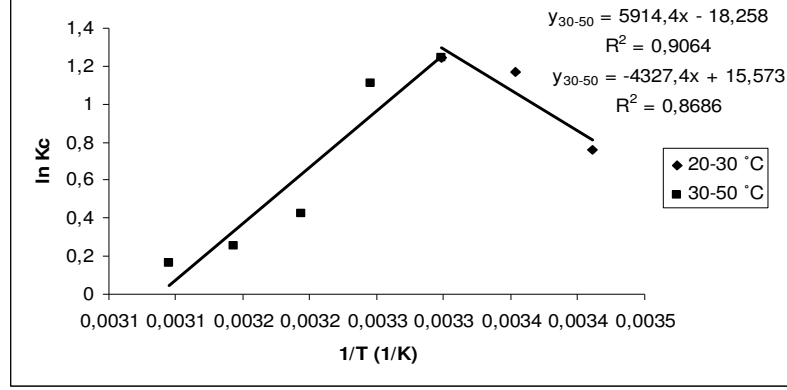
| Co (mg/L) | 25 | 50 | 75 | 100 | 150 | 200 |
|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| β_{LS} (1/cm) | 0.136 | 0.102 | 0.091 | 0.088 | 0.088 | 0.074 |
| R^2 | 0.929 | 0.945 | 0.938 | 0.917 | 0.940 | 0.918 |

4.2.4. Termodinamik Parametrelerin Belirlenmesi

Boyarmadde içeren bir çözelti uygun bir katı adsorbent ile temasa getirildiğinde boya önce hızla adsorplanır sonra bu hız yavaşlar ve sonunda sabitleşir. Bu noktada boyarmaddenin biyosorpsiyon hızı ile desorpsiyon hızı birbirine eşittir; yani dengededir. Termodinamik uygulamalar için yapılan en önemli kabul sistemin dengedeiken yapıldığıdır.

RB4 boyarmaddesinin *U.rigida*'ya biyosorpsiyonun fizibilitesini belirlemek amacı ile standart serbest enerji (ΔG°), entalpi değişimi (ΔH°) ve entropi değişimi (ΔS°) gibi termodinamik parametreler hesaplanmıştır. RB4 boyarmaddesinin *U.rigida*'ya biyosorpsiyonunda entalpi değişimi (ΔH°) ve entropi değişimi (ΔS°) değerleri $1/T$ 'ye karşı $\ln K_c$ grafiğinden elde edilen doğruların eğim ve kaymasından

hesaplanmıştır (Şekil 4.2.15). K_c , denge sabiti, RB4 boyarmaddesinin adsorplanan derişiminin adsorplanmadan kalan derişimine oranıdır.



Şekil 4.2.15. $1/T$ - $\ln K_c$ grafiği (Van't Hoff) ($X_0=1$ g/L, $C_{0RB4}=100$ mg/L, pH=2.0)

Hesaplanan termodinamik parametrelerin değerleri Çizelge 4.2.8'de verilmiştir. Elde edilen negatif (ΔG^0) değerleri biyosorpsiyonun kendiliğinden ve çok çabuk bir şekilde gerçekteştiğinin göstermektedir. 30 °C'den düşük sıcaklıklarda (ΔH^0)'nin pozitif, 30 °C'den yüksek sıcaklıklarda (ΔH^0)'nin negatif değerleri RB4 boyarmaddesinin *U. rigida*'ya biyosorpsiyonunda optimum sıcaklığın 30 °C'ye yakın bir değerde olduğunu gösterir. Ayrıca denge sabitinin, K_c , en yüksek değeri 30 °C'de almasıda bu sonucu doğrulamaktadır.

Çizelge 4.2.8. RB4 boyarmaddesinin *U. rigida* ile giderimi için termodinamik parametreler. ($X_0=1$ g/L, deneysel $C_{0RB4}=100$ mg/L, pH=2.0)

| T (°C) | K_c | ΔG^0 (kJ/mol) | - T ΔS^0 | ΔH^0 (kJ/mol) |
|--------|-------|-----------------------|------------------|-----------------------|
| 20 | 2.132 | -1.977 | 37.955 | 35.978 |
| 25 | 3.215 | -2.624 | 38.602 | |
| 30 | 3.464 | -3.272 | 39.25 | |
| 35 | 3.033 | -2.396 | -46.776 | -49.172 |
| 40 | 1.529 | -1.637 | -47.535 | |
| 45 | 1.283 | -0.878 | -48.294 | |
| 50 | 1.182 | -0.119 | -49.053 | |

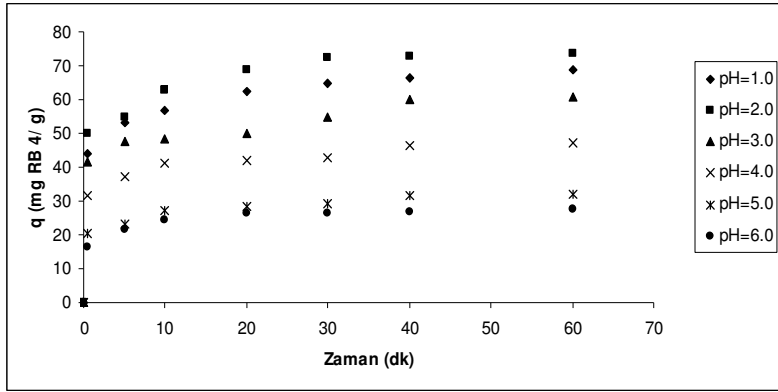
4.3. [REACTİVE BLUE 4 + BAKIR (II)] İKİLİ KARIŞIMLARINDAN REACTİVE BLUE 4 BOYARMADESİNİN ve BAKIR İYONLARININ *Ulva rigida*'ya BİYOSORPSİYONU

Çalışmanın bu aşamasında [RB4+Cu(II)] ikili karışımlarından RB4 ve Cu(II)'nin *Ulva rigida*'ya biyosorpsiyonuna başlangıç pH'sı, başlangıç çözünen derişimi, biyosorbent derişimi ve sıcaklık gibi ortam koşullarının etkisi araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar ile *Ulva rigida*'ya biyosorpsiyon dengesinin ve biyosorpsiyon kinetiğinin modellenmesi ve ikili karışıma ait termodinamik parametrelerin belirlenmesi amaçlanmıştır.

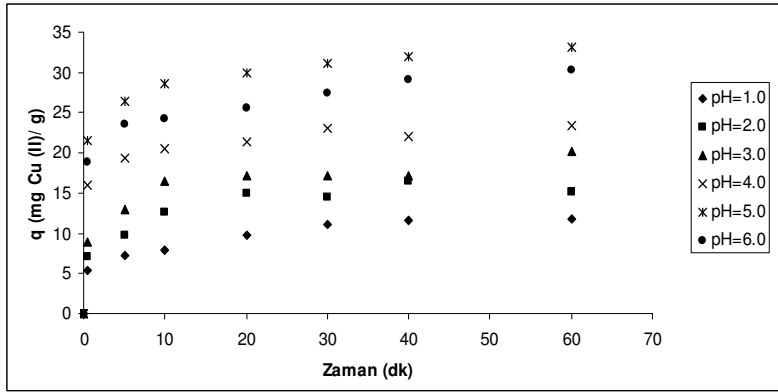
4.3.1. Çevresel Koşulların Etkisinin Araştırılması

4.3.1.1. Başlangıç pH'sının Etkisi

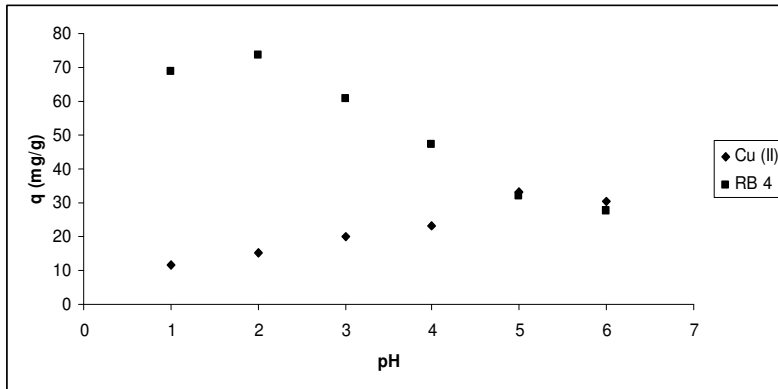
[RB4+Cu(II)] ikili karışımlarının *Ulva rigida*'ya biyosorpsiyonunda pH etkisi 30°C sıcaklık, 1 g/L biyosorbent derişimi, 100 mg/L Cu(II) ve 100 mg/L RB4 başlangıç derişimlerinde, başlangıç pH'sının 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0 ve 6.0 değerlerinde değiştirilmesi ile araştırılmıştır. [RB4+Cu(II)] ikili karışımlarının biyosorpsiyonunda boyarmadde ve Cu(II) iyonlarının zamanla giderimine pH'nın etkisi sırasıyla Şekil 4.3.1 ve 4.3.2'de sunulmuştur. Şekil 4.3.3 60 dakika sonunda giderilen boyarmadde ve Cu (II) miktarlarının pH ile değişimini göstermektedir. Çizelge 4.3.1'de birim biyosorbent kütlelerinde giderilen boyarmadde ve metal iyonlarının miktarları ve giderim yüzdeleri verilmiştir.



Şekil 4.3.1. Farklı pH değerlerinde [RB4+Cu(II)] ikili karışımlarından RB4 biyosorbsiyonunun zamanla değişimi (deneysel $C_{0Cu(II)}=100$ mg/L, deneysel $C_{0RB4}=100$ mg/L, $X_0=1$ g/L, $T=30^\circ\text{C}$)



Şekil 4.3.2. Farklı pH değerlerinde [RB4+Cu(II)] ikili karışımlarından Cu(II) biyosorbsiyonunun zamanla değişimi (deneysel $C_{0Cu(II)}=100$ mg/L, deneysel $C_{0RB4}=100$ mg/L, $X_0=1$ g/L, $T=30^\circ\text{C}$)



Şekil 4.3.3. [RB4+Cu(II)] ikili karışımlarında başlangıç pH'sının dengede birim biyosorbent kütlelerinde adsorplanan RB4 boyarmaddesi ve Cu(II) iyonları üzerine etkisi (Deneysel $C_{0Cu(II)}=100$ mg/L, deneysel $C_{0RB4}=100$ mg/L, $X_0=1$ g/L, $T=30^\circ\text{C}$)

Çizelge 4.3.1. [RB4+Cu(II)] ikili karışımlarından farklı başlangıç pH'larında birim biyosorbent kütleinde adsorplanan RB4 ve Cu(II) miktarları ve giderim yüzdeleri (Deneysel $C_{0Cu(II)}=100$ mg/L, deneysel $C_{0RB4}=100$ mg/L, $X_0=1$ g/L, $T=30^\circ\text{C}$)

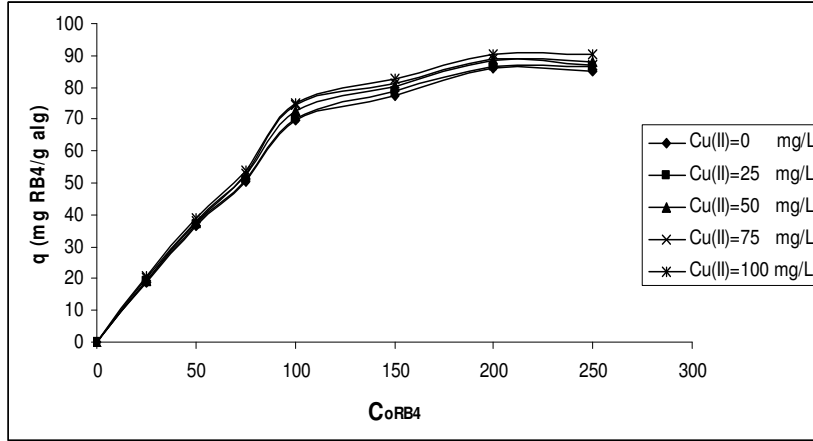
| | Başl. pH | 1.0 | 2.0 | 3.0 | 4.0 | 5.0 | 6.0 |
|--------|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| RB4 | %giderim | 69.77 | 76.25 | 60.96 | 45.94 | 31.39 | 27.28 |
| | q_d (mg/g) | 68.96 | 73.62 | 60.65 | 47.14 | 31.82 | 27.64 |
| Cu(II) | %giderim | 12.14 | 15.63 | 20.55 | 24.20 | 31.91 | 29.44 |
| | q_d (mg/g) | 11.76 | 15.19 | 20.18 | 23.37 | 33.12 | 30.26 |

RB4 boyarmaddesi ve Cu(II) iyonlarının ikili karışımlarından *U. rigida*'ya biyosorpsiyonunda pH etkisi, tekli bileşenli çalışmalar ile benzer sonuçlar vermiştir. Boyarmadde biyosorpsiyonu en fazla pH=2.0'de metal biyosorpsiyonu ise pH 5.0'de gerçekleşmiştir. RB4 boyarmaddesinin ve Cu(II) iyonlarının ikili karışımlarında giderimlerin tekli karışımlara göre değiştiği gözlenmiştir. Ortamda Cu(II) iyonlarının varlığı RB4 boyarmaddesi giderimini arttırmış, ortamda RB4 boyarmaddesinin bulunması Cu(II) giderimini azaltmıştır. Örneğin aynı çalışma koşullarının tekli karışımlarında Cu(II) giderimi 32.68 mg/g iken, ortamda 100 mg/L RB4 derişiminin bulunduğu ikili karışımda Cu(II) giderimi 30.26 mg/g'a düşmüştür. RB4 boyarmaddesi için ise, pH=2.0'de, RB4 boyarmaddesinin tek bileşenli karışımında *U.rigida*'ya biyosorplanan miktarı 70.51'den, aynı çalışma koşullarında, ortamda 100 mg /L Cu(II) iyonu bulunan ikili karışım çalışmasında bu değer 73,62 mg/g'a çıkmıştır. Biyosorbentın boyarmadde ve metal iyon biyosorplama kapasiteleri göz önüne alındığında biyosorbentın boyarmaddeyi daha çok adsorpladığı gözlenmiştir.

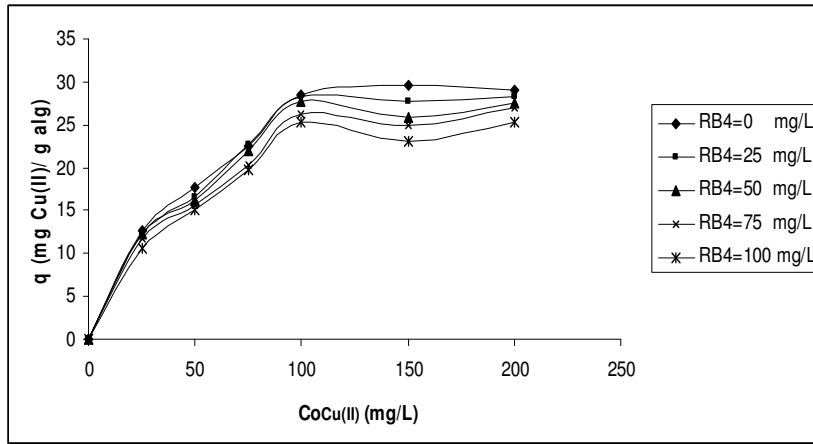
4.3.1.2. Başlangıç Çözünen Derişiminin Etkisi

[RB4+Cu(II)] ikili karışımlarının *Ulva rigida*'ya biyosorpsiyonuna başlangıç çözünen derişiminin etkisi 30°C sıcaklık, 1 g/L biyosorbent derişiminde, başlangıç metal/boyarmadde derişimleri 0, 25, 50, 75, 100 mg/L'de sabit tutulup boyarmadde/metal derişimi 25, 50, 75, 100, 150 ve 200 mg/L değerlerinde araştırılmıştır. 60.dakikada giderilen boyarmadde ve metal miktarları sırasıyla Şekil 4.3.4 ve 4.3.5'te verilmiştir. Şekil 4.3.4'den, başlangıç RB4 derişimi artışı ile

giderilen miktarlar artmışyaklaşık 100-150 mg/L başlangıç RB4 derişimlerinden sonra biyosorbent yüzeyinin doygunluğa erişmesiyle giderimler sabitlenmiştir. Cu(II) iyonlarının *U. rigida*'ya biyosorpsiyonunda da benzer eğilim gözlenmiştir.



Şekil 4.3.4. [RB4+Cu(II)] ikili karışımlarından RB4 biyosorbsiyonuna başlangıç RB4 ve Cu(II) derişiminin etkisi (pH=3.0, T=30°C, Xo=1 g/L)

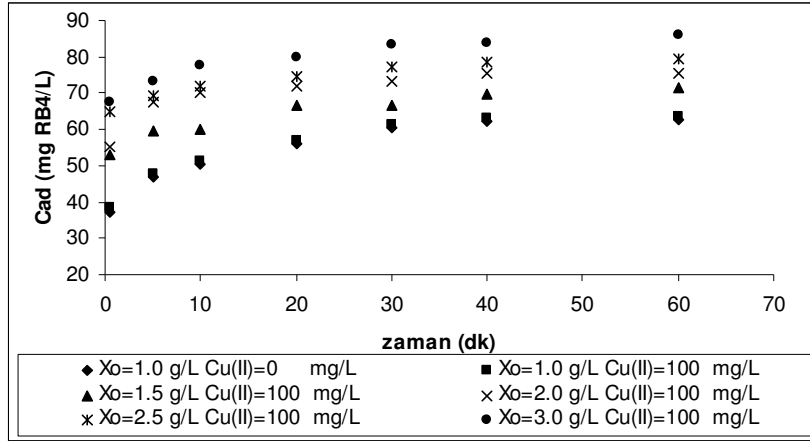


Şekil 4.3.5. [RB4+Cu(II)] ikili karışımlarından Cu(II) biyosorbsiyonuna başlangıç RB4 ve Cu(II) derişiminin etkisi (pH=3.0, T=30°C, Xo=1 g/L)

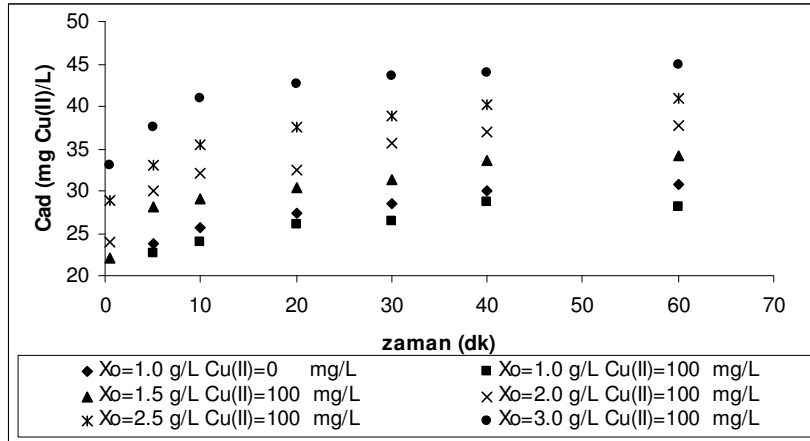
4.3.1.3. Biyosorbent Derişiminin Etkisi

[RB4+Cu(II)] ikili karışımlarından RB4 boyarmaddesinin ve Cu(II) iyonlarının *U. rigida*'ya biyosorbsiyonuna biyosorbent derişiminin etkisi başlangıç RB4 ve Cu(II) derişimi 100 mg/L , pH=3.0 ve T=30°C'de 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 ve 3.0

g/L biyosorbent derişimlerinde araştırılmıştır. Giderilen RB4 ve Cu(II) miktarlarının zamanla değişimi sırası ile Şekil 4.3.6 ve 4.3.7’de verilmiştir. Şekil 4.3.6 ve Şekil 4.3.7’den ikili karışımdan Cu(II) ve RB4 gideriminde biyosorbent derişiminin artışı ile adsorplanan derişimlerin zamanla arttığı yaklaşık 20 dk sonra biyosorpsiyon dengesinin kurulduğu görülmektedir.

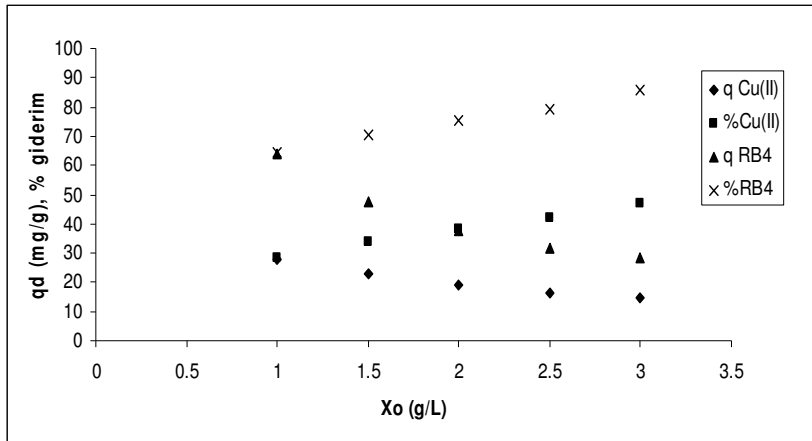


Şekil 4.3.6. [RB4+Cu(II)] ikili karışımlarından, farklı biyosorbent derişimlerinde RB4 biyosorpsiyonunun zamanla değişimi. (pH= 3.0, T= 30 °C, deneysel C_{0Cu(II)}= C_{0RB4}=100 mg/L)



Şekil 4.3.7. [RB4+Cu(II)] ikili karışımlarından, farklı biyosorbent derişimlerinde Cu (II) biyosorpsiyonunun zamanla değişimi. (pH= 3.0, T= 30 °C, deneysel C_{0Cu(II)}= C_{0RB4}=100 mg/L)

Şekil 4.3.8 denge anında, % giderilen madde ve biyosorplanan madde miktarlarının biyosorbent derişimi ile değişimini göstermektedir. Şekil 4.3.8'den ikili karışımdan Cu(II) ve RB4 gideriminin biyosorbent derişiminin artışı ile arttığı fakat birim biyosorbent kütleinde giderilen madde miktarının azaldığı görülmektedir. Çizelge 4.3.2'de denge anında, biyosorbent derişiminin değişimi ile % giderilen madde ve biyosorplanan madde miktarlarının sayısal değerleri verilmiştir. Çizelge 4.3.2'den, 1 g/L biyosorbent derişiminde birim biyosorbent kütleinde toplam giderilen madde miktarı 91.71 mg/ g alg (63.69 mg RB4/g alg+ 28.02 g Cu(II)/g alg), 3 g/L biyosorbent derişiminde birim biyosorbent kütleinde toplam giderilen madde miktarı 43.61 mg/g alg (28.62 mg RB4/g alg+ 14.99 g Cu(II)/g alg) olarak hesaplanmıştır. 1 g/L biyosorbent derişiminde biyosorbent daha verimli kullanılmıştır.



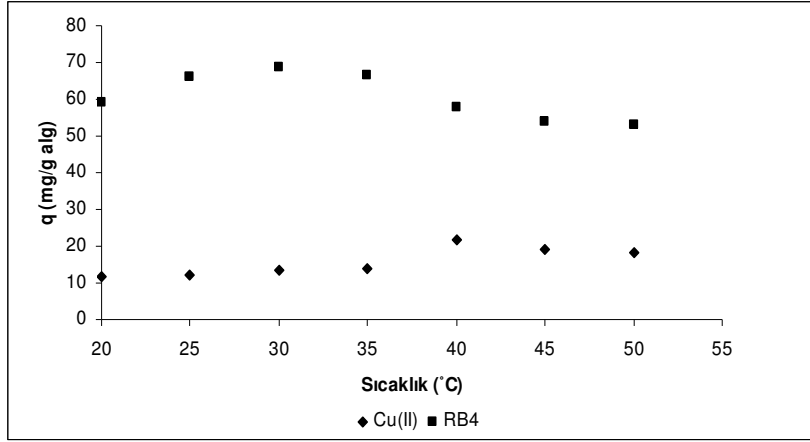
Şekil 4.3.8. Biyosorbent derişiminin % giderilen madde miktarı ve denge giderimi üzerine etkisi (T=30°C, pH=3.0, deneysel $C_{0Cu(II)}=100$ mg/L, deneysel $C_{RB4}=100$ mg/L)

Çizelge 4.3.2. [RB4+Cu(II)] ikili karışımlarında, Cu(II) ve RB4'ün *Ulva rigida*'ya biyosorpsiyonunda birim biyosorbent kütleinde adsorplanan miktarlarının ve giderim yüzdelerinin *U.rigida* derişimi ile değişimi. (pH=3.0, deneysel $C_{0Cu(II)}=100$ mg/L, deneysel $C_{0RB4}=100$ mg/L, T=30°C)

| | Xo (g/L) | 1 | 1.5 | 2.0 | 2.5 | 3.0 |
|--------|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|
| RB4 | % giderim | 64.59 | 70.69 | 75.41 | 79.51 | 85.94 |
| | qd (mg/g) | 63.69 | 47.60 | 37.78 | 31.76 | 28.62 |
| Cu(II) | % giderim | 28.25 | 33.73 | 38.24 | 42.15 | 46.88 |
| | qd (mg/g) | 28.02 | 22.74 | 18.90 | 16.35 | 14.99 |

4.3.1.4. Sıcaklığın Etkisi

[RB4+Cu(II)] ikili karışımlarından RB4 ve Cu(II) iyonlarının *U.rigida*'ya biyosorpsiyonuna sıcaklık etkisi pH=3.0, biyosorbent derişimi 1g/L, başlangıç derişimleri 100 mg/L'de sıcaklığın 20-50 °C'de değiştirilmesi ile araştırılmıştır. Şekil 4.3.9'da farklı sıcaklıklarda 60 dk sonunda giderilen RB4 ve Cu(II) madde miktarları verilmiştir. RB4 boyarmaddesi ve Cu(II) iyonlarının en yüksek giderimleri tek bileşenli olarak yapılan çalışma ile benzer çıkmıştır. En yüksek giderimler Cu(II) için 40 °C, RB4 için 30 °C'de gerçekleşmiştir. Çizelge 4.3.3'de ikili karışımlardan RB4 ve Cu(II) iyonlarının *U.rigida*'ya biyosorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda denge anında birim biyosorpsiyon kütlelerinde giderilen miktarlar ve giderim yüzdeleri verilmiştir. Çizelge 4.3.3'den en yüksek giderimin 81.54 mg/g alg (12.65 mgCu(II)/g alg+68.89 mg RB4/g alg) olarak 30 °C'de gerçekleştiği görülmektedir.



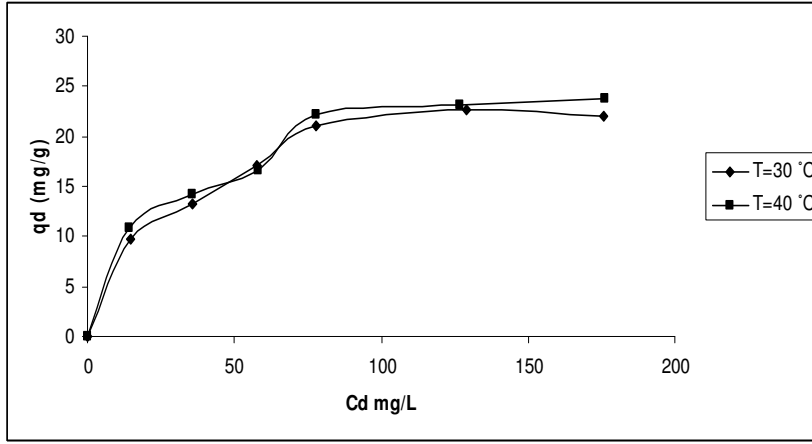
Şekil 4.3.9. [RB4+Cu(II)] ikili karışımlarında, Cu(II) ve RB4'ün *Ulva rigida*'ya biyosorpsiyonuna sıcaklığın etkisi (pH= 3.0, $X_0=1$ g/L, deneysel $C_{0Cu(II)}=100$ mg/L, deneysel $C_{0RB4}=100$ mg/L)

Çizelge 4.3.3. [RB4+Cu(II)] ikili karışımlarında, Cu(II) ve RB4'ün birim biyosorbent kütlesinde giderilen miktarları ve giderim yüzdelerinin sıcaklık ile değişimi (pH=3.0, deneysel $C_{0Cu(II)}=100$ mg/L, deneysel $C_{0RB4}=100$ mg/L, $X_0=1$ g/L)

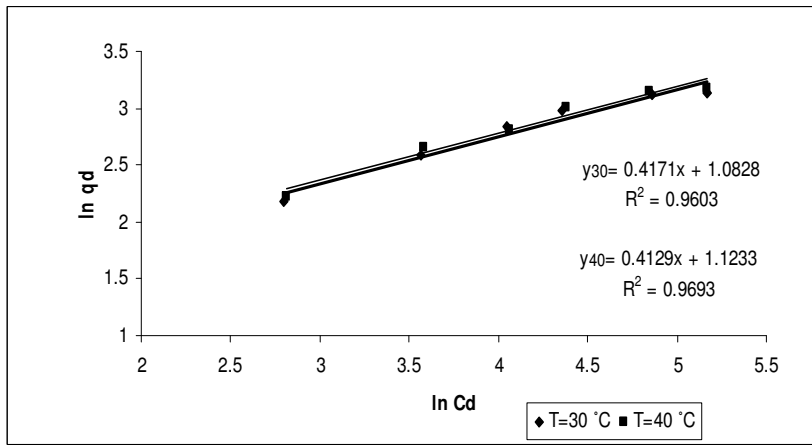
| | T(°C) | 20 | 25 | 30 | 35 | 40 | 45 | 50 |
|--------|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Cu(II) | q_d (mg/g) | 11.77 | 12.31 | 12.65 | 13.02 | 21.72 | 18.99 | 17.87 |
| | %giderim | 12.01 | 12.41 | 13.96 | 14.55 | 21.23 | 18.58 | 18.25 |
| RB4 | q_d (mg/g) | 59.22 | 66.10 | 68.89 | 66.37 | 57.99 | 54.01 | 52.98 |
| | %giderim | 59.82 | 65.32 | 68.96 | 65.94 | 58.71 | 55.17 | 54.12 |

4.3.2. Biyosorpsiyon Dengesinin Modellenmesi

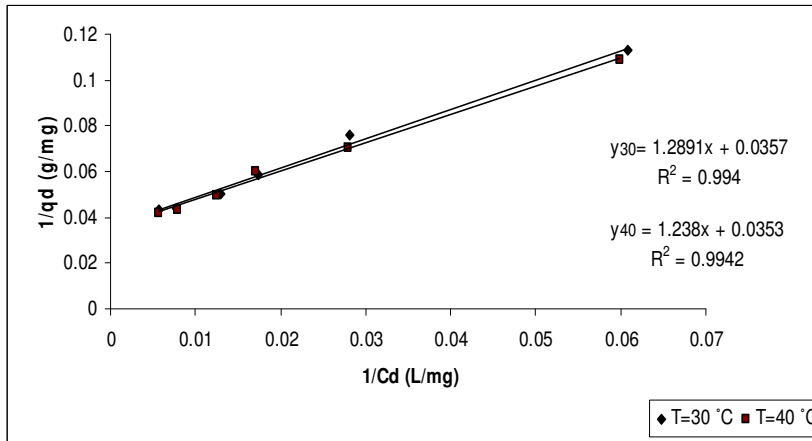
[RB4+Cu(II)] ikili karışımlarından, Cu(II) iyonlarının ve RB4 boyarmaddesinin *U.rigida*'ya biyosorpsiyonunda 30 ve 40 °C sıcaklıklarda elde edilen verilerin Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygunluğu araştırılarak her bir izoterm için izoterm sabitleri hesaplanmıştır. Deneysel denge izotermi, doğrusal Langmuir ve Freundlich izotermi Cu(II) için Şekil 4.3.10. ve RB4 için 4.3.11.' de verilmiştir. İkili karışımlardan biyosorpsiyon için her bir bileşenin Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri denge izotermi kullanılarak hesaplanıp, Çizelge 4.3.4'te sunulmuştur.



(a)

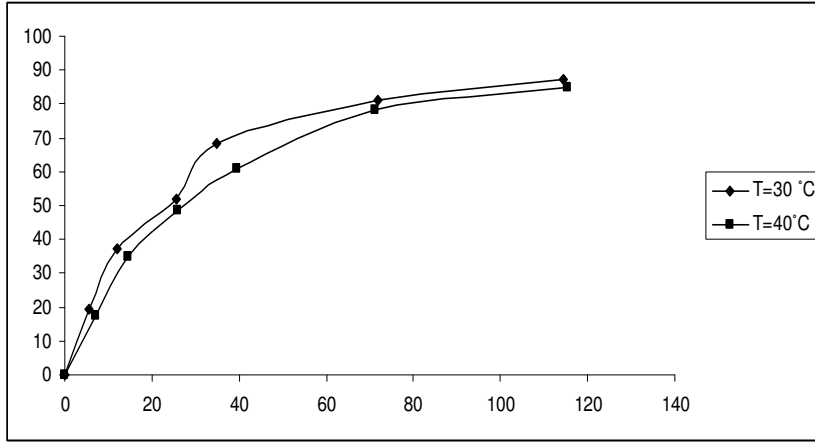


(b)

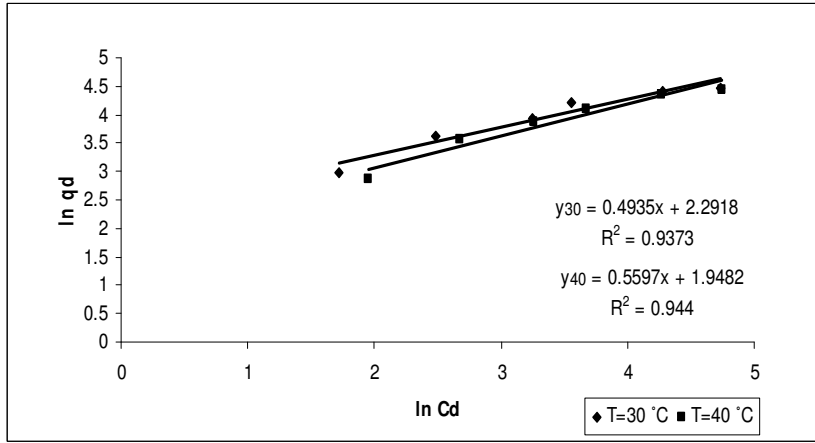


(c)

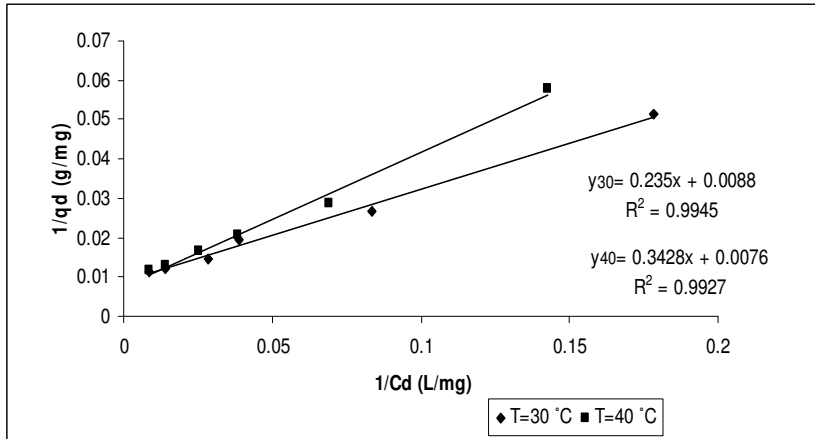
Şekil 4.3.10. [RB4+Cu(II)] ikili karışımlarında, Cu(II) iyonlarının *U. rigida*'ya biyosorpsiyonunda denge izotermi ($X_0=1$ g/L, , pH= 3.0, deneysel $C_{0RB4}=100$ mg/L, deneysel $C_{0Cu(II)}=100$ mg/L) a) deneysel denge İzotermi b) Freundlich izotermi c) Langmuir izotermi



(a)



(b)



(c)

Şekil 4.3.11. [RB4+Cu(II)] ikili karışımlarında, RB4 boyarmaddesinin *U. rigida*'ya biyosorpsiyonunda denge izotermi ($X_0=1$ g/L, , pH= 3.0, deneysel $C_{0RB4}=100$ mg/L, deneysel $C_{0Cu(II)}=100$ mg/L) a) deneysel denge İzotermi b) Freundlich izotermi c) Langmuir izotermi

Çizelge 4.3.4. [RB4+Cu(II)] ikili karışımlarında, Cu(II) ve RB4'ün *Ulva rigida*'ya biyosorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri (pH=3.0, Xo=1 g/L, deneysel C_{0,Cu(II)}= 100 mg/L, deneysel C_{0,RB4}= 100 mg/L).

| | T (°C) | Freundlich İzotermi | | | Langmuir İzotermi | | |
|--------|--------|---------------------|------|----------------|-----------------------|----------------|----------------|
| | | K _f | n | R ² | Q ^o (mg/g) | K _a | R ² |
| Cu(II) | 30 | 2.95 | 2.40 | 0.960 | 28.01 | 0.012 | 0.991 |
| | 40 | 3.07 | 2.42 | 0.972 | 28.33 | 0.019 | 0.991 |
| RB4 | 30 | 9.89 | 2.03 | 0.937 | 131.58 | 0.022 | 0.993 |
| | 40 | 7.02 | 1.79 | 0.916 | 113.64 | 0.037 | 0.995 |

Çizelge 4.3.4'de R² değerleri, RB4 boyarmaddesi ve Cu(II) iyonlarının ikili karışımlarından *U.rigida*'ya biyosorpsiyonunda verilerin Langmuir izoterm modeline iyi uyduğunu göstermektedir. İkili karışımdan biyosorpsiyonda Langmuir izoterm modeli için maksimum biyosorplama kapasitesi 30 °C'de 159.59 mg/g alg (28.01 mg Cu(II)/g alg+ 131.58 mg RB4/ g alg) olarak hesaplanmıştır.

Tek bileşenli sistemler için uygulanan Freundlich ve Langmuir izoterm modellerinden elde edilen denge sabitleri ikili veya çoklu karışımlar için biyosorpsiyon davranışını açıklamaz. Bunun için geliştirilmiş modifiye Langmuir ve genişletilmiş Freundlich İzoterm modelleri kullanılabilir. Eşitlik 4.3.1 ile verilen modifiye Langmuir modeli iki ve ikiden çok bileşenli karışımlarda, Eşitlik 4.3.2 ve Eşitlik 4.3.3 ile verilen genişletilmiş Freundlich modeli ise sadece ikili karışımlarda uygulanabilmektedir[74].

$$q_{d,i} = \frac{q_{i,max} K_{a,i} (C_{d,i} / \eta_i)}{1 + \sum_{j=1}^N K_{a,j} (C_{d,j} / \eta_j)} \quad (4.3.1)$$

Modifiye edilmiş Langmuir izoterm model denklemindeki q_{i,max} ve K_{a,i} tek bileşenli sistemler için kullanılan Langmuir izoterm modelinden elde edilen 'i' bileşenin maksimum adsorplama kapasitesi ve izoterm sabitidir. Bu model denklemindeki η_i, karışımda bulunan i bileşeni için Langmuir düzeltme katsayısıdır.

η_i katsayısı karışımdaki her bir bileşen için ayrı ayrı belirlenir ve karışımda bulunan diğer bileşenlerin derişimlerine bağılıdır[74].

Genişletilmiş Freundlich izoterm model denklemi karışımdaki birinci ve ikinci bileşene ait altı adsorpsiyon parametresi içerir ($x_1; y_1; z_1$ ve $x_2; y_2; z_2$). Eşitlik 4.3.2. ve 4.3.3 genişletilmiş Freundlich izoterm modelinde her bir bileşene ait denklemlerdir. Bu eşitliklerdeki K_{F1} , K_{F2} ve n_1 , n_2 parametreleri tek bileşenli biyosorpsiyon için Freundlich izoterm eşitliklerinde elde edilen katsayılardır [74].

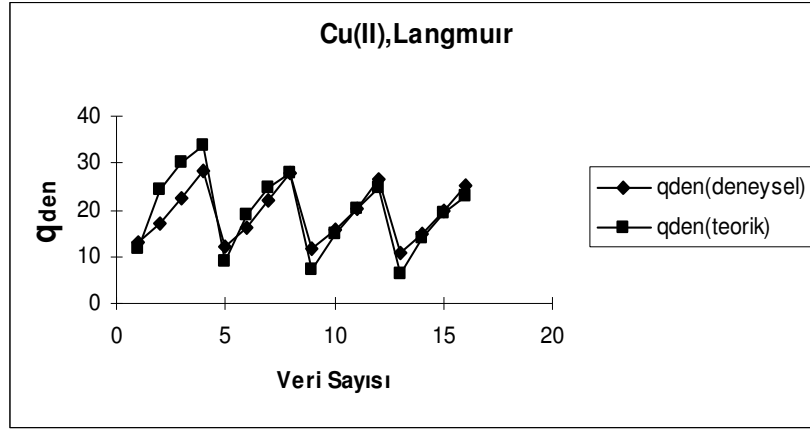
$$q_{d1} = \frac{K_{F1} C_{d1}^{1/(n_1+x_1)}}{C_{d1}^{x_1+y_1} C_{d2}^{z_1}} \quad (4.3.2)$$

$$q_{d2} = \frac{K_{F2} C_{d2}^{1/(n_2+x_2)}}{C_{d2}^{x_2+y_2} C_{d1}^{z_2}} \quad (4.3.3)$$

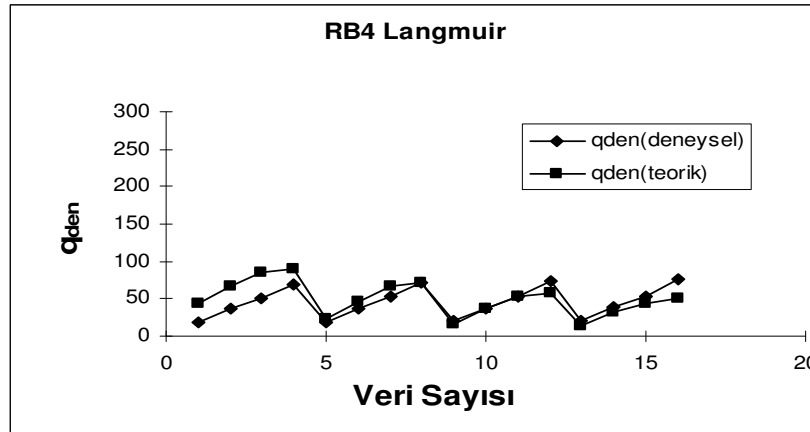
[RB4+Cu(II)] ikili karışımlarından, RB4 boyarmaddesinin ve Cu(II) iyonlarının *U.rigida*'ya biyosorpsiyonunda modifiye Langmuir ve genişletilmiş Freundlich eşitlikleri ile, Microsoft Excel programı kullanılarak, elde edilen sabitler Çizelge 4.3.5'de verilmiştir. Modifiye Langmuir ve genişletilmiş Freundlich sabitleri başlangıç Cu(II)/RB4 derişimlerinden birinin 25, 50, 75, 100 mg/L sabit tutulup, diğer bileşenin 25, 50, 75, 100 mg/L başlangıç derişimlerinde değiştirilmesiyle 32 veri (her bir izoterm modeli için 16 veri) kullanılarak hesaplanmıştır. Modifiye Langmuir izoterm model ve genişletilmiş Freundlich izoterm modeli için 32 veriden elde edilen $q_{d,den}$ ve $q_{d,hes}$ değerlerinin % hatalarının ortalaması sırası ile % 24.51 ve 9.53 bulunmuştur. Freundlich ve Langmuir izoterm modeli için hesaplanan $q_{d,hes}$ ve deneysel $q_{d,den}$ değerlerinin değişimi Şekil 4.3.12. ve 4.3.13 ile gösterilmiştir.

Çizelge 4.3.5. Modifiye Langmuir ve genişletilmiş Freundlich İzoterm modeli parametreleri

| | Langmuir İzoterm Modeli | Freundlich İzoterm Modeli | | |
|--------|-------------------------|---------------------------|---------|--------|
| | η_i | x_i | y_i | z_i |
| Cu(II) | 0.236 | -0.819 | -0.0194 | -0.479 |
| RB4 | 0.191 | -0.964 | 0.087 | -0.297 |

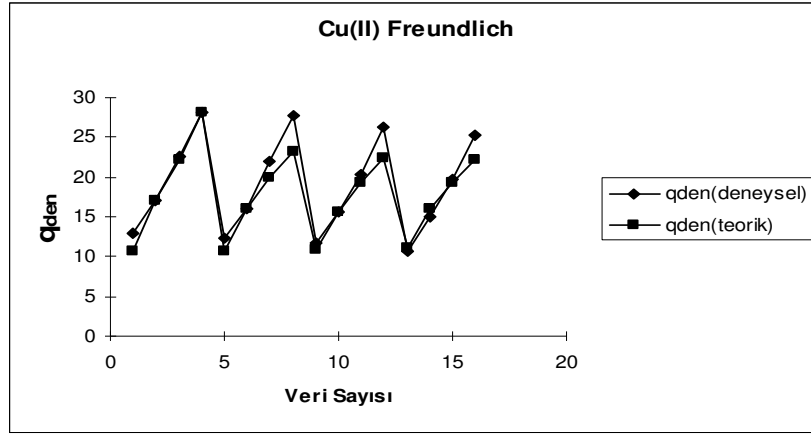


(a)

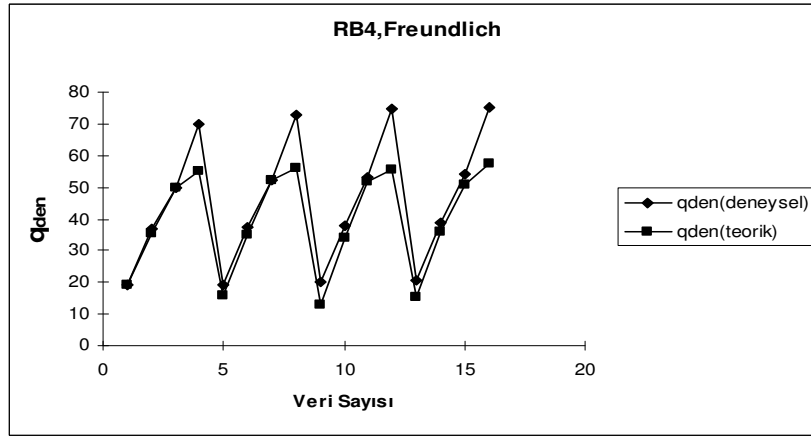


(b)

Şekil 4.3.12. Modifiye Langmuir eşitliği ile elde edilen $q_{d,hes}$ ve $q_{d,den}$ değerlerinin değişimi a) Cu(II) b) RB4



(a)



(b)

Şekil 4.3.13. Genişletilmiş Freundlich eşitliği ile elde edilen $q_{d,hes}$ ve $q_{d,den}$ değerlerinin değişimi a) Cu(II) b) RB4

Şekil 4.3.12 ve 4.3.13’de $q_{d,hes}$ ve $q_{d,den}$ değerlerinin grafik üzerinde çakışması verilerin modifiye Langmuir ve genişletilmiş Freundlich izoterm modellerine uyumunu göstermektedir.

4.3.3. Kinetik Parametrelerin Belirlenmesi

4.3.3.1. [RB4+Cu(II)] ikili karışımlarında boyarmadde ve metal iyonunun *Ulva rigida*’ya biyosorpsiyon mertebesinin belirlenmesi

[RB4+Cu(II)] ikili karışımlarından RB4’ün *U. rigida*’ya biyosorpsiyon hızı

$$-dC_A/dt = k_A C_A^n C_B^m \quad 4.3.1$$

ile ifade edilir. Burada, C_A , ortamda kalan RB4 derişimi (mg/L), C_B ortamda kalan Cu(II) derişimi t , zaman (dk), k_A , hız sabiti, n ve m ise sırasıyla RB4 ve Cu(II)'ın biyosorpsiyon mertebeleridir. Şekil 4.3.14 a) 100 mg/L sabit Cu(II) ve farklı başlangıç RB4 derişimlerinde biyosorplanmadan kalan RB4 derişiminin zamanla değişimini göstermektedir. Burada RB4'ün Cu(II) biyosorpsiyonuna etkisi ihmal edilirse, sabit Cu(II) başlangıç derişimlerinde ortamda kalan Cu(II) derişimi sabit olur. Eşitlik 4.3.1'de C_B^m terimi sabit içine alınırsa eşitlik;

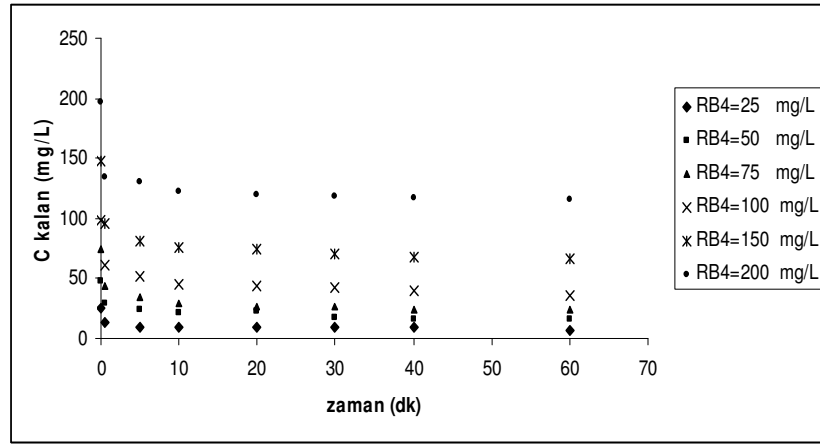
$$-dC_A/dt = k_A C_A^n \quad 4.3.2$$

şeklinde ifade edilir. Eşitlik 4.3.2'de verilen ve ortamda biyosorplanmadan kalan RB4 derişiminin zamanla değişimini içeren grafiklerde $t=0$ anında eğriye çizilen teğetlerin eğimi başlangıç biyosorpsiyon hızını vermektedir. Farklı başlangıç RB4 derişimlerinde yapılan deneylerden elde edilecek başlangıç hızlarının başlangıç derişimi ile değişimini veren ve Eşitlik 4.3.3 ile ifade edilen eşitliğe göre

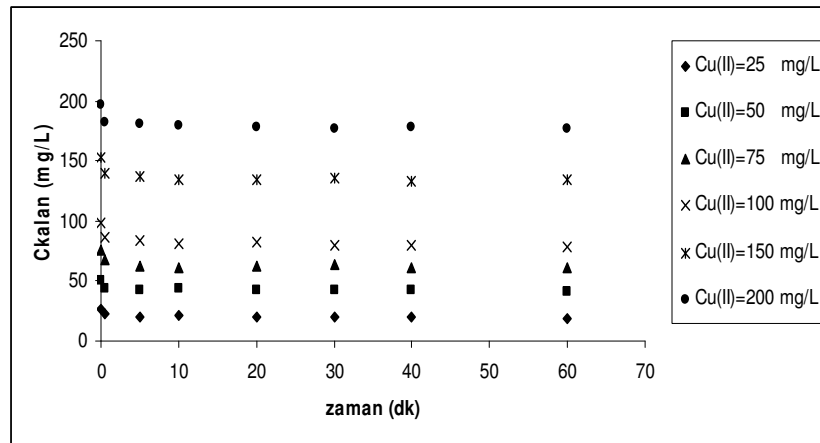
$$\ln(-dC_A/dt) = \ln k_A + n \ln C_{A0} \quad 4.3.3$$

eğimi n (meretebe), kayması $\ln k_A$ olan bir doğru elde edilir.

[RB4+Cu(II)] ikili karışımlarından RB4 boyarmaddesinin *U. rigida*'ya biyosorpsiyon mertebesi ve hız sabiti değerleri Şekil 4.3.14-a'da verilen verilerden yararlanılarak hesaplanmış ve Çizelge 4.3.6'da sunulmuştur. [RB4+Cu(II)] ikili karışımlarından Cu(II)'nin biyosorpsiyon mertebesi ve biyosorpsiyon hız sabiti aynı işlemlerin Cu(II) için uygulanarak tekrarlanması ile Şekil 4.3.14-b'de verilen verilerden faydalanılarak hesaplanmış ve Çizelge 4.3.6'da sunulmuştur. Çizelge 4.3.6'dan RB4'ün biyosorpsiyon hızı sabitinin daha büyük olduğu görülmektedir. Ayrıca [RB4+Cu(II)] ikili karışımlarından RB4 ve Cu(II)'ın *U. rigida*'ya biyosorpsiyon mertebeleri tek bileşenli çalışmalar ile uyumlu çıkmıştır.



(a)



(b)

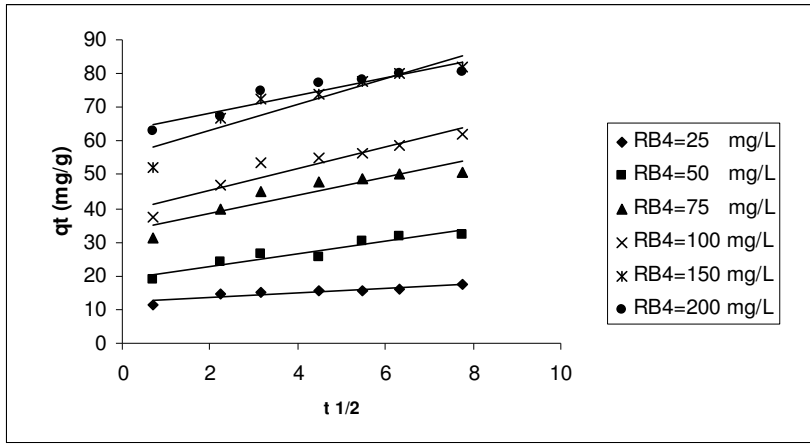
Şekil 4.3.14. Farklı başlangıç derişimlerinde ortamda kalan RB4 ve Cu(II) derişimlerinin zamanla değişimi ($T=30^{\circ}\text{C}$, $X_0=1\text{ g/L}$, $\text{pH}=3.0$)
a) Ortamda kalan RB4, deneysel $C_{0\text{Cu(II)}}=100\text{ mg/L}$ b) Ortamda kalan Cu(II), deneysel $C_{0\text{RB4}}=100\text{ mg/L}$

Çizelge 4.3.6. [RB4+Cu(II)] ikili karışımlarında boyarmadde ve metal iyonunun *U. rigida*'ya biyosorpsiyon mertebesi ve hız sabitleri ($T=30^{\circ}\text{C}$, deneysel $C_{0\text{RB4}}=100\text{ mg/L}$, deneysel $C_{0\text{Cu(II)}}=100\text{ mg/L}$, $X_0=1.0\text{ g/L}$, $\text{pH}=3.0$)

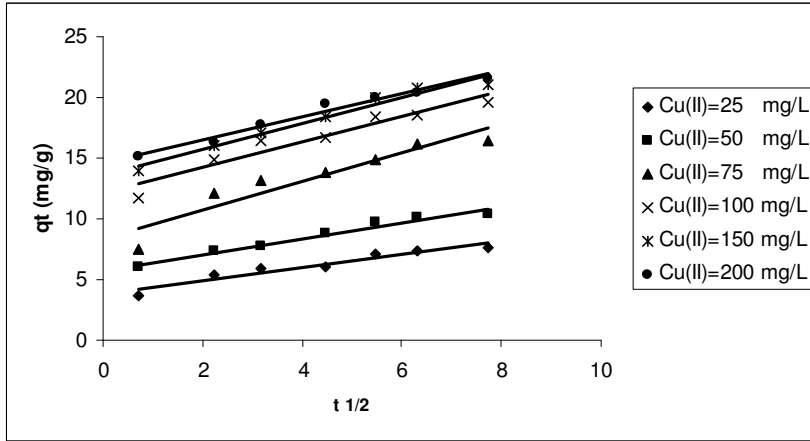
| | k_A | n | R^2 |
|--------|-------|-------|-------|
| RB4 | 1.578 | 0.836 | 0.995 |
| | k_B | m | R^2 |
| Cu(II) | 0.913 | 0.678 | 0.975 |

4.3.3.2. Weber-Morris Modeli (Tanecik İçi Difüzyon)

RB4 boyarmaddesinin ve Cu(II) iyonlarının *U.rigida*'ya biyosorpsiyonunda Weber-Morris modeli sıcaklık 30 °C, biyosorbent derişimi 1 g/L, pH=3.0 ve farklı başlangıç çözünen derişimleri için uygulanmış ve Şekil 4.3.15'de verilmiştir. Weber-Morris Modeli için tanecik içi difüzyon katsayıları, $t^{1/2}$ 'ye karşı q_t değerlerinin eğiminden hesaplanmıştır. Şekil 4.3.15'e göre elde edilen doğrular orjinden geçmemiş ve kayma değerlerinin olduğu gözlenmiştir. Bunun anlamı RB4 boyarmaddesinin ve Cu(II) iyonlarının *U.rigida*'ya biyosorpsiyonunda tanecik içi taşınımın yanında dış difüzyonunda etkin olduğudur. Farklı başlangıç RB4 ve Cu(II) derişimlerinde Şekil 4.3.15 yardımıyla hesaplanan tanecik içi difüzyon katsayıları, korelasyon katsayıları ve kayma değerleri Çizelge 4.3.7'de verilmiştir. Çizelge 4.3.7'den görüldüğü gibi K_i değerleri başlangıç RB4/Cu(II) derişimlerinin artmasıyla optimum başlangıç RB4/Cu(II) derişimlerine kadar artmıştır.



(a)



(b)

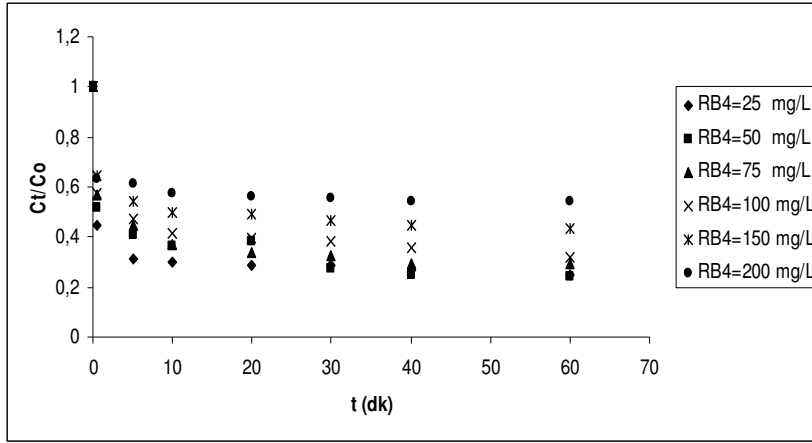
Şekil 4.3.15. RB4 boyarmaddesinin *U.rigida*'ya biyosorpsiyonunda farklı başlangıç derişimlerinde Webber-Morris Grafikleri a) RB4 b) Cu(II)

Çizelge 4.3.7. RB4 boyarmaddesinin ve Cu(II) iyonlarının *U.rigida*'ya biyosorpsiyonunda farklı başlangıç derişimlerinde tanecik içi difüzyon, korelasyon sayıları ve kayma değerleri

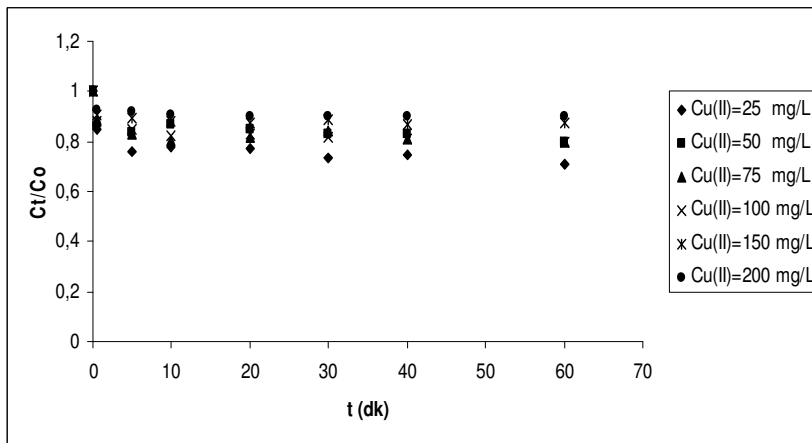
| | Co (mg/L) | 25 | 50 | 75 | 100 | 150 | 200 |
|--------|----------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Cu(II) | Ki | 0.5551 | 0.657 | 0.976 | 1.061 | 1.062 | 0.942 |
| | R ² | 0.928 | 0.966 | 0.954 | 0.920 | 0.968 | 0.978 |
| | I | 14.644 | 13.623 | 12.111 | 8.351 | 5.761 | 3.803 |
| RB4 | Ki | 0.662 | 1.861 | 2.662 | 3.249 | 3.842 | 2.605 |
| | R ² | 0.810 | 0.908 | 0.8815 | 0.903 | 0.862 | 0.886 |
| | I | 63.260 | 55.593 | 38.873 | 33.334 | 19.021 | 12.306 |

4.3.3.3. Sınır Tabaka (Boundary-Layer) difüzyon modeli

[RB4+Cu(II)] ikili karışımının *U.rigida*'ya biyosorpsiyonunda Sınır Tabaka (Boundary-Layer) difüzyon modeli sıcaklık 30 °C, biyosorbent derişimi 1 g/L, pH=3.0'de, farklı başlangıç çözünen derişimlerinde boyarmadde ve metal iyonu için ayrı ayrı uygulanmış ve t'ye karşı çizilen Ct/C₀ değerleri Şekil 4.3.16'de verilmiştir. Bu eğrilerin t→ 0 için çizilen teğetlerinin eğiminden hesaplanan dış kütle aktarım katsayıları Çizelge 4.3.8'de sunulmuştur. Dış kütle aktarım katsayıları sürücü gücün artışına bağlı olarak artan RB4/Cu(II) derişimi ile azalmaktadır. β_L değerlerinin artması kütle aktarım direncinin azaldığını göstermektedir [52].



(a)



(b)

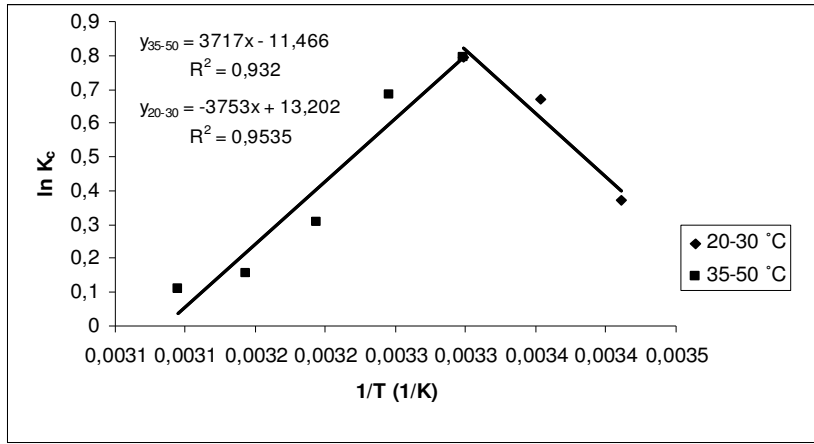
Şekil 4.3.16. Farklı başlangıç derişimlerinde Ct/C₀ değerlerinin zamanla değişimi (X₀=1g/L, T=30 °C, pH=3.0) a) RB4 (deneysel C_{0Cu(II)}=100 mg/L) b) Cu(II) (deneysel C_{0RB4}=100 mg/L).

Çizelge 4.3.8. [RB4+Cu(II)] ikili karışımlarında RB4 boyarmaddesinin ve Cu(II) iyonlarının *U.rigida*'ya biyosorpsiyonunda farklı başlangıç derişimlerinde dış kütle aktarım katsayıları

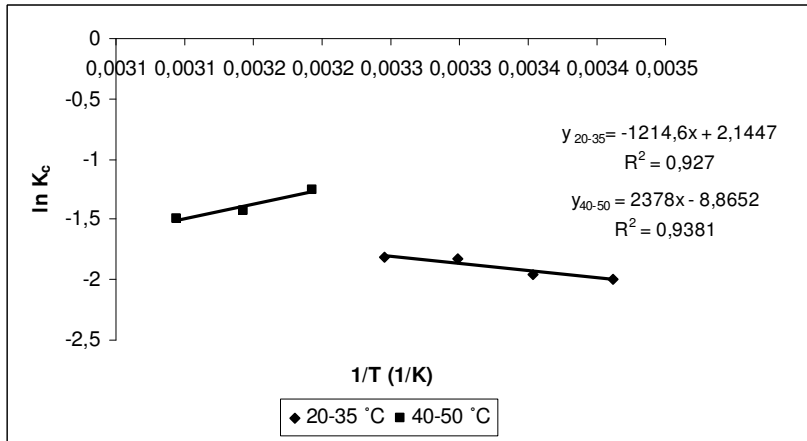
| | Co (mg/L) | 25 | 50 | 75 | 100 | 150 | 200 |
|--------|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Cu(II) | β_{LS} (1/cm) | 0.033 | 0.027 | 0.025 | 0.023 | 0.018 | 0.015 |
| | R^2 | 0.934 | 0.970 | 0.912 | 0.991 | 0.982 | 0.998 |
| RB4 | β_{LS} (1/cm) | 0.135 | 0.108 | 0.106 | 0.103 | 0.093 | 0.083 |
| | R^2 | 0.926 | 0.945 | 0.902 | 0.981 | 0.979 | 0.989 |

4.3.4. Termodinamik Parametrelerin Belirlenmesi

[RB4+Cu(II)] ikili karışımlarının *U.rigida*'ya biyosorpsiyonunda Cu (II) iyonlarının ve RB4 boyarmaddesinin *U. rigida*'ya biyosorpsiyonunda entalpi değişimi (ΔH^0) ve entropi değişimi (ΔS^0) değerleri ln K_c 'ya karşı çizilen $1 / T$ doğrusunun eğim ve kaymasından hesaplanmıştır (Şekil 4.3.17). Termodinamik parametrelerin hesaplanan değerleri Çizelge 4.3.9 ve 4.3.10'da verilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 4.3.17. $\ln K_c$ - $1/T$ grafiği (Van't Hoff) ($X_0=1.0$ g/L, deneysel $C_{0RB4}=100$ mg/L, deneysel $C_{0Cu(II)}=100$ mg/L, pH=3.0). a) RB4 b) Cu(II)

Çizelge 4.3.9. [RB4+Cu(II)] ikili karışımlarında, RB4 boyarmaddesinin *U. rigida* ile giderimi için termodinamik parametreler ($X_0=1.0$ g/L, deneysel $C_{0RB4}=100$ mg/L, deneysel $C_{0Cu(II)}=100$ mg/L, pH=3.0).

| T (°C) | K_c | ΔG° (kJ/mol) | - T ΔS° | ΔH° (kJ/mol) |
|--------|-------|---------------------------|----------------------|---------------------------|
| 20 | 1.452 | -0.974 | 32.176 | 31.202 |
| 25 | 1.950 | -1.523 | 32.725 | |
| 30 | 2.213 | -2.072 | 33.274 | |
| 35 | 1.978 | -2.004 | -28.899 | -30.903 |
| 40 | 1.359 | -1.528 | -29.375 | |
| 45 | 1.168 | -1.050 | -29.853 | |
| 50 | 1.118 | -0.574 | -30.329 | |

Çizelge 4.3.10. [RB4+Cu(II)] ikili karışımlarında, Cu(II) iyonlarının *U. rigida* ile giderimi için termodinamik parametreler ($X_0=1.0$ g/L, deneysel $C_{0RB4}=100$ mg/L, deneysel $C_{0Cu(II)}=100$ mg/L, pH=3.0).

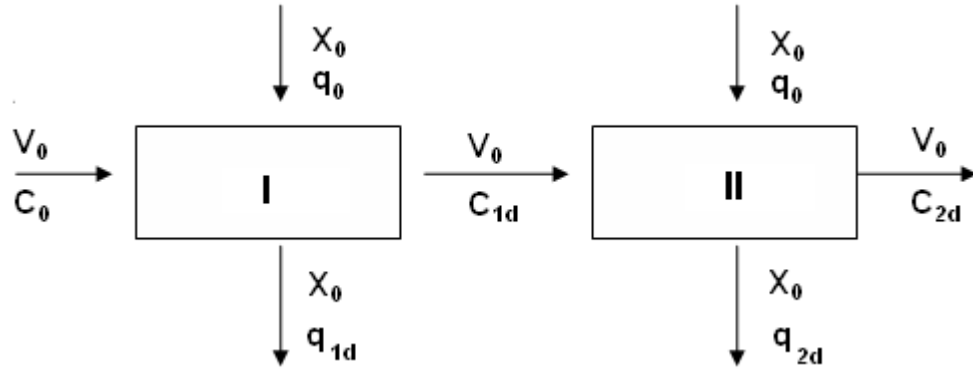
| T (°C) | K_c | ΔG° (kJ/mol) | - T ΔS° | ΔH° (kJ/mol) |
|--------|-------|---------------------------|----------------------|---------------------------|
| 20 | 0.136 | 1.834 | -21.605 | -19,771 |
| 25 | 0.141 | 2.203 | -21.973 | |
| 30 | 0.160 | 2.571 | -22.342 | |
| 35 | 0.163 | 2.940 | -22.710 | |
| 40 | 0.285 | 4.516 | 5.584 | 10.10 |
| 45 | 0.240 | 4.427 | 5.673 | |
| 50 | 0.225 | 4.338 | 5.762 | |

[RB4+Cu(II)] ikili karışımlarından *U. rigida*'ya biyosorpsiyonunda termodinamik parametreler tek bileşenli karışımlar için elde edilen sonuçlar ile benzer eğilimler göstermiştir. RB4 boyarmaddesinin *U. rigida*'ya biyosorpsiyonunda negatif (ΔG°) değerleri biyosorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiği, Cu(II) iyonlarının *U. rigida*'ya biyosorpsiyonunda elde edilen pozitif (ΔG°) değerleri ise biyosorpsiyonun gerçekleşebilmesi için bir enerji bariyerinin bulunduğu ve biyosorpsiyonun bu enerji seviyesini aştıktan sonra gerçekleşebileceği anlamındadır.

4.4. BAKIR(II) VE REACTİVE BLUE 4'ÜN İKİ KADEMELİ KESİKLİ KAPTA BİYOSORPSİYONUNUN ARAŞTIRILMASI

Seri haldeki kesikli karıştırılmalı kaptaki biyosorpsiyon çok kademeli denge işlemi olarak düşünülebilir[44]. Başlangıç derişimi (C_0) ve hacmi (V_0) belli atık sulardan istenilen arıtım tek kademede sağlanamaz ise, çok kademeli reaktörler kullanılabilir. Tek kademede daha fazla biyosorbent kullanılarak sağlanan arıtım, daha az miktarda biyosorbent kullanılarak çok kademeli proseslerden sağlanır. Biyosorbent bu sayede daha verimli kullanılmış olur.

İki kademeli kesikli biyosorpsiyon işleminin şematik gösterimi Şekil 4.4.1'de gösterildiği gibidir. Buna göre birinci ve ikinci kademedenin Cu(II)/RB4 bileşen dengesi sırasıyla Eşitlik 4.4.1 ve 4.4.2 şeklinde ifade edilir.



Şekil.4.4.1. İki Kademeli biyosorpsiyon işleminin şematik gösterimi

$$V_0C_0 + X_0q_0 = C_{1d}V_0 + q_{1d}X_0 \quad (4.4.1)$$

$$V_0C_{1d} + X_0q_0 = C_{2d}V_0 + q_{2d}X_0 \quad (4.4.2)$$

Eşitlik 4.4.1 ve 4.4.2. düzenlenirse eşitlik 4.4.3 ve 4.4.4 şeklini alır.

$$-\frac{V_0}{X_0} = \frac{q_{1d} - q_0}{C_{1d} - C_0} \quad (4.4.3)$$

$$-\frac{V_0}{X_0} = \frac{q_{2d} - q_0}{C_{2d} - C_{1d}} \quad (4.4.4)$$

Her bir kademeye girişte taze adsorbent kullanıldığından q_0 sifira eşittir. Eşitlik 4.4.3 ve 4.4.4 yeniden düzenlenir ve V_0/X_0 yerine y yazılırsa;

$$q_{1d} = y(C_0 - C_{1d}) \quad (4.4.5)$$

$$q_{2d} = y(C_{1d} - C_{2d}) \quad (4.4.6)$$

şeklini alır. Eşitlik 4.4.3 ve 4.4.4'e göre deneysel denge eğrisinde, (C_0, q_0) ve (C_{1d}, q_{1d}) noktalarından geçen doğru birinci kademenin işletme doğrusunu, (C_{1d}, q_{1d}) ve (C_{2d}, q_{2d}) noktalarından geçen doğru ikinci kademenin işletme doğrusunu verir. Her bir kademe de kullanılacak biyosorbent miktarı eşit olursa, denge eğrisine çizilecek işletme doğruları paralel ve eğimi $-V_0/X_0$ olur.

Freundlich eşitliğinde her bir kademe için q_d değerleri Eşitlik 4.4.5 ve 4.4.6'da yerine yazılırsa

$$C_0 = C_{1d} + yK_f C_{1d}^{1/n} \quad (4.4.5)$$

$$C_{1d} = C_{2d} + yK_f C_{2d}^{1/n} \quad (4.4.6)$$

eşitlikleri elde edilir. Belirlenen çalışma koşullarında elde edilen Freundlich izoterm sabitleri eşitliklerde yerine yazılıp, birinci ve ikinci kademeyi terk eden RB4/Cu(II)

derişimleri deneme yanılma metodu ile bulunabilir. Bu çalışmada bu değerler Matlab 6.5 programı kullanılarak hesaplanmıştır.

Langmuir eşitliğindeki her bir kademe için q_d değerleri Eşitlik 4.4.5 ve 4.4.6'da yerine yazılırsa birinci kademe için

$$K_a C_{1d}^2 + (1 - K_a C_0 + K_a Q^0 y) C_{1d} - C_0 = 0 \quad (4.4.7)$$

ikinci kademe için

$$K_a C_{2d}^2 + (1 - K_a C_{1d} + K_a Q^0 y) C_{2d} - C_{1d} = 0 \quad (4.4.8)$$

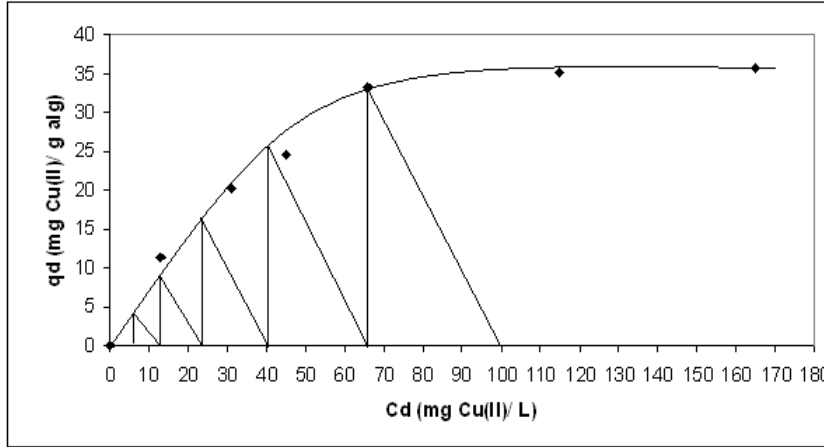
eşitlikleri elde edilir. Eşitlik 4.4.7 ve 4.4.8'in analitik çözümünden elde edilecek pozitif kökler birinci ve ikinci kademeyi terk eden akımdaki çözünen derişimlerini verir. Denklemin kökleri bu çalışmada, Matlab 6.5 programı kullanılarak hesaplanmıştır. Q^0 ve K_a Langmuir izoterm eşitliğinde belirlenen çalışma koşullarında hesaplanan sabitlerdir.

İki kademeli kesikli kaptaki biyosorpsiyonda, birinci ve ikinci kademenin denge derişimleri deneysel denge eğrisi kullanılarak çizilen işletme doğruları ile bulunabilir. Birinci kademeyi terk eden çözeltideki Cu(II)/RB4 derişimini belirlemek için, belirli bir başlangıç derişiminden (C_0), deneysel denge (C_d, q_d) eğrisine, $-X_0/V_0$ eğimli bir doğru çizilir. Doğrunun eğriyi kestiği nokta, (C_{1d}, q_{1d}), birinci kademeyi terk eden akımdaki çözünen derişimlerini gösterir. İkinci kademe sonundaki denge derişimlerini bulmak için, C_{1d} başlangıç derişimi olarak düşünülür. Aynı yöntemle üçüncü ve dördüncü kademeyi terk eden denge derişimleri de bulunabilir.

4.4.1. Bakır(II) İyonlarının İki Kademeli Kesikli Kapta Biyosorpsiyonu

Optimum pH ve sıcaklıkta Cu(II) iyonlarının *U. rigida*'ya tek bileşenli biyosorpsiyonunda denge eğrisi Şekil 4.4.2' de verilmiştir. Başlangıç Cu(II) iyonu

derişiminin 100 mg/L ve $X_o/V_o = -1$ değeri için birinci ve ikinci kademeyi terk eden akımlardaki Cu(II) iyonlarının derişimi $C_{1d} = 66.34$ mg/L ve $C_{2d} = 40.22$ mg/L olarak belirlenmiştir. İki kademeli kesikli kapta yapılan deneysel çalışmada ise birinci ve ikinci kademeyi terk eden Cu(II) iyonlarının derişimi $C_{1d} = 65.09$ mg/L ve $C_{2d} = 38.85$ mg/L olarak bulunmuştur.



Şekil 4.4.2. Cu(II) iyonlarının kademeli kesikli kapta denge eğrisi ve işletme doğruları (pH=5.0, T=40 °C, $X_o/V_o = -1.0$ g/L)

Şekil 4.4.2 beş kademe sonunda, başlangıçta 100 mg/L Cu(II) içeren çözeltinin her kademede 1 g/L biyosorbent kullanılarak derişiminin 5 mg/L'ye kadar azalacağını göstermektedir.

Çizelge 4.4.1'de 100 mg/L başlangıç Cu(II) derişiminde iki kademeli kesikli kapta denge durumunda her bir kademeyi terk eden Cu(II) derişimlerinin deneysel, Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinden hesaplanan değerler verilmiştir.

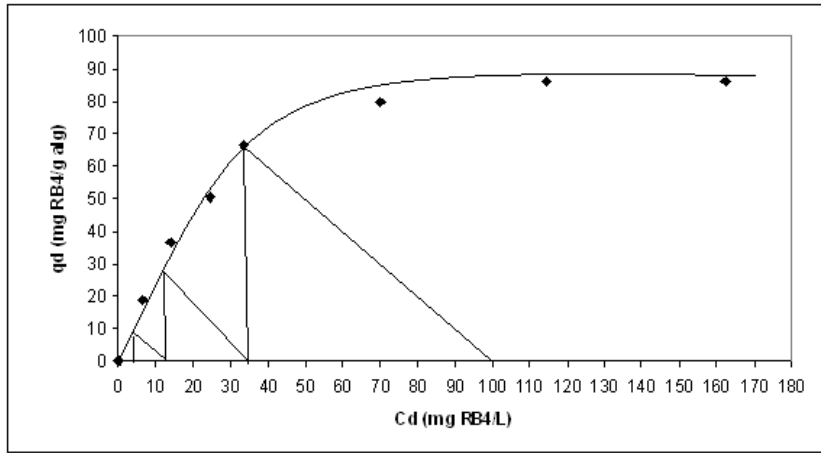
Çizelge 4.4.1. Cu(II) iyonlarının *U. rigida*'ya iki kademeli biyosorpsiyonunda her bir kademedeki deneysel ve izoterm modellerinden hesaplanan denge Cu(II) derişimleri (T=40 °C, pH=5.0, $K_f = 4.45$, $n = 2.97$, $Q^0 = 48.54$ mg/g alg, $K_a = 0.024$ L/g)

| | | Deneysel | | Langmuir | | Freundlich | |
|-----------|--------------|----------|----------|----------|----------|------------|----------|
| X_o/V_o | C_o (mg/L) | C_{1d} | C_{2d} | C_{1d} | C_{2d} | C_{1d} | C_{2d} |
| 1.0 | 99.32 | 66.34 | 40.22 | 69.32 | 44.3 | 79.92 | 62.12 |

Çizelge 4.4.1'den deneysel ve Langmuir izoterm modellerinden elde edilen birinci ve ikinci kademeyi terk eden Cu(II) derişimlerinin iki kademeli kesikli kapta yapılan deneysel çalışmadan elde edilen Cu(II) derişimleriyle uyum içinde olduğu görülmektedir.

4.4.2. Reactive Blue 4 Boyarmaddesinin İki Kademeli Kesikli Kapta Biyosorpsiyonu

Optimum şartlarda RB4 boyarmaddesinin *U. rigida*'ya tek bileşenli biyosorpsiyonunda denge eğrisi Şekil 4.4.3'de verilmiştir. Başlangıç RB4 boyarmadde derişiminin 100 mg/L ve $X_o/V_o = -1$ değeri için birinci ve ikinci kademeyi terk eden akımlarda RB4 derişimi $C_{1d} = 33.65$ mg/L ve $C_{2d} = 12,85$ mg/L olarak belirlenmiştir. İki kademeli kesikli kapta yapılan deneysel çalışmada ise birinci ve ikinci kademeyi terk eden RB4 derişimi $C_{1d} = 33.12$ mg/L ve $C_{2d} = 13.56$ mg/L olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.4.3. RB4 boyarmaddesinin kademeli kesikli kapta denge eğrisi ve işletme doğruları (pH=2.0, T=30 °C, $X_o/V_o = 1.0$ g/L)

RB4 ve Cu(II) iyonlarının tek bileşenli 100 mg/L başlangıç derişiminde iki kademeli kesikli kapta yapılan deneysel çalışmalarda birinci ve ikinci kademeyi terk eden akımdaki RB4 derişimleri Çizelge 4.4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.4.2. RB4 boyarmaddesinin *U. rigida*'ya iki kademeli biyosorpsiyonunda her bir kademede deneysel ve izoterm modellerinden hesaplanan denge RB4 derişimleri ($T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=2.0$, $K_f=3.13$, $n=0.88$, $Q^{\circ}=128.20\text{ mg/g}$ alg, $K_a=0.025\text{L/g}$)

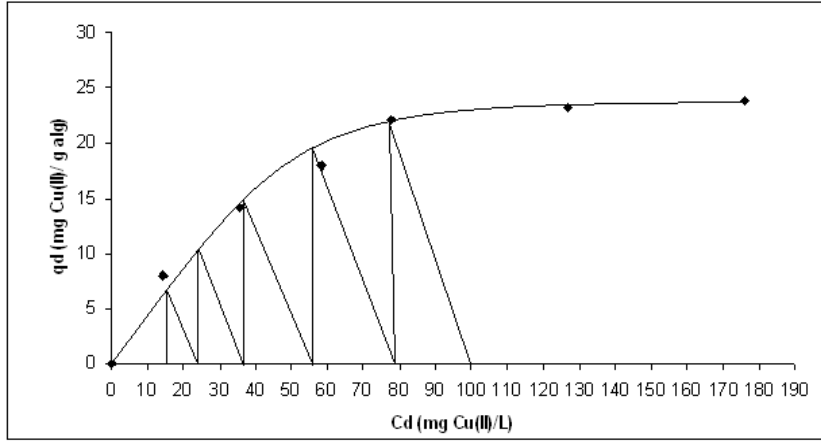
| | | Deneysel | | Langmuir | | Freundlich | |
|-----------|--------------------|----------|----------|----------|----------|------------|----------|
| X_0/V_0 | $C_0(\text{mg/L})$ | C_{1d} | C_{2d} | C_{1d} | C_{2d} | C_{1d} | C_{2d} |
| 1.0 | 98.92 | 33.65 | 12.85 | 37.16 | 10.50 | 17.59 | 8.47 |

Çizelge 4.4.2'den deneysel ve Langmuir izoterm modellerinden elde edilen birinci ve ikinci kademeyi terk eden RB4 derişimlerinin iki kademeli kesikli kaptaki yapılan deneysel çalışmadan elde edilen RB4 derişimleriyle uyum içinde olduğu görülmektedir.

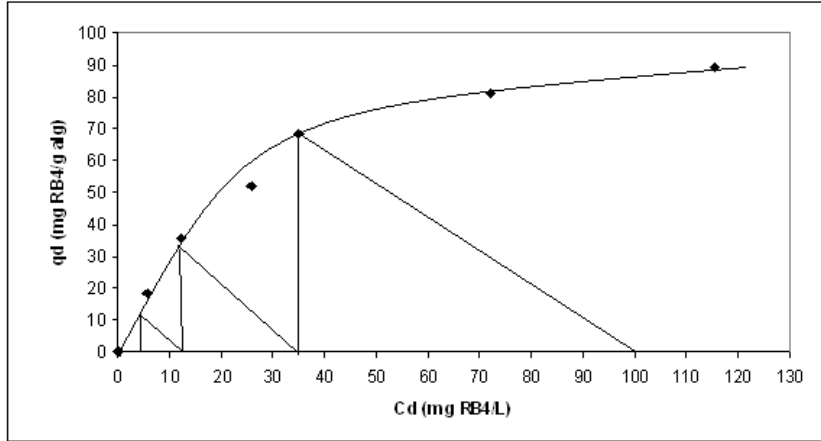
4.4.3. [RB4+Cu(II)] İkili Karışımının İki Kademeli Kesikli Kaptaki Biyosorpsiyonu

$\text{pH}=3.0$ ve $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de [RB4+Cu(II)] ikili karışımlarından Cu(II) iyonlarının ve RB4 boyarmaddesinin *U. rigida*'ya biyosorpsiyonunda denge eğrileri sırası ile Şekil 4.4.4 ve Şekil 4.4.5'te verilmiştir. Bu eğrilerin yardımı ile çizilen işletme doğrularından Cu(II) iyonlarının birinci ve ikinci kademeyi terk eden akımlarda derişimi $C_{1d}=79.55\text{ mg/L}$ ve $C_{2d}=55.25\text{ mg/L}$, RB4 boyarmaddesinin ise ; $C_{1d}=34.95\text{ mg/L}$ ve $C_{2d}=11.80\text{ mg/L}$ olarak belirlenmiştir.

$\text{pH}=3.0$ ve $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 100 mg/L Cu(II) ve RB4 başlangıç derişimlerinde [RB4+Cu(II)] ikili karışımlarının *U. rigida*'ya biyosorpsiyonunda, iki kademeli kesikli kaptaki yapılan deneysel çalışmada ise birinci ve ikinci kademeyi terk eden RB4 derişimi $C_{1d}=32.79\text{ mg/L}$ ve $C_{2d}=11.12\text{ mg/L}$, Cu(II) derişimi ise $C_{1d}=81.20\text{ mg/L}$ ve $C_{2d}=58.12\text{ mg/L}$ olarak hesaplanmıştır. İki kademeli kesikli kaptaki yapılan deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar ile işletme doğrularından elde edilen sonuçların uyumlu olduğu Çizelge 4.4.3'den görülmektedir.



Şekil 4.4.4. [RB4+Cu(II)] ikili karışımlarından Cu(II) iyonlarının *U. rigida*'ya kademeli kesikli kapta biyosorpsiyon denge eğrisi ve işletme doğruları (pH=3.0, T=30 °C, $X_0/V_0=-1.0$ g/L)



Şekil 4.4.5. [RB4+Cu(II)] ikili karışımlarından RB4 boyarmaddesinin *U. rigida*'ya kademeli kesikli kapta biyosorpsiyon denge eğrisi ve işletme doğruları (pH=3.0, T=30 °C, $X_0/V_0=-1.0$ g/L)

Çizelge 4.4.3. [RB4+Cu(II)] ikili karışımlarının *U. rigida*'ya iki kademeli biyosorpsiyonunda her bir kademedeki deneysel ve izoterm modellerinden hesaplanan denge RB4 ve Cu(II) derişimleri (T=30 °C, pH=3.0, $K_{fCu(II)}=2.40$, $n_{Cu(II)}=2.95$, $K_{fRB4}=9.89$, $n_{RB4}=2.03$, $Q^{\circ}_{Cu(II)}=28.01$ mg/g alg, $K_{aCu(II)}=0.012$ L/g, $Q^{\circ}_{RB4}=131.58$ mg/g alg, $K_{aRB4}=0.022$ L/g)

| | X_0/V_0 | C_0 (mg/L) | Deneysel | | Langmuir | | Freundlich | |
|--------|-----------|--------------|----------|----------|----------|----------|------------|----------|
| | | | C_{1d} | C_{2d} | C_{1d} | C_{2d} | C_{1d} | C_{2d} |
| Cu(II) | 1.0 | 97,96 | 79.55 | 55.25 | 83.91 | 71.02 | 87.00 | 76.51 |
| RB4 | 1.0 | 99,2 | 34.95 | 11.80 | 38.69 | 11.72 | 39.05 | 9.33 |

4.5. İSTATİSTİKSEL DENEY TASARIMI

4.5.1. Cevap Yüzey Yöntemi

Cevap yüzeyi yöntemi (CYY) bazı girdi değişkenleriyle bir veya daha fazla çıktı değişkeninin arasındaki ilişkiyi inceler. CYY temelde tasarlanmış deneylerle elde edilmiş verilere uydurulan polinomlar yardımıyla optimizasyon yapabilmeyi sağlar. Cevap yüzeyi yönteminde, karmaşık sistemlerin modellenmesi için genelde ikinci dereceden polinomlar kullanılsa da daha yüksek dereceden polinomların da kullanılması mümkündür:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \dots$$

, veya daha genel bir ifadeyle

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i<j}^k \beta_{ij} X_i X_j + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \dots$$

Cevap yüzeyi modelinin oluşturulması toplanmış verilerle yukarıda gösterilen β katsayılarının tahmin edilmesiyle gerçekleştirilir. Bu katsayıların tahmin edilmesi en küçük kareler regresyonu ile mümkündür [75].

Yöntemin en yoğun uygulamaları çok sayıda değişkenin sistemin davranışını etkilediği endüstriyel araştırmalarda olmuştur. Bu yöntemde reaksiyon verimi, üretim maliyeti gibi nitelikler *cevap* olarak adlandırılır. Genellikle sürekli çalışan sistemlerde ölçülen cevaplar sistemin çok önemli işlevini temsil eden değişkenlerdir. Cevap üzerinde etkisi olan sisteme girilen bağımsız değişkenler ise araştırmacının kontrolündedir. Deneysel strateji, matematiksel yöntemler ve istatistiksel yaklaşımların bir arada değerlendirildiği cevap yüzey yöntemi incelenen sistem üzerinde etkili deneysel araştırmaların yapılmasını sağlar [76].

Yöntemde bir araştırmacı $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_k$ bağımsız değişkenlerine bağlı olan η cevabını içeren bir sistemle ilgilenmekte ve sistemde yer alan ξ 'lar kendisi tarafından

deneysel hatalarla birlikte kontrol edilmektedir. Örneğin, bir kimyager veya kimya mühendisi bir kimyasal reaksiyonun verimi (η) ile ilgileniyorsa verim reaksiyon sıcaklığına (ξ_1), reaksiyon basıncına (ξ_2), girenlerin derişimine (ξ_3) vb. bağılı olabilir. Genellikle bu ilişki:

$$\eta = f(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_k) \quad (4.5.1)$$

şeklinde ifade edilir. f fonksiyonu öngörülemez ve çoğu zaman çok karmaşıktır. Cevap yüzey yönteminin başarısı, f fonksiyonunu bağımsız değişkenleri kullanarak yaklaşımla düşük dereceli polinom olarak belirleyebilmesidir. Örneğin, fonksiyon tasarım değişkenleriyle yaklaşık olarak lineer değişiyorsa:

$$\eta = \beta_0 + \beta_1\chi_1 + \beta_2\chi_2 + \dots + \beta_k\chi_k \quad (4.5.2)$$

olarak belirlenir. Birinci derece model, araştırmacı f fonksiyonunu $\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_k$ terimleri için dar bir aralıkta inceliyorsa yararlı olabilir, aksi taktirde araştırmacı ikinci derece yaklaşım fonksiyonunu kullanmalıdır[76].

4.5.2. Cevap Yüzey Yönteminin Amacı

Bu yöntemin amacı bir prosesin gelecekteki cevabını tahmin edebilmek için öncelikle uygun bir yaklaşım fonksiyonu elde etmek ve bağımsız değişkenlerin optimum değerlerini belirlemektir. Problemin optimizasyon aşamasında cevabı maksimize eden $\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_k$ değerleri belirlenir. Yüksek verim elde edilmek istenen kimyasal proseslerde bu geçerlidir, ancak cevap yüzey prosedürleri araştırmacının sistemin veya prosesin mekanizmasını anlamasını sağlamak amacıyla kullanılamaz. Yöntemin amacı daha çok optimum çalışma parametrelerini belirlemek veya değişkenlerin belirli işletme koşulları altında en uygun çalışma bölgesini saptamaktır[76].

Sonuç olarak cevap yüzey analizinin amacı bir sistemdeki tasarım noktaları ve değişken seviyeleri ile ilgili sorulabilecek soruları cevaplamaktır. Modeldeki β_0 ,

β_1, \dots katsayıları araştırmacının elde ettiği deney verilerinden hesaplanır ve kullanılacak deneysel tasarım için sorular doğru olarak sorulduğunda bu hesaplama yüksek etkinlikle başarıya ulaşır[76, 77].

4.5.3. Cevap Yüzey Yönteminin ve İşletim Parametrelerinin Karşılaştırılması

Bu bölümde, kesikli sistemde RB4, Cu(II) ve [RB4+Cu(II)] ikili karışımlarının *U. rigida*'ya biyosorpsiyonunda elde edilen veriler, cevap yüzey yöntemi (response surface methodology, RSM) ile değerlendirilerek optimize edilmiştir. RB4, Cu(II) ve [RB4+Cu(II)] ikili karışımı için prosesin gelecekteki cevabını tahmin edebilmek için yaklaşım fonksiyonları elde edilmiş (Eşitlik 4.5.3-4.5.6) ve bağımsız değişkenlerin en iyi cevabı veren optimum değerleri belirlenerek değişkenlerin belirli işletme koşulları altında en uygun çalışma bölgesi saptanmıştır.

4.5.3.1. RB4 biyosorpsiyonunun Cevap Yüzey Yöntemine uygunluğu

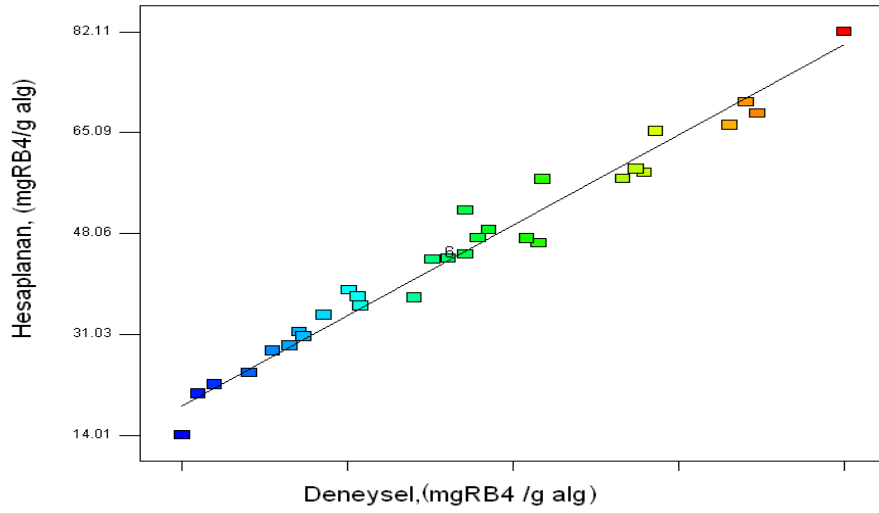
Çizelge 4.5.1'de Design-Expert® istatistiksel programı yardımıyla planlanmış tasarım değerleri verilmiştir. RB4 boyarmaddesinin *U. rigida*'ya biyosorpsiyonunda cevap yüzey yönteminden (CYY) elde edilen yaklaşım fonksiyonu Eşitlik 4.5.3'te görülmektedir. \hat{y} giderilen boyarmadde miktarını(q,mg/g), x_1, x_2, x_3, x_4 ise sırasıyla başlangıç RB4 derişimi (C_0 , mg/L), pH, biyosorbent derişimi (X_0 , g/L) ve sıcaklık (T , °C) bağımsız değişkenlerini belirtmektedir.

Çizelge 4.5.1. RB4'ün *U. rigida*'ya biyosorpsiyonu için Merkezi Kompozit Tasarım

| Bağımsız Değişkenler | Kodlanmış Değişkenler | | | | |
|------------------------------|-----------------------|-----|-----|-----|-----|
| | -2 | -1 | 0 | +1 | +2 |
| Başlangıç RB4 derişimi, mg/L | 50 | 100 | 150 | 200 | 250 |
| pH | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Biyosorbent Derişimi, g/L | 1 | 1.5 | 2.0 | 2.5 | 3 |
| Sıcaklık, °C | 25 | 30 | 35 | 40 | 45 |

$$\hat{Y}_{RB4} = 9.50x_1 - 5x_2 - 9.26x_3 - 0.86x_4 - 0.44x_1x_2 - 1.65x_1x_3 + 0.79x_1x_4 + 0.33x_2x_3 + 0.20x_2x_4 + 0.66x_3x_4 - 2.88x_1^2 + 0.66x_2^2 + 0.57x_3^2 + 0.27x_4^2 + 44.53 \quad (4.5.3)$$

Şekil 4.5.1 deneysel ve hesaplanan RB4 biyosorpsiyonunu göstermektedir. Deneysel değerler deneye özgü ölçülen cevap verilerinden, hesaplanan değerler yaklaşım fonksiyonları kullanılarak türetilen ikinci derece modellerin hesaplanmasından elde edilmektedir. Ayrıca RB4 giderimi için R^2 ve R_{adj}^2 değerleri hesaplanmıştır.



Şekil 4.5.1. RB4 giderimi için deneysel verilerin ve hesaplanan değerlerin dağılımı ($R^2=0.9702$, $R_{adj}^2=0.9493$, uygunluk duyarlılığı=29.839)

RB4 için elde edilen ikinci derece model uygunluk duyarlılığı ise 29.839 olarak hesaplanmıştır. Uygunluk duyarlılığı sinyalin gürültüye oranını belirtmektedir ve bu oranın 4'ten büyük olması modelin uygunluğunu göstermektedir. Elde edilen 29.839 oranı sinyalin uygun olduğunu ve tasarım uzayını tanımlamak için kullanılabilirliğini göstermektedir.

RB4'ün *U. rigida*'ya biyosorpsiyonu için cevap yüzey yöntemi (CYY) ile elde edilen ikinci derece modellerin uygunluğunun araştırıldığı ANOVA sonuçları Çizelge 4.5.2'de görülmektedir. Tablo 4.5.2'de KT, SD ve OK terimleri sırasıyla kareler toplamı, serbestlik derecesi ve ortalamaların karesi'ni belirtmektedir.

Çizelge 4.5.2. RB4'ün *U. rigida*'ya biyosorpsiyonunda elde edilen ANOVA sonuçları

| Kaynak | KT | SD | OK | F Değeri | P Değeri |
|---------------|---------|----|---------|----------|----------|
| Model | 7912.94 | 14 | 565.21 | 46.50 | < 0.0001 |
| x_1 | 2267.03 | 1 | 2267.03 | 186.50 | < 0.0001 |
| x_2 | 657.63 | 1 | 657.63 | 54.10 | < 0.0001 |
| x_3 | 2357.07 | 1 | 2357.07 | 193.91 | < 0.0001 |
| x_4 | 18.33 | 1 | 18.33 | 1.51 | 0.2337 |
| x_1x_2 | 3.65 | 1 | 3.65 | 0.30 | 0.5899 |
| x_1x_3 | 58.16 | 1 | 58.16 | 4.78 | 0.0408 |
| x_1x_4 | 10.60 | 1 | 10.60 | 0.87 | 0.3616 |
| x_2x_3 | 3.62 | 1 | 3.62 | 0.30 | 0.5912 |
| x_2x_4 | 0.77 | 1 | 0.77 | 0.063 | 0.8039 |
| x_3x_4 | 8.53 | 1 | 8.53 | 0.70 | 0.4121 |
| x_1^2 | 234.60 | 1 | 234.60 | 19.30 | 0.0003 |
| x_2^2 | 17.47 | 1 | 17.47 | 1.44 | 0.2446 |
| x_3^2 | 13.85 | 1 | 13.85 | 1.14 | 0.2985 |
| x_4^2 | 2.07 | 1 | 2.07 | 0.17 | 0.6842 |
| Artık hata | 243.11 | 20 | 12.16 | | |
| Uyumsuzluk | 971.07 | 15 | 16.21 | | |
| Kuramsal hata | 3.74 | 34 | 0.42 | | |

Çizelge 4.5.2'de 46.50 F değeri RB4'ün *U. rigida*'ya biyosorpsiyonunda model uygunluğunu göstermektedir. P değerlerinin 0.050 değerinden küçük olması model terimin önemini belirtmektedir. Buna göre x_1 , x_2 , x_3 ve x_1^2 modelin en önemli terimleridir.

Cevap yüzey yöntemi (CYY) uygulanarak belirlenen optimum koşullar Çizelge 4.5.3'de verilmiştir. Sonuçların deneysel yöntemlerle belirlenen optimum koşullar ile uyumlu olduğu söylenebilir.

Çizelge 4.5.3. RB4 için cevap yüzey yöntemi ile belirlenen optimum koşullar ve cevapları

| C_{0RB4} mg/L | pH | X_0 (g/L) | Sıcaklık (°C) | Cevap | |
|--------------------|------|----------------|------------------|---------|----------|
| | | | | q(mg/g) | %giderim |
| 185.00 | 2.21 | 1.02 | 30.68 | 86.92 | 65.60 |

4.5.3.2. Cu(II) biyosorpsiyonunun Cevap Yüzey Yöntemine uygunluğu

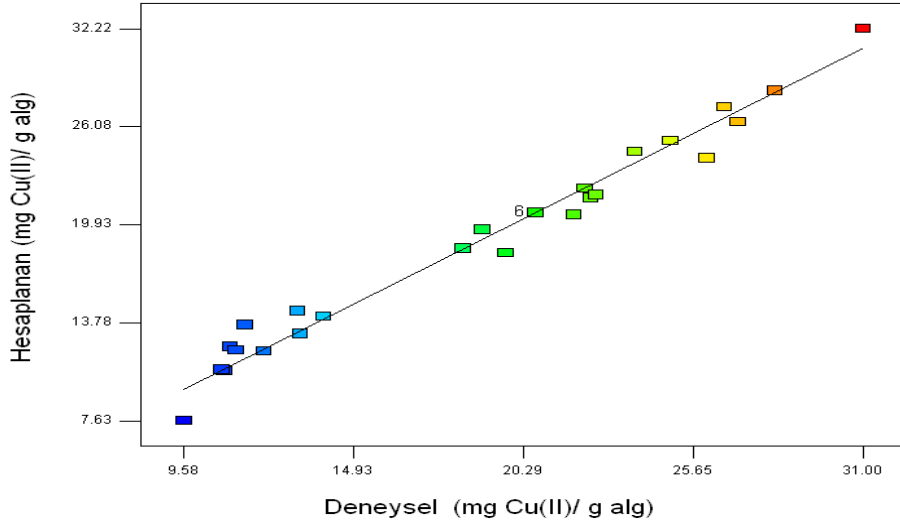
Çizelge 4.5.4’de Cu(II)’ın *U. rigida*’ya biyosorpsiyonu için Design-Expert® istatistiksel programı yardımıyla planlanmış tasarım değerleri verilmiştir. Cu(II)’ın *U. rigida*’ya biyosorpsiyonunda cevap yüzey yönteminden (RSM) elde edilen yaklaşım fonksiyonu Eşitlik 4.5.4’te görülmektedir. \hat{y} giderilen Cu(II) miktarını(q,mg/g), x_1 , x_2 , x_3 , x_4 ise sırasıyla başlangıç Cu(II) derişimi (C_0 , mg/L), pH, biyosorbent derişimi (X_0 , g/L) ve sıcaklık (T, °C) bağımsız değişkenlerini belirtmektedir.

Çizelge 4.5.4. Cu(II)’ın *U. rigida*’ya biyosorpsiyonu için Merkezi Kompozit Tasarım

| Bağımsız Değişkenler | Kodlanmış Değişkenler | | | | |
|---------------------------------|-----------------------|-----|-----|-----|-----|
| | -2 | -1 | 0 | +1 | +2 |
| Başlangıç Cu(II) derişimi, mg/L | 50 | 100 | 150 | 200 | 250 |
| pH | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Biyosorbent Derişimi, g/L | 1 | 1.5 | 2.0 | 2.5 | 3 |
| Sıcaklık, °C | 25 | 30 | 35 | 40 | 45 |

$$\hat{Y}_{Cu(II)}=1.52x_1+6.15x_2-0.23x_3+0.85x_4+0.32x_1x_2-0.16x_1x_3-0.093x_1x_4-0.17x_2x_3+0.26x_2x_4+0.046x_3x_4-1.39x_1^2-0.19x_2^2-0.15x_3^2-0.14x_4^2+20.67 \quad (4.5.4)$$

Şekil 4.5.2 deneysel ve hesaplanan Cu(II) biyosorpsiyonunu göstermektedir. Deneysel değerler deneye özgü ölçülen cevap verilerinden, hesaplanan değerler yaklaşım fonksiyonları kullanılarak türetilen ikinci derece modellerin hesaplanmasından elde edilmektedir. Ayrıca Cu(II) giderimi için R^2 ve R_{adj}^2 değerleri hesaplanmıştır.



Şekil 4.5.2. Cu(II) giderimi için deneysel verilerin ve hesaplanan değerlerin dağılımı ($R^2=0.9762$, $R_{adj}^2=0.9541$, uygunluk duyarlılığı=26.799)

Cu(II) için elde edilen ikinci derece model uygunluk duyarlılığı ise 26.799 olarak hesaplanmıştır. Uygunluk duyarlılığı sinyalin gürültüye oranını belirtmektedir ve bu oranın 4'ten büyük olması modelin uygunluğunu göstermektedir. Elde edilen 26.799 oranı sinyalin uygun olduğunu ve tasarım uzayını tanımlamak için kullanılabilirliğini göstermektedir.

Cu(II)'ın *U. rigida*'ya biyosorpsiyonu için cevap yüzey yöntemi (RSM) ile elde edilen ikinci derece modellerin uygunluğunun araştırıldığı ANOVA sonuçları Tablo 4.5.5'de görülmektedir. Çizelge 4.5.5'de KT, SD ve OK terimleri sırasıyla kareler toplamı, serbestlik derecesi ve ortalamaların karesi'ni belirtmektedir.

Çizelge 4.5.5. Cu(II)'ın *U. rigida*'ya biyosorpsiyonunda elde edilen ANOVA sonuçları

| Kaynak | KT | SD | OK | F Değeri | P Değeri |
|---------------|---------|----|--------|----------|----------|
| Model | 1038.21 | 14 | 565.21 | 44.03 | < 0.0001 |
| x_1 | 55.60 | 1 | 55.60 | 33.01 | < 0.0001 |
| x_2 | 907.22 | 1 | 907.22 | 538.66 | < 0.0001 |
| x_3 | 1.31 | 1 | 1.31 | 0.78 | 0.3918 |
| x_4 | 17.32 | 1 | 17.32 | 10.23 | 0.0060 |
| x_1x_2 | 1.68 | 1 | 1.68 | 1.00 | 0.3334 |
| x_1x_3 | 0.39 | 1 | 0.39 | 0.23 | 0.6385 |
| x_1x_4 | 0.14 | 1 | 0.14 | 0.083 | 0.7772 |
| x_2x_3 | 0.45 | 1 | 0.45 | 0.27 | 0.6123 |
| x_2x_4 | 1.08 | 1 | 1.08 | 0.64 | 0.4351 |
| x_3x_4 | 0.033 | 1 | 0.033 | 0.020 | 0.8899 |
| x_1^2 | 52.92 | 1 | 52.92 | 31.42 | < 0.0001 |
| x_2^2 | 0.94 | 1 | 0.94 | 0.56 | 0.4658 |
| x_3^2 | 0.60 | 1 | 0.60 | 0.36 | 0.5582 |
| x_4^2 | 0.51 | 1 | 0.51 | 0.30 | 0.5898 |
| Artık hata | 25.26 | 15 | 1.68 | | |
| Uyumsuzluk | 25.26 | 10 | 2.53 | | |
| Kuramsal hata | 1063.48 | 29 | 0.42 | | |

Çizelge 4.5.5'de 44.03 F değeri Cu(II)'ın *U. rigida*'ya biyosorpsiyonunda model uygunluğunu göstermektedir. P değerlerinin 0.050 değerinden küçük olması model terimin önemini belirtmektedir. Buna göre x_1, x_2, x_4 ve x_1^2 modelin en önemli terimleridir.

Cevap yüzey yöntemi (RSM) uygulanarak belirlenen optimum koşullar Çizelge 4.5.6'de verilmiştir. Sonuçların deneysel yöntemlerle belirlenen optimum koşullar ile uyumlu olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.5.6. Cu(II) için cevap yüzey yöntemi ile belirlenen optimum koşullar ve cevapları

| $C_{0Cu(II)}$ mg/L | pH | X_0 (g/L) | Sıcaklık (°C) | Cevap | |
|-----------------------|------|----------------|------------------|---------|----------|
| | | | | q(mg/g) | %giderim |
| 186.08 | 5.00 | 1.21 | 40.00 | 28.52 | 18.25 |

4.5.3.3. [RB4+Cu(II)] biyosorpsiyonunun cevap yüzey yöntemine uygunluğu

Çizelge 4.5.7’de [RB4+Cu(II)] karışımının *U. rigida*’ya biyosorpsiyonu için Design-Expert® istatistiksel programı yardımıyla planlanmış tasarım değerleri verilmiştir. Cu(II) ve RB4’ün *U. rigida*’ya biyosorpsiyonunda cevap yüzey yönteminden (CYY) elde edilen yaklaşım fonksiyonları Eşitlik 4.5.5 ve Eşitlik 4.5.6’da görülmektedir. \hat{y} giderilen RB4/Cu(II) miktarını(q,mg/g), x_1, x_2, x_3, x_4, x_5 ise sırasıyla başlangıç Cu(II) derişimi ($C_{ORB4,mg/L}$), başlangıç RB4 derişimi ($C_{OCu(II),mg/L}$), biyosorbent derişimi ($X_0, g/L$), sıcaklık ($T, ^\circ C$) ve pH bağımsız değişkenlerini belirtmektedir.

Çizelge 4.5.7. [RB4+Cu(II)] karışımının *U. rigida*’ya biyosorpsiyonu için Merkezi Kompozit Tasarım

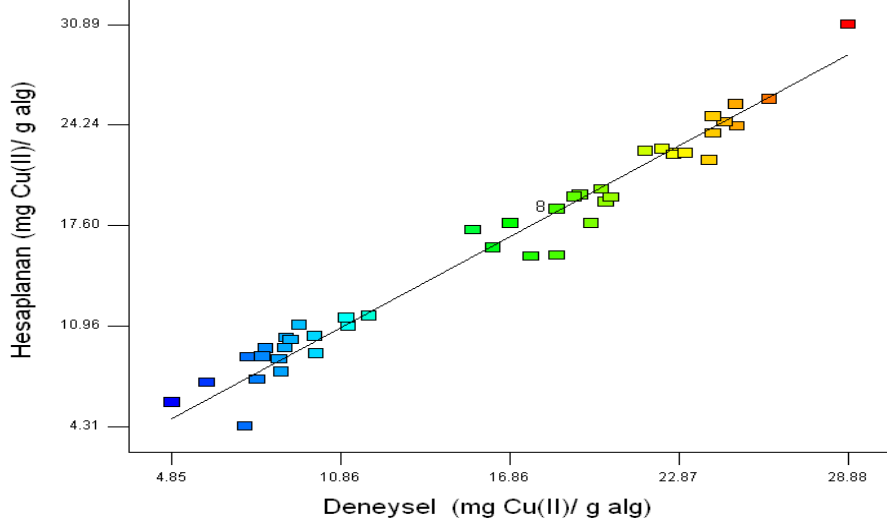
| Bağımsız Değişkenler | Kodlanmış Değişkenler | | | | |
|---------------------------------|-----------------------|-----|-----|-----|-----|
| | -2 | -1 | 0 | +1 | +2 |
| Başlangıç Cu(II) derişimi, mg/L | 50 | 100 | 150 | 200 | 250 |
| Başlangıç RB4 derişimi, mg/L | 50 | 100 | 150 | 200 | 250 |
| Biyosorbent Derişimi, g/L | 1 | 1.5 | 2.0 | 2.5 | 3 |
| Sıcaklık, $^\circ C$ | 25 | 30 | 35 | 40 | 45 |
| pH | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |

$$\hat{Y}_{Cu(II)} = 1.38x_1 - 0.42x_2 + 3.508E-004x_3 + 0.83x_4 + 6.64x_5 - 0.024x_1x_2 - 0.23x_1x_3 - 0.19x_1x_4 + 0.27x_1x_5 + 0.17x_2x_3 + 0.032x_2x_4 + 0.42x_2x_5 + 0.053x_3x_4 - 0.41x_3x_5 + 0.34x_4x_5 - 1.48x_1^2 - 0.55x_2^2 - 0.23x_3^2 - 0.22x_4^2 - 0.27x_5^2 + 18.69 \quad (4.5.5)$$

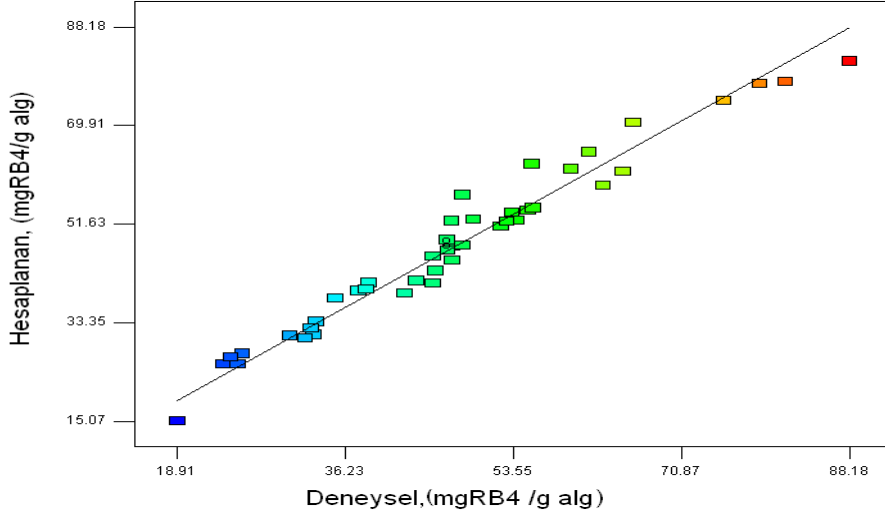
$$\hat{Y}_{RB4} = 1.37x_1 + 10.49x_2 - 9.87x_3 - 9.95x_4 - 5.42x_5 - 0.51x_1x_2 - 0.93x_1x_3 - 0.15x_1x_4 - 0.13x_1x_5 - 1.76x_2x_3 - 0.31x_2x_4 - 1.98x_2x_5 + 0.33x_3x_4 + 0.73x_3x_5 + 0.15x_4x_5 + 0.45x_1^2 - 2.90x_2^2 + 0.75x_3^2 + 0.73x_4^2 + 1.08x_5^2 + 47.66 \quad (4.5.6)$$

Şekil 4.5.3 ve 4.5.4 sırasıyla deneysel ve hesaplanan Cu(II) ve RB4 biyosorpsiyonunu göstermektedir. Deneysel değerler deneye özgü ölçülen cevap verilerinden, hesaplanan değerler yaklaşım fonksiyonları kullanılarak türetilen ikinci

derece modellerin hesaplanmasından elde edilmektedir. Ayrıca Cu(II) ve RB4 giderimi için R^2 ve R_{adj}^2 değerleri hesaplanmıştır.



Şekil 4.5.3. [RB4+Cu(II)] ikili karışımının *U. rigida*'ya biyosorpsiyonunda Cu(II) giderimi için deneysel verilerin ve hesaplanan değerlerin dağılımı ($R^2=0.9711$, $R_{adj}^2=0.9512$, uygunluk duyarlılığı=28.764)



Şekil 4.5.4. [RB4+Cu(II)] ikili karışımının *U. rigida*'ya biyosorpsiyonunda RB4 giderimi için deneysel verilerin ve hesaplanan değerlerin dağılımı ($R^2=0.9620$, $R_{adj}^2=0.9358$, uygunluk duyarlılığı=27.602)

[RB4+Cu(II)] ikili karışımından Cu(II) ve RB4'ün *U. rigida*'ya biyosorpsiyonu için cevap yüzey yöntemi (CYY) ile elde edilen ikinci derece modellerin uygunluğunun araştırıldığı ANOVA sonuçları sırasıyla Çizelge 4.5.8 ve 4.5.9'da görülmektedir.

Çizelge 4.5.8. [RB4+Cu(II)] ikili karışımından Cu(II)'ın *U. rigida*'ya biyosorpsiyonunda elde edilen ANOVA sonuçları

| Kaynak | KT | SD | OK | F Değeri | P Değeri |
|---------------|------------|----|------------|------------|----------|
| Model | 1982.82 | 14 | 1982.82 | 48.78 | < 0.0001 |
| x_1 | 76.23 | 1 | 76.23 | 37.51 | < 0.0001 |
| x_2 | 7.19 | 1 | 7.19 | 3.54 | 0.0700 |
| x_3 | 4.921E-006 | 1 | 4.921E-006 | 2.422E-006 | 0.9988 |
| x_4 | 27.73 | 1 | 27.73 | 13.64 | 0.0009 |
| x_5 | 1765.50 | 1 | 1765.50 | 868.73 | < 0.0001 |
| x_1x_2 | 0.019 | 1 | 0.019 | 9.301E-003 | 0.9238 |
| x_1x_3 | 1.65 | 1 | 1.65 | 0.81 | 0.3751 |
| x_1x_4 | 1.12 | 1 | 1.12 | 0.55 | 0.4643 |
| x_1x_5 | 2.30 | 1 | 2.30 | 1.13 | 0.2960 |
| x_2x_3 | 0.93 | 1 | 0.93 | 0.46 | 0.5043 |
| x_2x_4 | 0.032 | 1 | 0.032 | 0.016 | 0.9013 |
| x_2x_5 | 5.68 | 1 | 5.68 | 2.79 | 0.1054 |
| x_3x_4 | 0.090 | 1 | 0.090 | 0.044 | 0.8344 |
| x_3x_5 | 5.42 | 1 | 5.42 | 2.67 | 0.1132 |
| x_4x_5 | 3.72 | 1 | 3.72 | 1.83 | 0.1866 |
| x_1^2 | 69.68 | 1 | 69.68 | 34.29 | < 0.0001 |
| x_2^2 | 9.80 | 1 | 9.80 | 4.82 | 0.0363 |
| x_3^2 | 1.77 | 1 | 1.77 | 0.87 | 0.3589 |
| x_4^2 | 1.59 | 1 | 1.59 | 0.78 | 0.3833 |
| x_5^2 | 2.37 | 1 | 2.37 | 1.17 | 0.2893 |
| Artık hata | 58.94 | 29 | 2.03 | | |
| Uyumsuzluk | 58.94 | 22 | 2.68 | | |
| Kuramsal hata | 2041.75 | 49 | 0.42 | | |

Çizelge 4.5.8'de 48.78 F değeri [RB4+Cu(II)] ikili karışımında Cu(II)'ın *U. rigida*'ya biyosorpsiyonunda model uygunluğunu göstermektedir. Cu(II) için elde edilen ikinci derece model uygunluk duyarlılığı ise 28.764 olarak hesaplanmıştır. Uygunluk duyarlılığı sinyalin gürültüye oranını belirtmektedir ve bu oranın 4'ten büyük olması modelin uygunluğunu göstermektedir. Elde edilen 28.764 oranı sinyalin uygun olduğunu ve tasarım uzayını tanımlamak için kullanılabilirliğini göstermektedir. P değerlerinin 0.050 değerinden küçük olması model teriminin

önemini belirtmektedir. Buna göre $x_1, x_2, x_4, x_5, x_1^2$ ve x_2^2 modelin en önemli terimleridir.

Çizelge 4.5.9. [RB4+Cu(II)] ikili karışımından RB4'ün *U. rigida*'ya biyosorpsiyonunda elde edilen ANOVA sonuçları

| Kaynak | KT | SD | OK | F Değeri | P Değeri |
|---------------|----------|----|---------|----------|----------|
| Model | 10223,73 | 20 | 511,19 | 36,72 | < 0.0001 |
| x_1 | 75,10 | 1 | 75,10 | 5,40 | 0.0274 |
| x_2 | 4404,24 | 1 | 4404,24 | 316,41 | < 0.0001 |
| x_3 | 3900,32 | 1 | 3900,32 | 280,21 | < 0.0001 |
| x_4 | 35,73 | 1 | 35,73 | 2,57 | 0.1200 |
| x_5 | 1174,39 | 1 | 1174,39 | 84,37 | < 0.0001 |
| x_1x_2 | 8,40 | 1 | 8,40 | 0,60 | 0.4435 |
| x_1x_3 | 27,70 | 1 | 27,70 | 1,99 | 0.1690 |
| x_1x_4 | 0,70 | 1 | 0,70 | 0,05 | 0.8240 |
| x_1x_5 | 0,53 | 1 | 0,53 | 0,04 | 0.8472 |
| x_2x_3 | 99,17 | 1 | 99,17 | 7,12 | 0.0123 |
| x_2x_4 | 2,99 | 1 | 2,99 | 0,21 | 0.6466 |
| x_2x_5 | 126,04 | 1 | 126,04 | 9,05 | 0.0054 |
| x_3x_4 | 3,42 | 1 | 3,42 | 0,25 | 0.6239 |
| x_3x_5 | 16,86 | 1 | 16,86 | 1,21 | 0.2802 |
| x_4x_5 | 0,75 | 1 | 0,75 | 0,05 | 0.8180 |
| x_1^2 | 6,44 | 1 | 6,44 | 0,46 | 0.5019 |
| x_2^2 | 268,95 | 1 | 268,95 | 19,32 | 0.0001 |
| x_3^2 | 18,06 | 1 | 18,06 | 1,30 | 0.2640 |
| x_4^2 | 16,84 | 1 | 16,84 | 1,21 | 0.2804 |
| x_5^2 | 10223,73 | 20 | 511,19 | 36,72 | < 0.0001 |
| Artık hata | 403,66 | 29 | 13,92 | | |
| Uyumsuzluk | 403,66 | 22 | 18,35 | | |
| Kuramsal hata | 10627.39 | 49 | | | |

Çizelge 4.5.9'da 36.72 F değeri [RB4+Cu(II)] ikili karışımında RB4'ün *U. rigida*'ya biyosorpsiyonunda model uygunluğunu göstermektedir. RB4 için elde edilen ikinci derece model uygunluk duyarlılığı ise 27.602 olarak hesaplanmıştır. Uygunluk duyarlılığı sinyalin gürültüye oranını belirtmektedir ve bu oranın 4'ten büyük olması modelin uygunluğunu göstermektedir. Elde edilen 27.602 oranı sinyalin uygun olduğunu ve tasarım uzayını tanımlamak için kullanılabilirliğini göstermektedir. Çizelge 4.5.9'da P değerlerinden, $x_1, x_2, x_3, x_5, x_2x_3, x_2x_5, x_2^2$ ve x_5^2 terimleri modelin en önemli terimleridir.

Cevap yüzey yöntemi (CYY) uygulanarak belirlenen optimum koşullar Çizelge 4.5.6’de verilmiştir. Sonuçların deneysel yöntemlerle belirlenen optimum koşullar ile uyumlu olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.5.10. [RB4+Cu(II)] ikili karışımından RB4 ve Cu(II) giderimi için cevap yüzey yöntemi ile belirlenen optimum koşullar ve cevapları

| [RB4+Cu(II)] | C _{0Cu(II)} mg/L | C _{0RB4} mg/L | X ₀ (g/L) | Sıcaklık (°C) | pH | Cevap | |
|--------------|------------------------------|---------------------------|-------------------------|------------------|-----|---------|----------|
| | | | | | | q(mg/g) | %giderim |
| Cu(II) | 125,0 | 122,0 | 1,0 | 40,0 | 5,0 | 26,9 | 21,10 |
| RB4 | 125,0 | 124,6 | 1,0 | 30,0 | 2,0 | 79,2 | 61,6 |

5.SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu çalışmada, Reactive Blue 4 (RB4) boyarmaddesi ve bakır iyonlarının *Ulva rigida*'ya biyosorpsiyonuna başlangıç pH'sı, sıcaklık, başlangıç RB4/Cu(II) derişimi ve biyosorbent derişiminin etkisi ilk olarak tek tür için daha sonra iki türün karışımı şeklinde kesikli sistemde incelenmiş ve optimum ortam koşulları belirlenmiştir.

RB4 ve Cu(II)'ın *U.rigida*'ya biyosorpsiyonunda başlangıç pH'sının etkisi pH'ın 1.0-6.0 değerleri arasında değiştirilmesi ile çalışılmış ve en yüksek giderimler RB4 için pH=2.0'de, Cu(II) için pH=5.0'te elde edilmiştir. Bu, biyosorbent yüzeyinin düşük pH'larda pozitif, yüksek pH'larda negatif yüklenmesi ile boyarmadde ve bakır iyonları arasındaki elektrostatik etkileşim ile açıklanmıştır. Ayrıca bu çalışmada literatür bilgisinde bahsedildiği gibi biyosorpsiyonu etkileyen en önemli etken pH olmuştur. Cu(II) için pH'nın 2.0 den 5.0 değerine artmasıyla biyosorbent kütlesinde giderilen Cu(II) miktarı 16.28mg/g'den 35.12 mg/g'a; RB4 boyarmaddesi için ise pH'nın 5.0'ten 2.0'ye azaltılmasıyla biyosorbent kütlesinde giderilen RB4 miktarı 31.18 mg/g'dan 70.51 mg/g'a artmıştır.

[RB4+Cu(II)] ikili karışımlarında, RB4 ve Cu(II) iyonlarının gideriminde en yüksek giderimler tek bileşenli çalışmalar ile aynı pH değerlerinde gerçekleşmiştir (RB4 için pH=2.0, Cu(II) için pH=5.0). Fakat giderim miktarlarına bakıldığında RB4 boyarmaddesinin ve Cu(II) iyonlarının birbirinden etkilendiği gözlenmiştir. Ortamda Cu(II) iyonlarının artması RB4 biyosorpsiyonuna arttırıcı etki yaparken (synergism), ortamda RB4 derişiminin artması Cu(II) biyosorpsiyonunda azalmaya (antagonism) neden olmuştur.

RB4 ve Cu(II)'ın *U.rigida*'ya biyosorpsiyonunda sıcaklık etkisi sıcaklığın 20-50 °C' de, başlangıç çözünen derişiminin etkisi başlangıç derişimlerinin 25-200 mg/L'de, biyosorbent derişiminin etkisi de 1-3 g/L'de değiştirilmesi ile araştırılmıştır. RB4 için optimum giderimler 30 °C'de, 200 mg/L başlangıç RB4 derişimi ve 1g/L biyosorbent derişiminde, Cu(II) için optimum giderimler 40 °C'de, 100 mg/L başlangıç Cu(II) derişiminde ve 1 g/L biyosorbent derişiminde elde edilmiştir. Optimum giderimler birim biyosorbent kütlesinde giderilen madde

miktarlarına bakılarak belirlenmiştir. RB4 boyarmaddesi ve Cu(II) iyonlarının *Ulva rigida*'ya biyosorpsiyonunda biyosorbent derişiminin 1 g/L'den 3 g/L'ye artması ile yüzde giderimler artmış fakat, birim biyosorbent kütlesinde giderilen RB4 ve Cu(II) miktarları azalmıştır. 1 g/L biyosorbent derişiminde biyosorbent daha verimli kullanılmıştır. Ayrıca RB4 boyarmaddesinin ve Cu(II) iyonlarının *U. rigida*'ya biyosorpsiyonun büyük bir bölümü ilk 10 dakika içinde gerçekleşmiş ve biyosorpsiyon dengeye ulaşmıştır.

[RB4+Cu(II)] ikili karışımlarından RB4 ve Cu(II) iyonlarının *U. rigida*'ya biyosorpsiyonuna sıcaklık, başlangıç çözünen derişimi ve başlangıç biyosorbent derişiminin etkisinin araştırıldığı çalışmalarda tek türün olduğu çalışmalar ile benzer sonuçlar elde edilmiştir. Toplam giderilen madde miktarı ve uygulanabilirlik bakımından [RB4+Cu(II)] ikili karışımlarından RB4 ve Cu(II) iyonlarının *U. rigida*'ya biyosorpsiyonunda optimum şartlar pH=3.0, sıcaklık= 30 °C, başlangıç çözünen derişimi= 100 mg/L ve biyosorbent derişimi =1g/L olarak belirlenmiştir.

Farklı sıcaklık değerlerinde optimum şartlarda deneysel denge verilerine, Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri uygulanmış; RB4 boyarmaddesinin ve Cu(II) iyonun *U. rigida*'ya biyosorpsiyonunun Langmuir izotermine daha iyi uyum sağladığı gözlemlenmiştir. Langmuir izoterm modelinde biyosorbent maksimum biyosorplama kapasitesini veren sabit Q^0 (q_{max}); RB4 için 128.20 mg RB4/g alg, Cu(II) için 48.54 mg Cu(II)/g alg olarak hesaplanmıştır. Optimum şartlarda [RB4+Cu(II)] ikili karışımlarından yapılan biyosorpsiyon çalışmasında da verilerin Langmuir izoterm modele daha uyumlu olduğu belirlenmiş ve biyosorbent maksimum biyosorplama kapasitesi $Q^0(q_{max})$; RB4 için 131.58 mg RB4/ g alg, Cu(II) için 28.33 mg Cu(II)/g alg olarak bulunmuştur. [RB4+Cu(II)] ikili karışımlarından biyosorpsiyonda biyosorbent kapasitesi (131.58+28.33) 159.91 mg/ g alg'e yükselmiştir. Ayrıca Cu(II) iyonlarının RB4 boyarmaddesine sinerjik, RB4 boyarmaddesinin Cu(II) iyonlarına antagonistik etkisi buradaki sonuçlarda da görülmektedir.

RB4 boyarmaddesinin ve Cu(II) iyonlarının *U. rigida*'ya biyosorpsiyon mertebesi 3 farklı pH değeri için hesaplanmış ve biyosorpsiyon mertebesi 3 değer in ortalaması olarak; RB4 için 0.820 ve Cu(II) için 0.641 olarak bulunmuştur. [RB4+Cu] ikili karışımlarından RB4 boyarmaddesinin ve Cu(II) iyonlarının *U. rigida*'ya biyosorpsiyon mertebesi tek tür için yapılan çalışmalardan hesaplanan değerlerle uyumlu olduğu görülmüştür.

RB4 boyarmaddesinin ve bakır(II) iyonlarının *U. rigida*'ya biyosorpsiyon mekanizmasını aydınlatmak amacı ile, kütle aktarım modellerinden dış kütle aktarımı ve tanecik içi difüzyonun etkileri araştırılmış, dış ve iç kütle aktarımının proses üzerinde etkili olduğu sonucuna varılmıştır.

RB4 ve Cu(II) için termodinamik parametreler optimum sıcaklık öncesinde ve sonrasında farklı eğilimler göstermiştir. RB4 boyarmaddesinin *U. rigida*'ya biyosorpsiyonunda entalpi değişimi, ΔH , 20 °C'den optimum sıcaklık 30 °C'ye kadar pozitif, 30 °C'den 50 °C'ye kadar, negatif değer almıştır. Cu(II) iyonlarının *U. rigida*'ya biyosorpsiyonunda ise ΔH , 20 °C'den optimum sıcaklık 40 °C'ye kadar negatif, 40 °C'den 50 °C'ye kadar pozitif değer almıştır.

İki kademeli kesikli kapta optimum koşullarda yapılan biyosorpsiyon çalışmalarında birinci ve ikinci kademeyi terk eden denge RB4/Cu(II) derişimleri, deneysel denge ve işletme doğruları kullanılarak elde edilen değerler ile uyum içerisindedir. RB4 boyarmaddesi ve Cu(II) biyosorpsiyonunda aynı miktar biyosorbent kullanılarak iki kademeli kesikli kapta elde edilen giderim tek kademeli kesikli kapta elde edilen giderimden daha yüksektir.

Bugüne kadar boyarmadde ve ağır metal gideriminde aktif ve inaktif mikroorganizmalar ile bir çok çalışma yapılmıştır. Fakat endüstriyel atık suyunun çeşitlilik göstermesi nedeniyle endüstri atık suyunda bulunan organik ve inorganik kirliliğin birlikte giderim çalışmaları önem kazanmıştır.

Laboratuvar ortamında organik ve inorganik iki kirlilik türünün birlikte giderildiği bu çalışmada biyosorbentin tek kirlilik türünün giderimine göre daha verimli kullanıldığı anlaşılmıştır. Bu çalışmanın endüstriyel bir atıksu arıtım prosesine dönüştürülmesi amacıyla *U.rigida'nın* gerçek endüstri atık suyundan bu kirlilik türlerinin giderim çalışması, çok kademeli veya sürekli sistemde çalışan kaplarda incelenebilir. Ayrıca boyarmadde ve ağır metal geri kazanımı konusunda durulabilir.

Sonuç olarak bu çalışma endüstrisi gelişmiş sayılabilecek ve sahile önemli ölçüde sınırlı bulunan Çukurova bölgesi düşünüldüğünde, bolca bulunan yeşil alglerin hem boyarmadde hem de ağır metal kirliliği gideriminde etkin olarak kullanılabileceğini göstermiştir. Ayrıca bu çalışma atık sulardaki organik ve inorganik kirliliğin mikroorganizmalar ile gideriminde literatüre katkı ve tasarlanacak bir arıtım tesisine ön çalışma sayılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, 2004, Resmi Gazete, 31 Aralık, Sayı :25687.
- [2] Özer A., “ Atık Sulardaki Ağır Metal İyonlarının *Rhizopus arrhizus* ve *Schizomeris leibleinii* Kült'e Adsorpsiyonunun Farklı Reaktör Tiplerinde İncelenmesi” Doktora tezi, Fırat Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, 269 s, (1994).
- [3] Kapdan İ.K., Kargı F.,” Atıksulardan Tekstil Boyar Maddelerinin Adsorpsiyonlu Biyolojik Arıtım ile Giderimi”, Tr. J. of Engineering and Environmental Sciences, **24**: 161-169, (2000).
- [4] Aravindhan R. , Raghava J.R., Nair B.U., “Preparation and characterization of activated carbon from marine macro-algal biomass” Journal of Hazardous Materials, **162**: 688–694, (2009).
- [5] Akkaya, G., “ Supranol Red 3BW (Acid Red 274) boyasının *Dicrenealla varia*'ya Biyosorpsiyonuna Ortam Koşullarının Araştırılması” Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin, 93, (2005).
- [6] Ertuğrul S., San N.O., Dönmez G., “Treatment of dye (Remazol Blue) and heavy metals using yeast cells with the purpose of managing polluted textile wastewaters” Ecological Engineering, **35**: 128–134, (2009).
- [7] Kumari K., Abraham T. E., “Biosorption of anionic textile dyes by nonviable biomass of fungi and yeast” Bioresource Technology, **98**: 1704–1710, (2007).
- [8] Vilar V.J.P, Cidalia M.S.B., Boaventura A.R., “Methylene blue adsorption by algal biomass based materials: Biosorbents characterization and process behaviour” Journal of Hazardous Materials, **147**: 120–132, (2007).
- [9] Kaykioğlu G., Debik E., “Color Removal From Textile Wastewater With Anaerobic Treatment Processes” Journal of Engineering and Natural Sciences, Review Paper, (2006).
- [10] Couto S., V., “Dye removal by immobilised fungi” Biotechnology Advances, **27**: 227-235, (2009).
- [11] Kocaer O.F., Alkan, U., “Boyar Madde İçeren Tekstil Atıksularının Arıtım Alternatifleri” Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, 7(1), (2002).

- [12] Nacera Y., Aicha B., “Equilibrium and kinetic modelling of methylene blue biosorption by pretreated dead *streptomyces rimosus*: Effect of Temperature” Chemical Engineering Journal, **119**: 121–125, (2006).
- [13] Singha V., Sharmaa A.K., Tripathi D.N., Sanghib R., “Poly(methylmethacrylate) grafted chitosan: An efficient adsorbent for anionic azo dyes” Journal of Hazardous Materials, **161**: 955–966, (2009).
- [14] Tüfekci N., Sivri N., Toroz İ., “Pollutants of Textile Industry Wastewater and Assessment of its Discharge Limits by Water Quality Standards” Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences, **7**: 97-103 (2007).
- [15] Sağ Y., Açıkel Ü., Aksu Z., Kutsal T., “İkili Metal Karışımlarından Krom (VI), Demir (III) ve Bakır (II) İyonlarının *R. arrhizus* ve *C. vulgaris*’e Yarışmalı Biyosorpsiyonu” Tr. J. of Engineering and Environmental Sciences, **22**: 145-15, (1998).
- [16] Schiewer S., Balaria A., “Biosorption of Pb²⁺ by original and protonated citrus peels: Equilibrium kinetics, and mechanism” Chemical Engineering Journal, **146**: 211–219, (2009).
- [17] Sağlam N., Cihangir N., “Ağır Metallerin biyolojik süreçlerle biyosorpsiyonu Çalışmaları” Hacettepe Üniversitesi Eğitim Fakültesi Dergisi, **11**: 157-161, (1995).
- [18] Şengil İ.A., Özacar M., Türkmenler, H., “Kinetic and isotherm studies of Cu(II) biosorption onto valonia tannin resin” Journal of Hazardous Materials, **162**: 1046–1052, (2009).
- [19] Yahaya Y.A, Don M.M., Bhatia S., “Biosorption of copper (II) onto immobilized cells of *Pycnopus sanguineus* from aqueous solution: Equilibrium and kinetic studies” Journal of Hazardous Materials, **161**: 189–195, (2009).
- [20] <http://tr.wikipedia.org/wiki/Bakır> [2 Nisan 2009].
- [21] Yetilmezsoy K., Demirel S., “Artificial neural network (ANN) approach for modeling of Pb(II) adsorption from aqueous solution by Antep pistachio (*Pistacia Vera* L.) shells” Journal of Hazardous Materials, **153**: 1288–1300, (2008).

- [22] Febriantoa J.,b, Kosasiha A.N., Sunarsob J., Jua Y.H, “Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies” *Journal of Hazardous Materials*, **162**: 616–645, (2009).
- [23] Dang V.B.H., Doan H.D., Dang-Vu T., Lohi A., “Equilibrium and kinetics of biosorption of cadmium(II) and copper(II) ions by wheat straw” *Bioresource Technology*, **100**: 211–219, (2009).
- [24] Aksu A., Tatlı A.İ., Tunç Ö., “A comparative adsorption/biosorption study of Acid Blue 161: Effect of temperature on equilibrium and kinetic parameters” *Chemical Engineering Journal*, **142**: 23–39(2008).
- [25] Ölmez T., Kabdaşlı I., Tünay O., “Reaktif boya banyolarında kullanılan iyon tutucuların yüksek pH’da ozon oksidasyonu ile renk giderimi üzerine etkisi”, *Su Kirlenmesi Kontrolü-İtÜdergisi/e*, **1-3**: 67- 75, (2006).
- [26] Bansala M., Gargb U., Singha D., Gargc, V.K., “Removal of Cr(VI) from aqueous solutions using pre-consumer processing agricultural waste: A case study of rice husk” *Journal of Hazardous Materials*, **162**: 312–320, 2009).
- [27] Singh V., Kumari P., Pandey S., Narayan T., “Removal of chromium (VI) using poly(methylacrylate) functionalized guar gum” *Bioresource Technology*, *Bioresource Technology* **100**: 1977–1982, (2009).
- [28] Wang X.S., Li Z.Z., Tao S.R., “Removal of chromium (VI) from aqueous solution using walnut hull” *Journal of Environmental Management* **90**: 721-729, (2008).
- [29] Fu Y., Viraragvahan T., “Fungal decoloratization of Wastewater: a review” *Bioresource Technology*, **79**: 251-262, (2001).
- [30] Özer A., Akkaya G., “Biosorption of Acid Red 274 (AR 274) on *Dicranella varia*: Determination of equilibrium and kinetic model parameters” *Process Biochemistry*, **40**: 3559–3568, (2005).
- [31] Özer A., Özer D., Özer A., “The adsorption of copper(II) ions on to dehydrated wheat bran (DWB): determination of the equilibrium and thermodynamic parameters” *Process Biochemistry*, **39**: 2183–2191, (2004).
- [32] Nakiboğlu T., Sevindir H.C., “ Deri Endüstrisi Atıksularından Cr(VI)’nın *Chlorella Sp. Ve Scenedesmus Obliquus* İle Biyosorpsiyonu” II. Mühendislik Bilimleri Genç Araştırmacılar Kongresi MBGAK, İstanbul, (2005).

- [33] Çiçek F., Özer D., Özer A., Özer A., “Low cost removal of reactive dyes using wheat bran” *Journal of Hazardous Materials*, **146**: 408–416, (2007).
- [34] Akar T., A., Özcan A.S., Tunali S., Özcan A., “Biosorption of a textile dye (Acid Blue 40) by cone biomass of *Thuja orientalis*: Estimation of equilibrium, thermodynamic and kinetic parameters” *Bioresource Technology*, **99**: 3057–3065, (2008).
- [35] Kaushik P., Malik A., “Fungal dye decolourization: Recent advances and future potential” *Environment International*, **35**: 127–141, (2009).
- [36] Bulut Y., Gözübenli N., Aydın H., “Equilibrium and kinetics studies for adsorption of direct blue 71 from aqueous solution by wheat shells” *Journal of Hazardous Materials*, **144**: 300–306, (2007).
- [37] Miretzky P., Saralegui A., Cirelli A.F., “Simultaneous heavy metal removal mechanism by dead macrophytes” *Chemosphere*, **62**: 247–254, (2006).
- [38] Başbüyük M., Forters C.F., “An examination of the adsorption characteristics of a basic dye (Maxilon Red BL-N) on to live activated sludge system” *Process Biochem*, **38**: 1311-6, (2003).
- [39] Otero M. Rozada F., Calvo L.F., Garcia A.I., Moran A., “Kinetic and equilibrium modeling of the methylene blue removal from solution by adsorbents materials produced from sewage sludges” *Biochem Eng., J*, **15**: 59-68, (2003).
- [40] Rozada F., Calvo L.F., Garcia A.I., Martin-V J., Otero M., “Dye adsorption by sewage sludge-based activated carbons in batch and fixed-bed systems” *Bioresource Technology*, **87**: 221-30, (2003).
- [41] Malkoç E., “Ni(II) removal from aqueous solutions using cone biomass of *Thuja orientalis*” *Journal of Hazardous Materials*, **B137**: 899–908 (2006).
- [42] Özer A., Akkaya G., Turabik M., “The biosorption of Acid Red 337 and Acid Blue 324 on *Enteromorpha prolifera*: The application of nonlinear regression analysis to dye biosorption” *Chemical Engineering Journal*, **112**: 181–190, (2005).
- [43] Pandey P.K, Choubey S., Verma Y, Pandey M., Chandrashekhara K., “Biosorptive removal of arsenic from drinking water” *Bioresource Technology*, **100**: 634–637, (2009).

- [44] Özer A., Özer D., “Nikel(II) İyonlarının İki Kademeli Kesikli Kaptı *Cladophora crispata* ile Giderilmesi” Tr. J. of Engineering and Environmental Science, **22**: 305- 313, (1998).
- [45] Prigione V., Varese G.C., Casieri L., Marchisio V.F.,” Biosorption of simulated dyed effluents by inactivated fungal biomasses” Bioresource Technology, **99**: 3559–3567, (2008).
- [46] Yin H., He B., Peng H, Ye H, Yang F., Zhang N., “Removal of Cr(VI) and Ni(II) from aqueous solution by fused yeast: Study of cations release and biosorption mechanism” Journal of Hazardous Materials, **158**: 568–576, (2008).
- [47] Liu Y., Cao Q., Luo F., Chen J., “Biosorption of Cd²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺ and Zn²⁺ ions from aqueous solutions by pretreated biomass of brown algae” Journal of Hazardous Materials, **163**: 931–938, (2008).
- [48] Elmacı A., Yonar T., Özenin N., Türkoğlu H., “Zn(II), Cd(II), Co(II) ve Remazol Turkish Blue-G Boyar Maddesinin Sulu Cozeltelerinde Kurutulmuş *Chara* sp., *Cladophora* sp. Ve *Chlorella* sp. Türleri İle Biyosorpsiyonun Araştırılması” Ekoloji, **55**: 24-31, (2005).
- [49] Aslan S., Bozkurt Z., Tekeli N.A., “Removal Of Cu (II), Ni (II), Cd (II) And Cr (VI) Ions From Aqueous Solutions By Biosorption Processes” Journal of Engineering and Natural Sciences, **25-2**: 209-222, (2007).
- [50] Ncibi M.C., Mahjoub B., Seffen M., “Investigation of the sorption mechanisms of metal-complexed dye onto *Posidonia oceanica* (L.) fibres through kinetic modelling analysis” Bioresource Technology, **99**: 5582–5589, (2008).
- [51] Darnall D.W., Gren B., Hosea M., McPherson R.A., Henzl M., Alexander M.D., “Recovery of heavy metals by immobilized algae” Industrial Division of the Royal Society of Chemistry Annual Chemical Congress, (1986).
- [52] Özer A., Özer D., “Comparative study of the biosorption of Pb(II), Ni(II) and Cr(VI) ions onto *S. cerevisiae*: determination of biosorption heats” Journal of Hazardous Materials, **B100**: 219–229, (2003).
- [53] Güner, H., Tohumuz Bitkiler Sistematığı, I. Cilt, Ege Üniversitesi Fen Fak. Kitaplar Serisi No:108, 251 s., İzmir,(1991).
- [54] Hawaiian Reef Algae. <http://www.botany.hawaii.edu/ReefAlgae/24.05.2009>.

- [55] Tzesos M., Volesky B., “The Mechanism of Thrium Biosorption by R. Arrhizus” Biotech and Bioeng, **24**: 955-69, (1982).
- [56] Beveridge T.J., “The response of cell walls of Bacillus subtilis to metals and electron-microscopic stains” Journal of Bacteriology, **24**: 89-104, (1977).
- [57] Norberg A.B., Rydin S., “Development of a continuous process for metal accumulation by *Zoogloea ramigera*” Biotech and Bioeng, **26**:265-268,(1984).
- [58] Kong S., Yange D.R., Johnstone D.L., Peterson J.N., Brouns T.M., “Competing ion effect on chromium adsorption with fresh and starved subsurface bacterial consortium” Biotechnology Letters, **15-1**: 87-92, (1993).
- [59] Aksu, Z., Kutsal T., “A comparative study of the adsorption of heavy metals ions with *Chlorella vulgaris*”, Environ. Tech., **11**: 33-44 (1990).
- [60] İleri R, Sümer B., Şengörür B., “Atıksulardaki Bakır (II) İyonlarının Biyosorpsiyon İle Uzaklaştırılması” Ekoloji Çevre Dergisi, Sayı 11, (1994).
- [61] Abu Al-Rub, F., Ashour, I., El-Naas, M. ve Benyahia, F. “ Adsorption of Nickel on Immobilized Algal Biomass”,The Fourth Annual U.A.E. University Research Conference , 17-20,(2002).
- [62] Seki, H. ve Suziki, A. “Kinetic Study of Metal biosorption to a Brown Algae *Kjellmaniella Crassiforia*”, Journal of Colloid and Interface Science, **246**: 259-262, (2002).
- [63] Özer, A. “ Application of pseudo second order kinetic model to lead(II) biosorption on *Schizomeris leibleinii*”, Fresenius Environmental Bulletin, **12(10)**, (2003).
- [64] Aksu Z., Dönmez G., “ A Comparative Study on the Biosorption Characteristics of Some Yeasts for Remozal Blue Reactive Dye” Chemosphere, **50**: 1075-80, (2003).
- [65] Banat I.M., Nigam P., Singh D., Marchant R., “Microbial decolorization of textile-dye-containing effluents: a review”, Bioresource Technology, **58**: 217-227, (1996).
- [66] Chen K.C., Wu J.Y., Liou D.J., Hwang S.C.J., “ Decolorization of the textile dyes by newly isolated bacterial strains” Journal of Botechnology, **101**: 57-68, (2003).

- [67] Mohan S.V., Rao N.C, Prasad K.K., Karthiyekan J., “Treatment of Simulated Reactive Yellow 22 Azo Dye Effluents Using Spirogyra Species” Waste Management, **22**: 575-82, (2002).
- [68] Fagundes-Klen M.R., Ferri P., Martins T.D., C.R.G. Tavares C.R.G, Silva E.A., “Equilibrium study of the binary mixture of cadmium–zinc ions biosorption by the *Sargassum filipendula* species using adsorption isotherms models and neural network” Biochemical Engineering Journal, **34**:136–146, (2007).
- [69] Aksu Z., Isoglu İ.A., “Use of dried sugar beet pulp for binary biosorption of Gemazol Turquoise Blue-G reactive dye and copper(II) ions: Equilibrium modeling” Chemical Engineering Journal, **127** :177–188, (2007).
- [70] Çetinkaya G., Aksu Z., Öztürk A., Kutsal T., “ Comparative Study on Heavy Metal Biosorption Characteristics of Some Algae” Process Biochemistry, **34**: 885-92, (1999).
- [71] Chu H.C., Chen K.M., “ Reuse of activated sludge biomass: II rate process for the adsorption of basic dyes” Process Biochem, **37**: 1129-34, (2002).
- [72] Dönmez G.,”Bioaccumulation of reactive dyes by *Candida tropicalis* growing in molasses medium”Enzyme Microb Tech., **30**: 363-6, (2002)
- [73] Zheng Y.M, Zhao Q.B., Yu H.Q., “ Adsorption of a Cationic Dye onto Aerobic Granules” Process biochemistry, **40**: 3777-3782, (2005).
- [74] Turabik M., “ İki Bazik Tekstil Boyasının Tekli ve İkili Karışımlarının Bentonit Üzerine Adsorpsiyonunun Denge Modellenmesi: Türev Spektrofotometrik Yöntemin Uygulanması” Sekizinci Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Malatya, (2008).
- [75] http://tr.wikipedia.org/wiki/Cevap_yuzeyi_yontemi [3 Mayıs 2009].
- [76] Myers R.H., Montgomery D.C., Response surface methodology: Process and product optimization using designed experiments, 2. Basım, John Wiley&Sons, ABD, (2002).
- [77] Montgomery D.C., Design and analysis of experiments, 4. Basım, John Wiley&Sons, ABD, (1996).

Ek 1



Ulva rigida



Ulva rigida

CIHAN GEÇGEL

**TC Kimlik No /
Pasaport No:** 21694036304

Doğum Yılı: 1982

Yazışma Adresi : Mersin Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü
33343 Çiftlikköy-MERSİN İçel (Mersin)/Türkiye

Telefon : 0324-3610001/7207

Faks : 0324-3610032

e-posta : cgecgel@mersin.edu.tr

EĞİTİM BİLGİLERİ

| Ülke | Üniversite | Fakülte/Enstitü | Öğrenim Alanı | Derece | Mezuniyet Yılı |
|---------|----------------------|-----------------------|--------------------|----------|----------------|
| Türkiye | Mersin Üniversitesi | MÜHENDİSLİK FAKÜLTESİ | KİMYA MÜHENDİSLİĞİ | Y.Lisans | Devam Ediyor |
| Türkiye | Kocaeli Üniversitesi | MÜHENDİSLİK FAKÜLTESİ | KİMYA MÜHENDİSLİĞİ | Lisans | 2005 |

AKADEMİK/MESLEKTE DENEYİM

| Kurum/Kuruluş | Ülke | Şehir | Bölüm/Birim | Görev Türü | Görev Dönemi |
|---------------------|---------|---------------|--------------------|---------------------|--------------|
| Mersin Üniversitesi | Türkiye | İçel (Mersin) | KİMYA MÜHENDİSLİĞİ | Araştırma Görevlisi | 2007- |
| ARKSU A.Ş. | Türkiye | Kocaeli | ÜRETİM | İdari Personel | 2005-2006 |

PROJELER

1. "Ağır Metal İyonu Ve Boyarmadde İçeren İkili Karışımların Elektrokimyasal Oksidasyon Ve Biyosorbsiyon Yöntemleri İle Arıtımının Araştırılması", BAP-MÜH F KM (BKK) 2006-1, Araştırmacı, (Tamamlandı)(Yürütücü Yrd. Doç. Dr. Bahadır K. KÖRBAHTİ)
2. "Reactive Blue 4 ve Bakır(II) İyonlarının Tekli ve İkili Karışımlarının Ulva rigida'ya Biyosorbsiyonunun Araştırılması", BAP-FBE KM (CG) 2008-2 YL, Araştırmacı (Devam ediyor) (Yürütücü Prof.Dr.Ayla Özer)

BİLDİRİLER ve SUNUMLU TOPLANTILAR

1. “Acid Blue 29 Ve Bakır (II) İkili Karışımlarının *Ulva Rigida* 'Ya Biyosorpsiyonuna Çevresel Koşulların Etkilerinin Araştırılması”, Sözlü Sunum.
Çevre Sorunları Sempozyumu Kocaeli-2008, Kocaeli, 14-17 Mayıs 2008.
2. “Elektrokimyasal Arıtım Yöntemi İle Reactive Blue 4 Tekstil Boyarmaddesi Ve Nikel(II) İçeren İkili Karışımlardan Renk Ve Metal Giderimi”,
Çevre Sorunları Sempozyumu Kocaeli-2008, Kocaeli, 14-17 Mayıs 2008.
3. “Reaktif Blue 4 Boyarmaddesi Ve Nikel(II) İyonlarının İkili Karışımlarının *Ulva Rigida*'ya Biyosorpsiyonu: Denge, Kinetik Ve Termodinamik Parametrelerin Belirlenmesi”, Sözlü Sunum.
Sekizinci Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Malatya, 26-29 Ağustos 2008.
4. “Acid Blue 29 Boyarmaddesi Ve Bakır (II) İçeren İkili Karışımlardan Elektrokimyasal Yöntemle Renk Ve Metal Gideriminin Cevap Yüzey Yöntemi İle Optimizasyonu”
Sekizinci Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Malatya, 26-29 Ağustos 2008,
5. “Mersin Sahilinde Üreyen Yeşil Alglerle Boyarmadde Ve Metal İyonlarının İkili Karışımlarının Biyosorpsiyon Yöntemiyle Arıtımının Araştırılması” Mersin Sempozyumu-2008. Sözlü Sunum.
6. “Bakır(II) Ve Reactive Red 2'nin Tekli Ve İkili Bileşenlerinin Biyosorpsiyon Yöntemi İle Gideriminin Araştırılması” Çevre Sorunları Sempozyumu Bışkek-2009, Kırgızistan, 20-23 Mayıs 2009. Sözlü Sunum.