

Direct Blue 2 Tekstil Boyar Maddesinin *Agaricus campestris* Biyokütlesi Tarafından Biyosorpsiyonu: Kinetik, İzotermal ve Termodinamik Çalışmalar

Aslı GÖÇENOĞLU SARIKAYA^{1*}, Emre ERDEN²

¹Bursa Uludağ Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Bursa

²Ege Üniversitesi, Fen Fakültesi, Biyokimya Bölümü, İzmir

Geliş / Received: 02/07/2019, Kabul / Accepted: 20/02/2020

Öz

Bu çalışmada, Direct Blue 2 (DB2) tekstil boyar maddesinin *Agaricus campestris*'ten elde edilen biyosorbent ile sulu çözeltilerden giderimi çalışılmıştır. Biyosorpsiyona pH, sıcaklık, başlangıç DB2 derişimi ve biyosorbent miktarı gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir. Optimum pH'ın 6.0 olarak tespit edildiği koşullarda 100 mg L⁻¹ başlangıç DB2 derişimi ve 0.01 g biyosorbentin kullanıldığı koşullarda maksimum biyosorpsiyon kapasitesi 38.56 mg g⁻¹, 0.2 g biyosorbentin kullanıldığı koşullarda ise % tutunma miktarının % 93.39 olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlara göre biyosorpsiyonun Freundlich izoterm modeline ve yalancı-ikinci derece kinetik modele uygun olduğu rapor edilmiştir. Son olarak, biyosorpsiyon mekanizması için termodinamik parametreler (standart serbest enerji, standart entalpi ve standart entropi) belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: *Agaricus campestris*, Direct Blue 2, biyosorpsiyon, biyosorbent

Direct Blue 2 Textile Dye Biosorption by *Agaricus campestris* Biomass: Kinetic, Isotherm and Thermodynamic Studies

Abstract

In this work, the biosorption of Direct Blue 2 (DB2) textile dye from aqueous solution were studied by biosorbent which were obtained from *Agaricus campestris*. The effect of pH, temperature, initial DB2 concentration and amount of biosorbent were investigated. When 100 mg L⁻¹ initial concentration of DB2 and 0.01 g of biosorbent were used, the maximum biosorption capacity was determined as 38.56 mg g⁻¹ under the optimum pH, which was determined as 6.0 and 0.2 g of biosorbent were used, the % removal was determined as 93.39 %. It was reported as, biosorption process was fitted Freundlich isotherm model and pseudo-second order kinetic model. In addition, the thermodynamic parameters (such as standard free energy, standard enthalpy, and standard entropy) were determined.

Keywords: *Agaricus campestris*, Direct Blue 2, biosorption, biosorbent

1. Giriş

Sentetik boyalar tekstil, deri, kozmetik, kağıt gibi birçok farklı endüstri alanında boyar madde olarak kullanılmakta ve atık olarak çevreye karışmaktadır (Prola vd., 2013). Göl ve akarsular gibi doğal su kaynaklarının bu tür boyar maddeler tarafından kirletilmesi

sonucunda doğal ekosistem ve flora olumsuz yönde etkilenmektedir (Cardoso vd., 2012). Toksik ve kanserojen etkilerinin olması sebebiyle boyar maddelerin doğada bulunması özellikle canlı organizmalar için oldukça tehlikelidir. Bu nedenle boyar maddelerin atık sulardan uzaklaştırılması oldukça önemlidir (Sellaoui vd., 2017).

*Sorumlu Yazar: agocenoglu@uludag.edu.tr

Membran filtrasyonu, çöktürme, koagülasyon, kimyasal ve biyolojik yöntemler atık sulardan boyar maddelerin giderimine yönelik kullanılan geleneksel yöntemlerdir (Güzel vd., 2014). Fakat bu tür geleneksel yöntemlerin pahalı, zaman alıcı ve yan ürün olarak toksik maddelerin ortaya çıkması gibi dezavantajları mevcuttur. Kolay uygulanması, yüksek verim elde edilmesi, maliyetinin düşük ve tasarımının basit olması gibi birçok avantajından dolayı adsorpsiyon yöntemi son yıllarda atık sulardan boyar maddelerin gideriminde oldukça yaygın kullanılan bir yöntemdir (Sewu vd., 2017).

Biyosorpsiyon yöntemi, atık sulardan kirleticilerin gideriminde fizikokimyasal yöntemlere alternatif olarak kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemde yaprak (Jain ve Gogate, 2019), talaş (Rangabhashiyam vd., 2018), liken (Bayazıt vd., 2018), mantar (Almeida ve Corso, 2019), alg (Chu ve Phang, 2019), maya (dos Santos vd., 2019) ve bakteri (Li vd., 2019) gibi farklı biyosorbentler kullanılmaktadır. Canlı ve cansız mikroorganizmaların kullanıldığı aktif ve pasif biyosorpsiyon olmak üzere iki farklı biyosorpsiyon çeşidi bulunmaktadır. Canlı hücrelerin kullanıldığı yöntemde hücrelerin çabuk kontamine olması, besiyerine ihtiyaç duymaları ve tekrar kullanımına olanak vermemesi gibi dezavantajları nedeniyle genellikle biyosorbent olarak ölü hücreler kullanılmaktadır (Fernandez vd., 2010).

Tekstil boyar maddeler boya molekülünün yapısına göre sınıflandırılabilir gibi, rengine, yapısına ve uygulama yöntemine göre de sınıflandırılabilir. Asidik, bazik, reaktif, direct, mordant, dispers, azo ve kükürtlü boyalar tekstil endüstrisinde kullanılan boyar madde türleridir. Bu

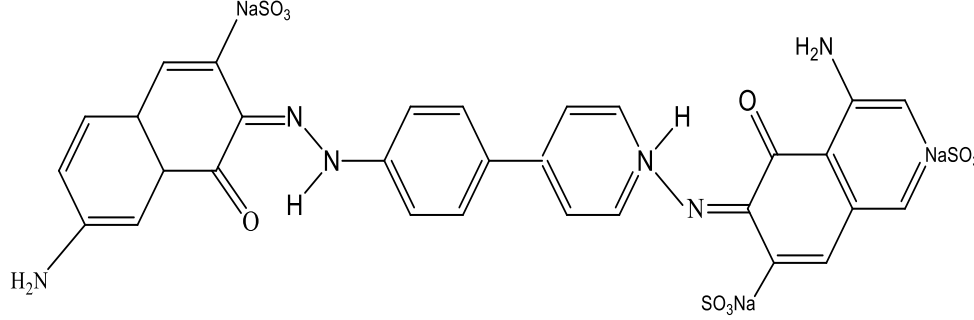
sınıflandırmanın haricinde, sulu çözeltilerdeki partikül yüküne ve çözünürlüklerine göre katyonik, anyonik ve non-iyonik boyar maddeler şeklinde de sınıflandırılmaktadırlar (Seow ve Lim, 2016). Kimyasal yapısında bir ya da birden fazla aromatik halka ve azo grubu (R-N=N-R') bağlı boya ajanı bulunan azo boyalar, tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Göçenoğlu Sarıkaya, 2019a).

Agaricus campestris, *Agaricus bisporus*'tan sonra en yaygın üretilen yenilebilir mantar türüdür. Biyokütlesinin kolay elde edilebilir ve yetiştirilmesinin kolay olması nedeniyle kirleticilerin biyosorpsiyonunda biyosorbent olarak kullanım alanı bulmaktadır (Göçenoğlu Sarıkaya, 2019b). Bu çalışmada, tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan Direct Blue 2 (DB2) diazo-boyar maddesinin sulu çözeltilerden biyosorpsiyonu çalışılmıştır. Biyosorbent olarak *A. campestris*'ten elde edilen biyokütle kullanılmıştır. Uygun koşulların belirlenebilmesi için pH, boyar madde derişimi, sıcaklık, süre, biyosorbent miktarı ve rejenerasyonu gibi biyosorpsiyona etki eden parametreler belirlenmiştir. Bunun yanı sıra biyosorpsiyonun mekanizmasının aydınlatılabilmesi için izoterm modelleri, kinetik ve termodinamik parametreler de ayrıca incelenmiştir.

2. Materyal ve Metot

Kullanılan kimyasallar

Direct Blue 2 ($C_{32}H_{20}N_6Na_4O_{14}S_4$; DB2) Aldrich (Steinheim, Almanya) firmasından temin edilmiştir. Di-azo grubu olan boyanın kimyasal yapısı Şekil 1’de verilmiştir.



Şekil 1. Direct Blue 2 (DB2)’nin kimyasal formülü

Biyosorbentin hazırlanması ve Biyosorpsiyon çalışmaları karakterizasyonu

Biyosorbent olarak kullanılan *A. campestris* Müpa Mantarcılık A.Ş.’den temin edilmiştir. Biyosorbentin hazırlanması aşamasında *A. campestris* ilk önce destile su ile 3 kere yıkanmış, daha sonra 323 K sıcaklıkta etüvde kurutulmuştur. Daha sonra kurutulmuş biyokütle homojenizatörle 70-100 µm aralığında küçük parçalara ayrılmış, biyosorpsiyon çalışmalarında kullanılmak üzere cam kavanozlarda muhafaza edilmiştir.

Biyosorbentin fonksiyonel gruplarının belirlenebilmesi ve kimyasal yapısının aydınlatılabilmesi için biyosorpsiyon öncesi ve sonrasında Fourier dönüşümlü kızılötesi (FT-IR) spektrofotometresi (Perkin Elmer Spectrum BX FTIR System) kullanılarak FTIR analizi gerçekleştirilmiştir. Biyosorbentin morfolojik özelliğinin belirlenebilmesi için biyosorpsiyon öncesi ve sonrasında taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile SEM görüntüleri alınmıştır (ZEISS EVO 40).

Potasyum dikromat (BioXtra, \geq % 99.5), tampon çözelti olarak kullanılan asetik asit (% 99.8), sodyum asetat (\geq % 99), potasyum dihidrojen fosfat (% 99.99) ve dipotasyum hidrojen fosfat (\geq % 98) Sigma-Aldrich’ten temin edilmiştir. Kullanılan diğer tüm kimyasallar analitik derecedir.

Biyosorpsiyon çalışmaları 50 mL’lik erlenlerde 25 mL çalışma hacmi olacak şekilde tasarlanmıştır. Kesikli çalışma sisteminde ilk önce en uygun pH değeri tespit edilmiştir. Bunun için farklı pH değerlerinde (pH 3-5 asetat tamponu, 0.1 M; pH 5-8 fosfat tamponu, 0.1 M) boya çözeltileri (50 mg L^{-1} derişim) hazırlanarak ortama 0.025 g biyosorbent konulmuş ve 125 rpm çalkalama hızında 293 K’de 3 saat inkübatörde karıştırılmıştır. Daha sonra uygun boya başlangıç derişimi ($5-100 \text{ mg L}^{-1}$) ve sıcaklık değerlerinin (277 K, 298 K ve 318 K) belirlenebilmesi için uygun pH değerinde biyosorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Biyosorpsiyon sonrası biyosorbentin biyosorpsiyon kapasitesi (q_e) (Eşitlik 1) ve ortamda bulunan boya miktarının % tutunma değeri (% R) (Eşitlik 2) hesaplanmıştır:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

$$\% R = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

Denklemden C_0 değeri başlangıç DB2 derişimini (mg L^{-1}), C_e değeri denge halindeki DB2 derişimini (mg L^{-1}), V çözeltinin toplam hacmini (mL), m ise kullanılan biyokütle miktarını (g) vermektedir. Toplanan örnekler 10 000 rpm’de santrifüjlendikten sonra renk ölçümü Ultraviyole-görünür ışık (UV-Vis) spektrofotometresi (Perkin Elmer Lambda 35 UV/Vis Spektrometre) ile gerçekleştirilmiştir (λ_{max} 568 nm).

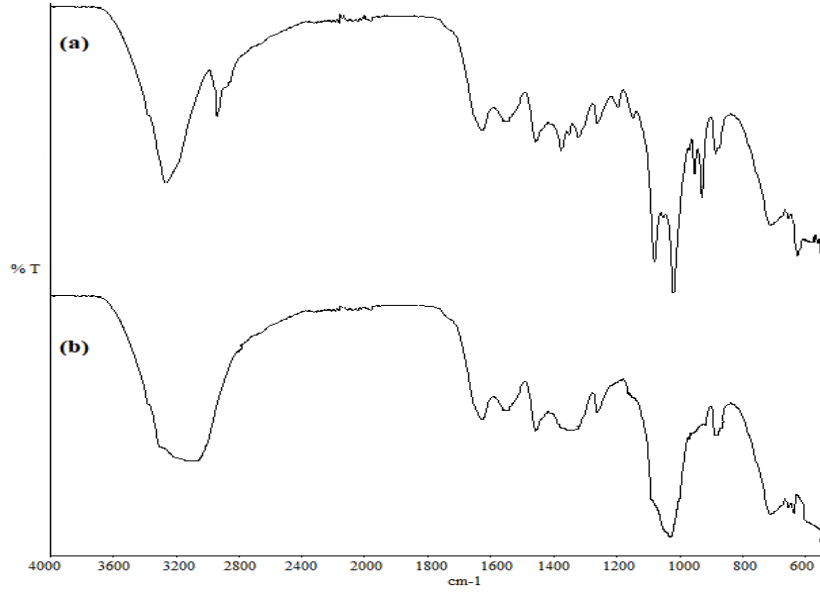
Desorpsiyon ve tekrar kullanım

Biyosorbent biyosorpsiyon sonrası tekrar kullanımının araştırılması için desorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Desorpsiyon ve tekrar kullanım çalışmaları için 50 mL’lik erlende toplam boya hacmi 25 mL, biyosorbent miktarı 0.025 g olacak şekilde deney tasarlanmıştır. Desorpsiyon ajanı olarak 0.1 N HCl ve 0.1 N NaOH çözeltileri kullanılmıştır. Biyosorbent boya çözeltisi ile muamele edildikten sonra desorpsiyon ajanı ile tekrar çalkalamalı inkübatörde karıştırılmıştır. Bu işlemler 298 K’de 3 saat gerçekleştirilmiş ve 5 kez tekrarlanmıştır.

3. Bulgular

Biyosorbent karakterizasyonu

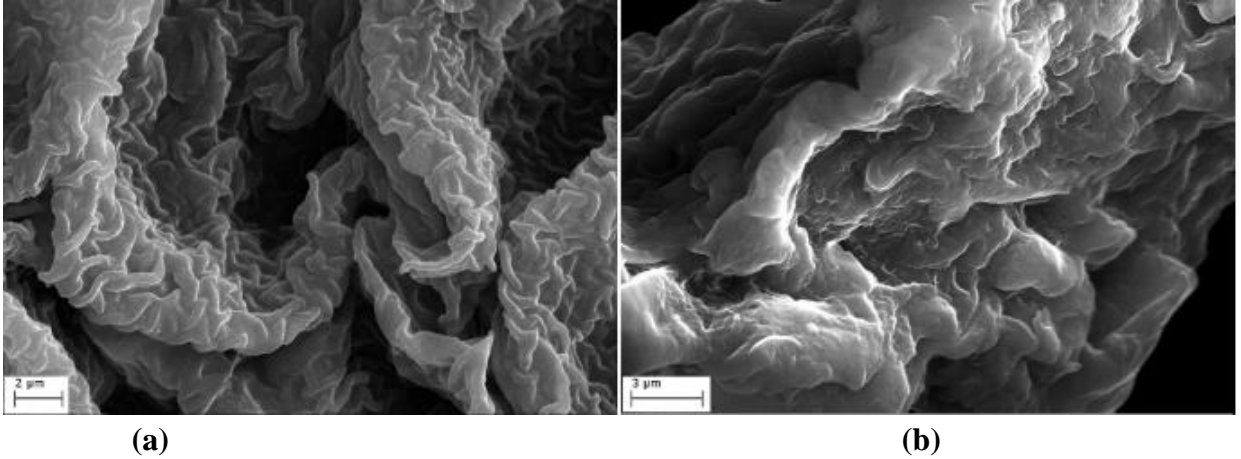
Biyosorbent olarak kullanılan *A. campestris*’in DB2 ile biyosorpsiyonu öncesi ve sonrasında FTIR spektrumu alınarak, boyanın biyosorbe olmasında etkili olan fonksiyonel grupların belirlenmesi hedeflenmiştir. Şekil 2’de biyosorbente ait FTIR spektrumları verilmiştir. Elde edilen bulgulara göre, 3270-3280 cm^{-1} aralığında ve 1546 cm^{-1} ’de amino gruplarına ait gerilme titreşimleri gözlenirken, 1625 cm^{-1} , serbest karboksil gruplarına ait absorpsiyon piki gözlenmektedir. 2940-2920 cm^{-1} bant aralığında ise C-H gerilmesi gözlenmektedir. C-O ve N-H absorpsiyon pikleri ise sırasıyla 1019 ve 1028 cm^{-1} ’de gözlenmektedir (Bayramoğlu ve Arıca, 2007). Şekil 2 (b)’de görüldüğü gibi, DB2’nin biyosorbentle etkileşimi sonucu 3280 cm^{-1} ’de görülen keskin pik daha yayvan hale gelmiştir. Bunun yanı sıra, 1019 ve 1028 cm^{-1} ’de C-O ve N-H absorpsiyonuna ait piklerde 1010 cm^{-1} ’e doğru bir kayma gözlenmektedir. Buna göre *A. campestris*’in DB2’yi biyosorbe ettiği anlaşılmaktadır.



Şekil 2. *A. campestris*'e ait (a) biyosorpsiyon öncesi ve (b) biyosorpsiyon sonrası FTIR spektrumları

Biyosorbentin morfolojik özelliklerinin belirlenmesi için biyosorpsiyon öncesinde ve sonrasında SEM görüntüleri alınmıştır (Şekil 3). Buna göre, biyosorbente ait yüzeyin oldukça gözenekli ve bağlanmaya müsait

olduğu görülmektedir. Biyosorpsiyon sonrası DB2'nin bağlanmasıyla yüzeyde değişim olduğu ve daha pürüzsüz bir hale geldiği görülmektedir.



Şekil 3. *A. campestris*'e ait (a) biyosorpsiyon öncesi ve (b) biyosorpsiyon sonrası SEM görüntüleri

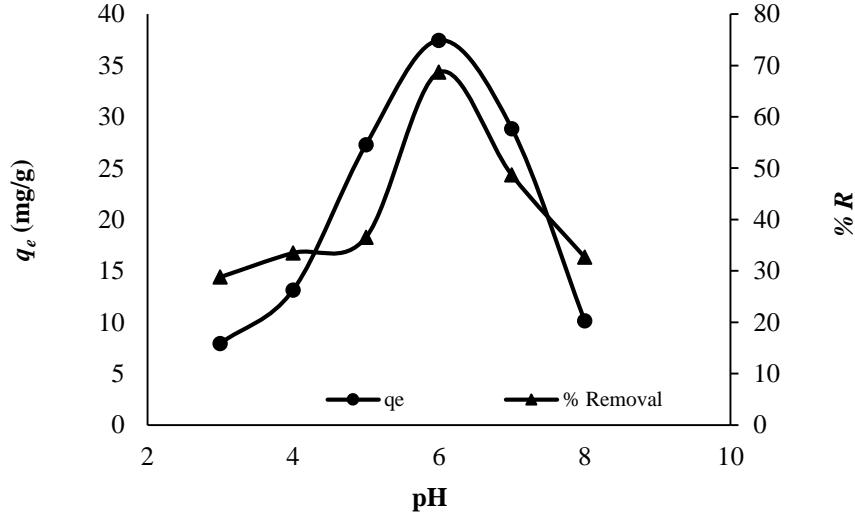
Biyosorpsiyona pH etkisi

Boyar maddelerin sulu ortamdan biyosorpsiyonunda pH değeri oldukça önemlidir. Ortamın pH değeri mikrobiyal hücre duvarında bulunan iyonlaşabilir grupların yükünü ve derecesini etkileyerek

bağlanmanın gerçekleşmesinde önemli bir rol oynar (Mondal vd., 2017). Bu çalışmada, toplam hacim 25 mL olacak şekilde farklı pH değerlerinde DB2 çözeltisi hazırlanmış, 0.025 g biyosorbent konularak 298 K'de 3 saat çalkalamalı inkübatörde (125 rpm) karıştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre,

biyosorpsiyon kapasitesinin (q_e) ve % tutunma değerinin (% R) en yüksek olduğu pH değeri 6 olarak bulunmuştur (Şekil 4). Anyonik özellikte bir boyar madde olan DB2'nin farklı pH değerlerinde elektrostatik özelliği de değişmektedir. Şekil 4'te verilen grafiğe göre, *A. campestris* tarafından DB2'nin biyosorpsiyonuna ait q_e (37.44 mg

g^{-1}) ve % R değerleri (% 68.70) en yüksek pH 6'da gerçekleşmiştir. Elde edilen sonuçlara göre daha sonraki biyosorpsiyon çalışmaları pH 6'da hazırlanan DB2 çözeltisinin kullanılmasıyla gerçekleştirilmiştir.

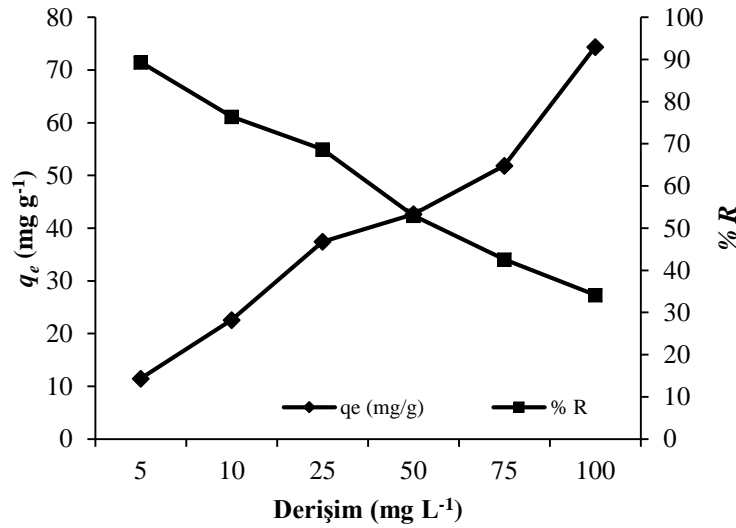


Şekil 4. DB2'nin *A. campestris* tarafından biyosorpsiyonuna pH etkisi

Biyosorpsiyona başlangıç boyar madde derişiminin etkisi

Başlangıç boyar madde derişiminin etkisinin incelenmesi için 5-100 mg L⁻¹ derişim aralığında toplam hacim 25 mL olacak şekilde DB2'nin sulu çözeltileri hazırlanmış ve 298 K'de biyosorpsiyon gerçekleştirilmiştir. Biyosorbent miktarı 0.025 g, biyosorpsiyon süresi 3 saat ve karıştırma hızı 125 rpm olarak ayarlanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, başlangıç DB2 derişiminin artmasıyla q_e değeri de

artmaktadır. 5 mg L⁻¹ DB2 derişiminde q_e değeri 11.48 mg g⁻¹ iken 100 mg L⁻¹ DB2 derişiminde bu değer 74.37 mg g⁻¹'e çıkmaktadır. Başlangıç boyar madde derişiminin artmasıyla biyosorbent ve boyar madde etkileşimi de artış göstermektedir. Fakat artan boyar madde derişimiyle birlikte % R değerinde bir düşüş gözlenmiştir (% 89.34'ten % 34.16). Biyosorbent biyosorpsiyon kapasitesinin artmasıyla yüksek derişimlerde biyosorpsiyon gerçekleşemez ve boyar maddenin % R değerinde bir düşüş gözlenir (Şekil 5).

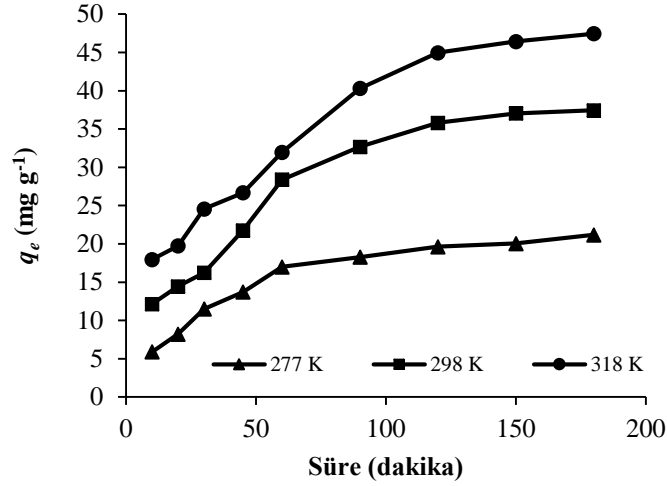


Şekil 5. Başlangıç boyar madde derişiminin q_e ve % R üzerine etkisi

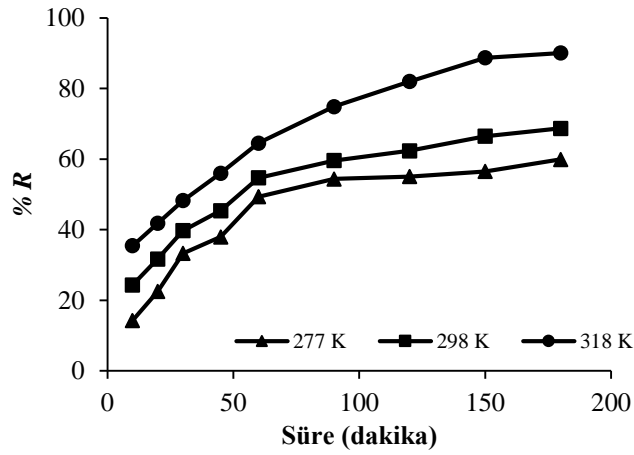
Biyosorpsiyona sıcaklığın etkisi

Biyosorpsiyon kimyasında bir diğer önemli parametre de sıcaklıktır (Mondal vd., 2017). Biyosorpsiyona sıcaklığın etkisinin incelenmesi için 25 mg L⁻¹ derişiminde toplam hacim 25 mL olacak şekilde boyar madde örnekleri hazırlanmış ve 277 K, 298 K ve 318 K'de biyosorpsiyon gerçekleştirilmiştir. Biyosorbent miktarı 0.025 g, biyosorpsiyon süresi 3 saat ve karıştırma hızı 125 rpm olarak ayarlanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, sıcaklık değeri

arttıkça q_e ve % R değerinde de bir artış gözlenmiştir. Buna göre 277 K'de q_e değeri 21.18 mg g⁻¹ iken, 318 K'de 47.46 mg g⁻¹ olarak bulunmuştur (Şekil 6a). Aynı şekilde % R değeri de % 59.91'den % 90.05'e artmıştır (Şekil 6b). Sıcaklığın artmasıyla q_e değerinin artması, biyosorbent üzerindeki fonksiyonel bağlanma bölgelerinin artması ve bu bölgelerin aktif hale gelmesinin bir sonucudur (Yang ve Hong, 2018). Ayrıca biyosorpsiyonun ilk 90 dakika hızlı olduğu, daha sonra yavaş ilerleyerek dengeye ulaştığı gözlenmiştir.



(a)



(b)

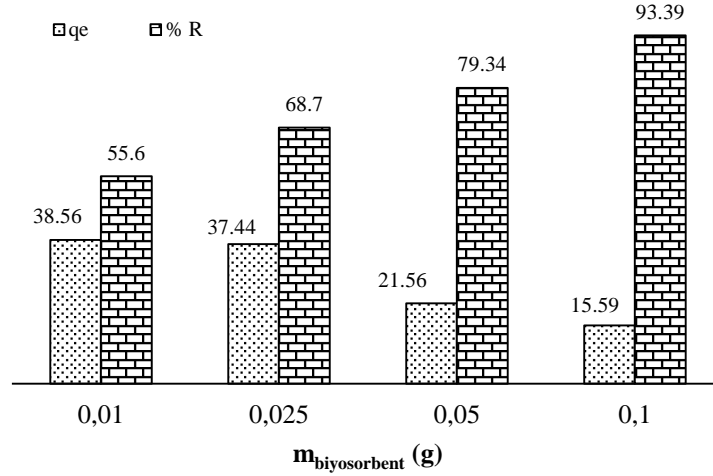
Şekil 6. Sıcaklığın (a) q_e ve (b) % R üzerine etkisi

Biyosorpsiyona biyosorbent miktarının etkisi

Biyosorbent olarak kullanılan *A. campestris* biyokütle miktarının biyosorpsiyon üzerine etkisinin incelenmiştir. Bu amaçla farklı miktarlardaki biyosorbent (0.010 g, 0.025 g, 0.050 g, 0.1 g) ile sabit derişimdeki DB2 çözeltisi (25 mg L^{-1}) toplam hacim 25 mL olacak şekilde 3 saat 298 K'de (125 rpm) biyosorbe edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, biyosorbent miktarı arttıkça % R değeri de artış göstermektedir. Bunun nedeni olarak, ortamdaki biyosorbent miktarının artmasıyla

biyosorpsiyonun gerçekleşmesini sağlayan aktif bölgelerin miktarında da artış göstermesidir (Wang vd., 2018). Şekil 7'de gösterildiği gibi 0.010 g biyosorbent kullanıldığı biyosorpsiyon işleminde % R değeri % 55.60 iken, bu değer 0.100 g biyosorbent kullanılmasıyla % 93.39'a çıkmıştır. Bunun yanı sıra q_e değerlerinde biyosorbent miktarının artmasıyla bir düşüş gözlenmektedir. Bunun nedeni biyosorpsiyon esnasında aktif bölgelerin yeterli doygunluğa ulaşamamasıdır. (Wang vd., 2018). 0.010 g biyosorbent kullanıldığı biyosorpsiyon işleminde q_e değeri 38.56 mg g^{-1} iken, bu

değer 0.100 g biyosorbent kullanılmasıyla 15.59 mg g⁻¹'e düşmüştür (Şekil 7).



Şekil 7. Biyosorbent miktarının q_e ve % R üzerine etkisi

Desorpsiyon ve tekrar kullanım

Biyosorpsiyon sonrası biyokütlenin tekrar kullanımının sağlanabilmesi için desorpsiyon işlemi oldukça önemlidir. Fakat kullanılan biyosorpsiyon ajanının biyosorbente zarar vermemesi gerekir (Fomina ve Gadd, 2014). Bu nedenle DB2'nin *A. campestris* biyokütlesinden desorpsiyonu için 0.1 N HCl ve 0.1 N NaOH kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre 0.1 N HCl için desorpsiyon verimi % 97.35 olarak hesaplanırken, 0.1 N NaOH için % 56.47 olarak hesaplanmıştır. Biyosorbentın tekrar kullanımının araştırılması için 5 tekrarlı biyosorpsiyon-desorpsiyon işlemi uygulanmış ve biyosorpsiyon kapasitesinin yalnızca % 8 oranında düştüğü belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre *A. campestris* biyokütlesinin sulu çözeltilerden DB2 biyosorpsiyonu için uygun bir biyosorbent olarak kullanılabilmesi ve desorpsiyon sonunda tekrar kullanılabilmesi belirlenmiştir.

Biyosorpsiyon izotermeleri

Biyosorbentın yüzeyinde oluşan biyosorpsiyon olayının aydınlatılabilmesi için Langmuir, Freundlich ve Sips

(Langmuir-Freundlich) izoterm modellerinden yararlanılmıştır. Langmuir izoterm modeli Eşitlik 3'teki gibi ifade edilmektedir (Langmuir, 1918):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_L K_L} + \frac{C_e}{Q_L} \quad (3)$$

C_e biyosorpsiyon sonrası dengedeki çözeltilde bulunan DB2 derişimi (mg L⁻¹), q_e biyosorbe olan DB2 miktarı (mg g⁻¹), Q_L maksimum biyosorpsiyon kapasitesi (mg g⁻¹), K_L ise Langmuir sabitini vermektedir. Deneysel sonuçlar ile C_e'ye karşı çizilen C_e/q_e grafiği çizilmiş, Eşitlik 3 kullanılarak Q_L ve K_L değerleri hesaplanmıştır (El-Halwany, 2010).

Freundlich izoterm hesabı Eşitlik 4'te verilmiştir (Freundlich, 1906):

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4)$$

q_e denge anındaki biyosorbent üzerine biyosorbe olan DB2 miktarını (mg g⁻¹), K_F biyosorpsiyon kapasitesini (mg g⁻¹), n Freundlich izoterm sabitini, C_e denge halinde çözeltili ortamında kalan DB2 derişimini (mg L⁻¹) vermektedir.

Langmuir ve Freundlich modellerinin bir kombinasyonu olan Sips izoterm modeli (Foo ve Hameed, 2010) aşağıda verilen eşitlik ile hesaplanmıştır (Eşitlik 5):

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q_{max}K_S} \left(\frac{1}{C_e}\right)^{1/n} + \frac{1}{Q_{max}} \quad (5)$$

q_e denge anındaki biyosorbent üzerine biyosorbe olan DB2 miktarını (mg g^{-1}), K_S Sips izoterm modeli sabitini (L mg^{-1}), n Sips izoterm sabitini (mg), Q_{max} maksimum biyosorpsiyon kapasitesini (mg g^{-1}), C_e denge halinde çözelti ortamında kalan DB2 derişimini (mg L^{-1}) vermektedir.

A. campestris biyokütlesinin DB2 biyosorpsiyonu için biyosorbent olarak kullanıldığı sistemde her üç sıcaklık değeri (277 K, 298 K, 318 K) için Langmuir, Freundlich ve Sips izoterm modelleri hesaplanarak Tablo 1’de ilgili değerler ve regresyon katsayıları (R^2) verilmiştir. Langmuir izoterm modeli, sınırlı biyosorpsiyon alanına sahip tek tabakalı izoterm modelidir. Freundlich izoterm modeli ise heterojen yüzeyler için çok tabakalı bir izoterm modelidir. Yüzeyin heterojenitesi, $1/n$ değerinin sıfıra yakın olmasına bağlıdır (Özüdoğru ve Merdivan, 2017). Elde edilen sonuçlara göre $1/n$ değeri sırasıyla 0.045, 0.069 ve 0.076 olarak bulunmuştur. Bu da yüzeyin oldukça heterojen olduğunun bir göstergesidir. Sips

izoterm modeline göre maksimum biyosorpsiyon kapasitesi her üç sıcaklık değeri için sırasıyla 2.71 mg g^{-1} , 3.69 mg g^{-1} ve 4.78 mg g^{-1} olarak bulunmuştur. R^2 değerleri kıyaslandığında en yüksek değer Freundlich izoterm modelinde görülmüştür. Buna göre DB2’nin *A. campestris* biyokütlesi kullanılarak gerçekleştirilen biyosorpsiyonunda en uygun modelin Freundlich izoterm modeli olduğunu göstermektedir.

Tablo 1. Biyosorbentin DB2 biyosorpsiyonu için izoterm modelleri

| | Sıcaklık (K) | | |
|--------------------------------------|--------------|-------|-------|
| | 277 | 298 | 318 |
| Langmuir İzoterm Modeli | | | |
| $K_L \times 10^2 (\text{L mg}^{-1})$ | 2.52 | 2.74 | 4.18 |
| $Q_L (\text{mg g}^{-1})$ | 61.35 | 87.72 | 92.59 |
| R^2 | 0.98 | 0.88 | 0.90 |
| Freundlich İzoterm Modeli | | | |
| $K_F (\text{L mg}^{-1})$ | 0.12 | 0.24 | 0.25 |
| n | 22.17 | 14.49 | 13.04 |
| R^2 | 0.96 | 0.98 | 0.97 |
| Sips İzoterm Modeli | | | |
| $K_S \times 10^2 (\text{L mg}^{-1})$ | 67.71 | 70.44 | 78.09 |
| $Q_{max} (\text{mg g}^{-1})$ | 2.71 | 3.69 | 4.78 |
| R^2 | 0.96 | 0.86 | 0.94 |

Çeşitli tekstil boyar maddelerin biyosorpsiyonunda kullanılan farklı mantar türlerine ait biyokütlelere ait izoterm modelleri Tablo 2’de verilmiştir.

Tablo 2. Farklı biyosorbentler için izoterm modelleri

| Biyosorbent | Boya | Biyosorpsiyon kapasitesi (mg g ⁻¹) | % Tutunma değeri (% R) | İzoterm modeli | Kaynak |
|--|---------------------------|--|------------------------|------------------------|-------------------------------|
| <i>Coriolus versicolor</i> | Malachite Green | - | 70.29 | - | Cikcikoglu Yıldırım vd., 2018 |
| <i>Ganoderma</i> sp. | Reactive Red 120 | 44.44 | - | Langmuir | Souza vd., 2017 |
| <i>Aspergillus brasiliensis</i> | Reactive Blue 19 | - | 78.67 | Langmuir ve Freundlich | Pohontu, 2019 |
| Beyaz çürükçül mantar atıkları | Methyelen Blue | 23.69 | - | Langmuir | Abbas vd., 2018 |
| Ferromanyetik nanopartikül destekli <i>Yarrowia lipolytica</i> | Tartrazin Ponceau 4R | 90.83 101.46 | - | Langmuir | Asfaram vd., 2018 |
| <i>Bjerkandera agustavia</i> | Sentetik tekstil atıksuyu | - | 53.55 | - | Astuti ve Muda, 2018 |
| <i>Trichoderma harzianum</i> | Reactive Black B | - | 97.47 | Freundlich | Karthik vd., 2019 |
| <i>Agaricus campestris</i> | Direct Blue 2 | 38.56 | 93.39 | Freundlich | Mevcut çalışma |

Biyosorpsiyon kinetikleri

Biyosorpsiyon mekanizmasının aydınlatılabilmesi için bir diğer önemli faktör biyosorpsiyon kinetikleridir (Hameed vd., 2007). Bu nedenle, yalancı-birinci derece, yalancı-ikinci derece ve partikül içi difüzyon modellerinden yararlanılarak biyosorpsiyonun kinetiği aydınlatılmaya çalışılmıştır. Yalancı-birinci dereceden kinetik model Lagergren'in birinci dereceden hız denkleminde belirlenebilir (Lagergren ve Svenska, 1898) (Eşitlik 6):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (6)$$

q_e denge durumunda biyosorbent tarafından biyosorbe edilen DB2 miktarını (mg g⁻¹), q_t herhangi bir t anında biyosorbent tarafından biyosorbe edilen DB2 miktarını (mg g⁻¹), k_1 ise denge hız sabitini (1 dk⁻¹) vermektedir. $\ln(q_e - q_t)$ 'ye karşı t grafiği çizildiğinde elde edilen doğrunun eğiminden k_1 değeri, kesim noktasından ise q_e değeri hesaplanır.

Bazı durumlarda yalancı-birinci dereceden kinetik model, tüm biyosorpsiyon süresinin kinetiğinin belirlenmesinde yetersiz kalır. Bu durumda, yalancı-ikinci dereceden kinetik model türetilmiştir (Özacar ve Şengil, 2003) (Eşitlik 7):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (7)$$

k_2 (g mg⁻¹ dk⁻¹) yalancı-ikinci dereceden hız sabitini vermektedir. k_2 ve q_e değerleri, t/q_t 'ye karşı çizilen t grafiğinin eğim ve kesim noktasından bulunur (Ho ve McKay, 1998; Chen ve Bai, 2013).

Partikül içi difüzyon modeli Weber Morris eşitliği ile ifade edilmektedir (Eşitlik 8):

$$q_t = k_{id} t^{1/2} \quad (8)$$

Buradaki q_t t anındaki biyosorpsiyon kapasitesini (dk), $t^{1/2}$ saniyedeki yarılanma zamanını, k_{id} farklı DB2 derişimlerdeki partikül içi difüzyon hız sabitini (mg g⁻¹ dk^(1/2)) vermektedir. q_t ve $t^{1/2}$ arasındaki doğrusal ilişki partikül içi difüzyonun biyosorpsiyonda etkili olduğunu ve partikül içi difüzyonun hız belirleyen basamak olduğunu göstermektedir (Mahmoud ve ark., 2016).

Elde edilen verilere göre biyosorbent olarak kullanılan *A. campestris* biyokütlesine DB2 biyosorpsiyonunun mekanizmasının aydınlatılabilmesi için üç farklı kinetik modelden yararlanılmış ve biyosorpsiyonun yalancı-ikinci derece kinetik modele uyduğu gözlenmiştir (Tablo 2). Deneysel ve hesapsal q_e değerleri karşılaştırıldığında yine yalancı-ikinci derece kinetik modelde hesaplanan değerlerin deneysel değerlere yakın olduğu tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra korelasyon (R^2) değerleri de diğer kinetik modellere kıyasla yalancı-ikinci derece kinetik modelde daha yüksek çıkmıştır (Tablo 3).

Tablo 3. Biyosorbentten DB2 biyosorpsiyonu için kinetik modeller

| | Sıcaklık (K) | | |
|--|--------------|-------|-------|
| | 277 | 298 | 318 |
| Deneysel q_e (mg g ⁻¹) | 21.18 | 37.44 | 47.46 |
| Yalancı-birinci derece kinetik model | | | |
| $k_1 \times 10^2$ (dk ⁻¹) | 1.98 | 3.38 | 3.38 |
| q_e (mg g ⁻¹) | 0.61 | 4.08 | 4.36 |
| R^2 | 0.94 | 0.95 | 0.88 |
| Yalancı-ikinci derece kinetik model | | | |
| $k_2 \times 10^2$ (g mg ⁻¹ dk ⁻¹) | 3.95 | 2.11 | 1.74 |
| q_e (mg g ⁻¹) | 20.09 | 35.21 | 46.15 |
| R^2 | 0.98 | 0.98 | 0.99 |
| Partikül içi difüzyon modeli | | | |
| k_{id} | 1.48 | 2.79 | 3.24 |
| R^2 | 0.92 | 0.95 | 0.97 |

Biyosorpsiyonun termodinamiği

Serbest enerji değişimi (ΔG°), entalpi değişimi (ΔH°) ve entropi değişimi (ΔS°) gibi termodinamik parametreler her üç sıcaklık değeri için van't Hoff eşitliğinden yararlanılarak hesaplanmıştır (Eşitlik 9).

$$\ln K_L = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (9)$$

K_L Langmuir sabitini, T mutlak sıcaklığı (K), R ise evrensel gaz sabitini (8.314 J mol⁻¹ K⁻¹) vermektedir. ΔH° ve ΔS° , $\ln K_L$ 'ye karşı çizilen $1/T$ grafiğinden elde edilen doğrunun eğiminden ve kesim noktasından bulunabilir (Göçenoğlu Sarıkaya, 2019b). Elde edilen veriler Tablo 4'de verilmiştir. ΔH° değerinin negatif olması, DB2 biyosorpsiyonunun ekzotermik karakterde olduğunu gösterir. Bunun yanı sıra, ΔG° değerinin her üç sıcaklık değeri için negatif çıkması biyosorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğinin bir ispatıdır.

Tablo 4. Biyosorbentin DB2 biyosorpsiyonu için termodinamik parametreler

| T (K) | ΔH° (kJ mol ⁻¹) | ΔS° (J mol ⁻¹ K ⁻¹) | ΔG° (kJ mol ⁻¹) |
|-------|---|--|---|
| 277 | | | -1.83 |
| 298 | -9.96 | -31.51 | -1.69 |
| 318 | | | -1.53 |

4. Sonuç

Bu çalışmada, *A. campestris* biyokütlesinin DB2 tekstil boyar maddesinin biyosorpsiyonunda biyosorbent olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Bu amaçla ilk önce biyosorbent uygun şartlarda hazırlanarak FT-IR ve SEM analizleri gerçekleştirilmiştir. Daha sonra uygun biyosorpsiyon koşullarının belirlenebilmesi için biyosorpsiyona pH, boyar madde derişimi, süre ve sıcaklık etkisi incelenmiştir. Biyosorbent miktarının biyosorpsiyon üzerine etkisi ve biyosorbentin desorpsiyonu ve tekrar kullanımı belirlenmiştir. Elde edilen verilerden yola çıkarak biyosorpsiyonun doğası aydınlatılmıştır. Bunun için uygun izoterm modelleri, termodinamik parametreler ve kinetik modeller hesaplanmıştır. Sonuç olarak, biyosorpsiyonun ilk 90 dakikada hızlı bir şekilde gerçekleştiği, 120 dakikada dengeye geldiği belirlenmiştir. Boyar madde derişiminin artmasıyla biyosorpsiyon kapasitesinde (q_e) artış gözlenirken % tutunma değerinde (% R) azalma gözlenmektedir. Sıcaklığın artmasıyla q_e ve % R değerleri artmıştır. Biyosorpsiyon mekanizması aydınlatılarak biyosorpsiyonun Freundlich izoterm modeline ve yalancı-ikinci derece kinetik modele uygun olduğu tespit edilmiştir. Standart serbest enerji, standart entalpi ($\Delta H^\circ = -9.96$ kJ mol⁻¹) ve standart entropi ($\Delta S^\circ = -31.51$ J mol⁻¹ K⁻¹) değerleri hesaplanmıştır. Sonuç olarak bu çalışma, yenilebilir bir mantar türü olan *A. campestris*'in yaygın olarak kullanılan tekstil boyar maddesi olan DB2'nin sulu çözeltilerden biyosorpsiyonunda etkili bir biyosorbent olarak kullanılabilirliği,

biyosorplama kapasitesinde çok fazla bir değişim olmadan tekrar kullanılabilirliğini göstermektedir.

Teşekkür: Bu çalışmanın gerçekleşmesi esnasında yardımlarını esirgemeyen Prof. Dr. Nurdan Kaşıkara Pazarlıoğlu'na teşekkür ederiz.

5. Kaynaklar

Abbas S. H., Ahmed M. A. A-K. ve Ali W. H. 2018. "Biosorption of Methylen Blue from aqueous solution using wastes micelium of fungal biomass type White rot fungi", *Journal of Engineering and Sustainable Development*, 22(4), 229-246.

Almeida, E. J. R. ve Corso, C. R. 2019. "Decolorization and Removal of Toxicity of Textile Azo Dyes Using Fungal Biomass Pelletized", *International Journal of Environmental Science and Technology*, 16(3), 1319-1328.

Asfaram, A., Ghaedi, M., Dashtian, K. ve Ghezelbash, G. R. 2018. "Preparation and Characterization of Mn_{0.4}Zn_{0.6}Fe₂O₄ Nanoparticles Supported on Dead Cells of *Yarrowia lipolytica* as a Novel and Efficient Adsorbent/Biosorbent Composite for the Removal of Azo Food Dyes: Central Composite Design Optimization Study", *ACS Sustainable Chemical Engineering*, 6(4), 4549-4563.

Astuti A. D. ve Muda K. 2018. "Biosorption process of synthetic textile waste-water using *Bjerkandera agustavia* response surface methodology (RSM)", *E3S Web of Conferences*, 68, 04020.

Bayazıt, G., Gül, Ü. D. ve Ünal, D. 2018. "Biosorption of Acid Red P-2BX by Lichens as Low-Cost Biosorbents", *International Journal of Environmental Studies*, Doi: 10.1080/00207233.2018.1502959

Bayramoğlu, G. ve Arıca, M. Y. 2007. "Biosorption of Benzidine Based Textile Dyes "Direct Blue 1 and Direct Red 128" Using Native and Heat-treated Biomass of *Trametes versicolor*", *Journal of Hazardous Materials*, 143(1-2), 135-143.

- Cardoso, N. F., Lima, E. C., Royer, B., Bach, M. V., Dotto, G. L., Pinto, L. A. A. ve Calvete, T. 2012. "Comparison of *Spirulina platensis* Microalgae and Commercial Activated Carbon as Adsorbents for the Removal of Reactive Red 120 Dye from Aqueous Effluents", *Journal of Hazardous Materials*, 241-242, 146-153.
- Chen, L. ve Bai, B. 2013. "Equilibrium, Kinetic, Thermodynamic, and in situ Regeneration Studies about Methylene Blue Adsorption by the Raspberry-like TiO₂@yeast Microspheres. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52, 15568-15577.
- Chu, W.-L. ve Phang, S.-M. 2019. "Biosorption of Heavy Metals and Dyes from Industrial Effluents by Microalgae", In: Alam, M., Wang, Z. (eds), *Microalgae Biotechnology for Development of Biofuel and Wastewater Treatment*, 599-634, Springer, Singapore.
- dos Santos, B. A. P., Cossolin, A. S., dos Reis, H. C. O., de Castro, K. C., da Silva, E. R., de Menezes Pereira, G., de Sousa Junior, P. T., Dall'Oglio, E. L., de Vasconcelos, L. G. ve de Morais, E. B. 2019. "Baker's yeast-MnO₂ Composites as Biosorbent for Malachite Green: An Ecofriendly Approach for Dye Removal From Aqueous Solution", *Ambiente & Agua – An Interdisciplinary Journal of Applied Science*, 14(1), 1-15.
- El-Halwany, M. M. 2010. "Study of Adsorption Isotherms and Kinetic Models for Methylene Blue Adsorption on Activated Carbon Developed from Egyptian Rice Hull (Part II)", *Desalination*, 250, 208–213.
- Fernandez, P. M., Farina, J. I. ve Figueroa, L. I. C. 2010. "The Significance of Inoculum Standardization and Cell Density on the Cr(VI) Bioremediation by Environmental Yeast Isolates", *Water, Air, Soil Pollution*, 212, 275-279.
- Fomina, M. ve Gadd, G. M. 2014. "Biosorption: Current Perspectives on Concept, Definition and Application", *Bioresource Technology*, 160, 3-14.
- Foo, K. Y. ve Hameed, B. H. 2010. "Insights into the Modeling of Adsorption Isotherm Systems", *Chemical Engineering Journal*, 156(1), 2–10.
- Freundlich, H. 1906. "Over the Adsorption in Solution", *The Journal of Physical Chemistry*, 57, 385.
- Göçenoğlu Sarıkaya, A. 2019a. "Direct Blue 2 diazo-boyarmaddesinin sulu çözeltiden P(HEMA) nanopartiküller ile uzaklaştırılması", *Balikesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 21(1), 278-294.
- Göçenoğlu Sarıkaya, A. 2019b. "Kinetic and thermodynamic studies of the biosorption of Cr (VI) in aqueous solutions by *Agaricus campestris*", *Environmental Technology*, 10.1080/09593330.2019.1620867.
- Güzel, F., Saygılı, H., Saygılı, G. A. ve Koyuncu, F. 2014. "Decolorisation of Aqueous Crystal Violet Solution by a New Nanoporous Carbon: Equilibrium and Kinetic Approach", *Journal of Indian Engineering Chemistry*, 20(5), 3375-3386.
- Hameed, B. H., Ahmad, A. L. ve Latiff, K. N. A. 2007. "Adsorption of Basic Dye (Methylene Blue) onto Activated Carbon Prepared from Rattan Sawdust", *Dyes and Pigments*, 75, 143-149.
- Ho, Y. S. ve McKay, G. 1998. "Sorption of Dye from Aqueous Solution by Peat", *Chemical Engineering Journal*, 70, 115-124.
- Jain, S. N. ve Gogate, P. R. 2019. "Efficient Removal of Acid Green 25 Dye from Wastewater Using Activated *Prunus Dulcis* as Biosorbent: Batch and Column Studies", *Journal of Environmental Management*, 210, 226-238.
- Karthik V., Sivarajasekar N., Padmanaban V. C., Nakkeeran E. ve Selvaraju N. 2019. "Biosorption of xenobiotic Reactive Black B onto metabolically inactive *T. harzianum* biomass: optimization and equilibrium studies", *International Journal of Environmental Science and Technology*, 16, 3625-3636.

- Lagergren, S. ve Svenska, B. K. 1898. "Zur Theorie der Sopenanntenen Adsorption Geloester Stoffe", *Vaternskapsakad Handlingar*, 24(4), 1-39.
- Langmuir, I. 1918. "The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum", *Journal of American Chemical Society*, 40, 1361-1403.
- Li, H.-h., Wang, Y.-t., Wang, Y., Wang, H.-x., Sun, K.-k. ve Lu, Z.-m. 2019. "Bacterial Degradation of Anthraquinone Dyes", *Journal of Zhejiang University-SCIENCE B*, 20(6), 528-540.
- Mahmoud, M. E., Nabil, G. M., El-Mallah, N. M., Bassiouny, H. I., Kumar, S. ve Abdel-Fattah, T. M. 2016. "Kinetics, Isotherm, and Thermodynamic Studies of the Adsorption of Reactive Red 195 a Dye from Water by Modified Switchgrass Biochar Adsorbent", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 37: 156-167.
- Mondal, N. K., Samanta, A., Dutta, S. ve Chattoraj, S. 2017. "Optimization of Cr(VI) Biosorption onto *Aspergillus niger* Using 3-level Box-Behnken Design: Equilibrium, Kinetic, Thermodynamic and Regeneration Studies", *Journal of Genetic Engineering and Biotechnology*, 15, 151-160.
- Özacar, M. ve Şengil, I. A. 2003. "Adsorption of Reactive Dyes on Calcined Alunite from Aqueous Solutions", *Journal of Hazardous Materials*, 98(1-3), 211-224.
- Özüdogru, Y. ve Merdivan, M. 2017. "Metilen Mavisinin Modifiye Edilmiş *Cystoseira barbata* (stackhouse) c. *agardh* Kullanılarak Biyosorpsiyonu", *Trakya University Journal of Natural Sciences*, 18(2), 81-87.
- P.S.C. Souza, P. S. C., Santos, J., Souza, A. R., Spessato, L., Pezoti, O., Alves, H. J., Colauto, N. B., Almeida, V. C. ve Dragunskie, D. C. 2018. "Biosorption of reactive red-120 dye onto fungal biomass of wild *Ganoderma stipitatum*", *Desalination and Water Treatment*, 102, 280-288.
- Pohontu C. M. 2019. "Biodecolorization of Reactive Blue 19 dye from effluents by sorption on *Aspergillus brasiliensis* fungal biomass", *Scientific Annals of the Danube Delta Institute*, 24, 167-174.
- Prola, L. D. T., Machado, F. M., Bergmann, C. P., de Souza F. E., Gally, C. R., Lima, E. C., Adebayo, M. A., Dias, S. L.P. ve Calvete, T. 2013. "Adsorption of Direct Blue 53 Dye from Aqueous Solutions by Multi-walled Carbon Nanotubes and Activated Carbon", *Journal of Environmental Management*, 130, 166-175.
- Rangabhashiyam, S., Lata, S. ve Balasubramanian, P. 2018. "Biosorption Characteristics of Methylene Blue and Malachite Green from Simulated Wastewater onto *Carica papaya* Wood Biosorbent", *Surfaces and Interfaces*, 10, 197-215.
- Sellaoui, L., Lima, E. C., Dotto, G. L., Dias, S. L. P. ve Lamine, A. B. 2017. "Physicochemical Modeling of Reactive Violet 5 Dye Adsorption on Home-Made Cocoa Shell and Commercial Activated Carbons Using the Statistical Physics Theory", *Results in Physics*, 7, 233-237.
- Seow, T. W. ve Lim, C. K. 2016. "Removal of Dye by Adsorption: A Review", *International Journal of Applied Engineering Research*, 11(4), 2675-2679.
- Sewu, D. D., Boakye, P. ve Woo, S. H. 2017. "Highly Efficient Adsorption of Cationic Dye by Biochar Produced with Korean Cabbage Waste", *Bioresource Technology*, 224, 206-213.
- Wang, X. S., Liu, X., Wen, L., Zhou, Y., Jiang, Y. ve Li, Z. 2018. "Comparison of Basic Dye Crystal Violet Removal from Aqueous Solution by Low-Cost Biosorbents", *Separation Science and Technology*, 43, 3712-3731.
- Yang, J.X. ve Hong, G.B. 2018. "Adsorption Behavior of Modified *Glossogyne tenuifolia* Leaves as a Potential Biosorbent for the Removal of Dyes", *Journal of Molecular Liquids*, 252, 289- 295.
- Yildirim, N. C., Tanyol, M., Yildirim, N., Serdar, O., ve Tatar, S. 2018. "Biochemical responses of *Gammarus pulex* to malachite

green solutions decolorized by *Coriolus versicolor* as a biosorbent under batch adsorption conditions optimized with response surface methodology”, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 156, 41-47.