



Biosorption of Remazol Marine Blue textile dye by *Lactarius salmonicolor* biomass: Kinetic, isothermal and thermodynamic parameters

Aslı Göçenoğlu Sarıkaya*^{ID}

Department of Chemistry, Faculty of Arts and Sciences, Bursa Uludag University, Bursa, 16059, Turkey

Highlights:

- Biosorption of textile dye by dead fungal biomass
- Investigation of the usability of *L. salmonicolor* as a biosorbent
- Biosorption behavior of fungal biomass

Keywords:

- Biosorption
- Remazol Marine Blue
- *Lactarius salmonicolor*
- Biosorbent
- Fungal biomass

Article Info:

Research Article
Received: 21.03.2021
Accepted: 12.09.2021

DOI:

10.17341/gazimmfd.900425

Acknowledgement:

The autor wishes to thank Prof. Dr. Nurdan Pazarlıoğlu and Dr. Emre Erden Kopar

Correspondence:

Author: Aslı Göçenoğlu Sarıkaya
e-mail:
agocenoğlu@uludag.edu.tr
phone: +90 224 294 2867

Graphical/Tabular Abstract

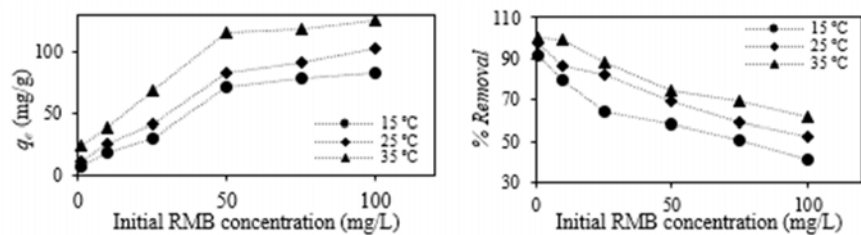


Figure A. Effect of initial dye concentration for biosorption of RMB onto biomass of *L. salmonicolor*

Purpose: The purpose of this study is to investigate the usage of *Lactarius salmonicolor* biomass as a biosorbent for textile dye removal. Optimization of various parameters were examined in batch biosorption studies, to identify the biosorption mechanism some physicochemical parameters were also calculated.

Theory and Methods:

L. salmonicolor was collected and prepared as a fungal biomass. pH, initial dye concentration, and temperature were optimized after characterization of biomass by FTIR and SEM. Isotherm parameters as Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich were evaluated. To understand the mechanism of the biosorption kinetic and thermodynamic parameters were also calculated. Finally, biosorption-desorption studies were also performed to evaluate the reuse the biosorbent.

Results:

Potential functional groups were identified by FTIR and surface morphology of the biosorbent was clearly understand by SEM images. Optimum pH was observed as pH 3.0. The maximum biosorption capacity (q_e) and percentage of removal ($R\%$) were found as 126.57 mg/g and 99.82 %, respectively. The Freundlich isotherm model was well fitted and the pseudo-second order kinetic model was the best suitable for this process. The biosorption process was endothermic and occurred spontaneous.

Conclusion:

L. salmonicolor, an edible mushroom, was prepared and used as a biosorbent for textile dye biosorption. Potential usage of this dead fungal biomass can be used as an in-expensive and reusable biosorbent for Remazol Marine Blue textile dye.



Remazol Marine Blue tekstil boyasının *Lactarius salmonicolor* biyokütlesi ile biyosorpsiyonu: Kinetik, izotermal ve termodinamik parametreler

Aslı Göçenoğlu Sarıkaya*^{ID}

Bursa Uludağ Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 16059 Bursa, Türkiye

Ö N E Ç I K A N L A R

- Tekstil boyasının ölü fungal biyokütle ile biyosorpsiyonu
- *L. salmonicolor*'un biyosorbent olarak kullanımının araştırılması
- Fungal biyokütlenin biyosorpsiyon davranışı

Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi

Geliş: 21.03.2021

Kabul: 12.09.2021

DOI:

10.17341/gazimmfd.900425

Anahtar Kelimeler:

Biyosorpsiyon,
Remazol Marine Blue,
Lactarius salmonicolor,
biyosorbent,
fungal biyokütle

ÖZ

Bu çalışmada, *Lactarius salmonicolor* biyokütlesinin tekstil boyar maddesi olan Remazol Marine Blue (RMB)'nin gideriminde biyosorbent olarak kullanımı araştırılmıştır. Biyokütlenin ilk önce karakterizasyonu yapılmış, daha sonra pH, başlangıç boya derişimi, sıcaklık, temas süresi ve biyokütlenin tekrar kullanılabilirliği gibi farklı parametrelerin biyosorpsiyona etkisi kesikli sistemde araştırılmıştır. Elde edilen veriler ile kinetik, termodinamik ve izoterm gibi bazı fizikokimyasal parametreler hesaplanarak, biyosorpsiyonun mekanizması aydınlatılmaya çalışılmıştır. En uygun RMB çözelti pH değeri 3,0 olarak bulunmuştur. 3 saatlik temas süresi sonunda 100 mg/L başlangıç RMB derişimi için, sıcaklığın artmasıyla biyosorpsiyon kapasitesi artarken, % giderim değeri düşmektedir. 35°C'deki biyosorpsiyon kapasitesi 126,57 mg/g, % giderim değeri ise % 61,24 olarak bulunmuştur. Biyosorpsiyonun Freundlich izoterm modeline daha uygun, yalancı-ikinci derece kinetik modele uyumlu ve kendiliğinden gerçekleşen bir proses olduğu bulunmuştur.

Biosorption of Remazol Marine Blue textile dye by *Lactarius salmonicolor* biomass: Kinetic, isothermal and thermodynamic parameters

H I G H L I G H T S

- Biosorption of textile dye by dead fungal biomass
- Investigation of the usability of *L. salmonicolor* as a biosorbent
- Biosorption behavior of fungal biomass

Article Info

Research Article

Received: 21.03.2021

Accepted: 12.09.2021

DOI:

10.17341/gazimmfd.900425

Keywords:

Biosorption,
Remazol Marine Blue,
Lactarius salmonicolor,
biosorbent,
fungal biomass

ABSTRACT

In this study, the usage of *Lactarius salmonicolor* as a biosorbent to remove a textile dye, Remazol Marine Blue (RMB). Firstly biomass was characterized then various parameters like pH, initial dye concentration, temperature, contact time, and biomass reuse were investigated in the batch system. The nature of biosorption was clarified by calculating some physicochemical parameters such as kinetic, thermodynamic and isotherm according to the obtained data. The optimum pH of RMB solution was found as 3.0. At the end of the 3 hours contact time for 100 mg/L initial RMB concentration, biosorption capacity was increased and removal percentage was decreased with increasing the temperature. Biosorption capacity was determine as 126.57 mg/g and removal percentage was determined as 61.24 % at 35°C. Biosorption was more suitable for Freundlich isotherm model, was fitted well with pseudo-second order kinetic model and found to be a spontaneous process.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Sentetik boyalar gıda, plastik, kozmetik, tekstil, deri ve kağıt endüstrisi gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Kimyasal reaksiyon, fotokataliz ve biyolojik yıkıma karşı direnç gösteren sentetik boyalar önemli çevre kirleticileridir. Bu tür boyaların kanserojen, toksik ve alerjen etkileri nedeniyle atık suların giderimi oldukça önemlidir [1]. Kumaş ya da kağıt boyama endüstrisinde kullanılan tekstil boya kromofor ya da kimyasal yapılarına göre antrakinin, etan, azo ve fitalosiyanın gibi farklı sınıflara ayrılmaktadır. Toz formunda üretilen ve suda çözünen tekstil boya, kumaş boyama işlemlerinin ardından fabrika atık sularına karışarak doğal su kaynaklarının kirlenmesine yol açmaktadır. Özellikle tekstil endüstrisinde oldukça yaygın bir kullanım alanı olan azo boyalar bir ya da birden fazla aromatik halka içeren yapıya sahiptir ve Dünya genelinde en fazla kullanılan tekstil boyası sınıfıdır. Fabrika atık sularına karışan azo boyalar sucul ve karasal kirliliğe sebep olmalarının yanı sıra suda yaşayan canlılar ve insanlar üzerinde de mutajenik, kanserojen ve toksik özellik göstermektedir [2, 3]. Azo sınıfı bir boya olan Remazol Marine Blue (RMB) tekstil endüstrisinde yaygın kullanılan bir boya olması sebebiyle tekstil atık sularında önemli ölçüde bulunmaktadır. Tekstil atık sularından bu tür sentetik boyaların gideriminde kullanılan geleneksel tekniklerin pahalı, proses süresinin uzun olması ve sekonder ürün olarak toksik maddeler ortaya çıkması nedeniyle son yıllarda atık suların boya gideriminde adsorpsiyon/biyosorpsiyon yöntemleri alternatif kullanım alanı bulmaktadır [4]. RMB tekstil boyasının gideriminde adsorpsiyon/biyosorpsiyon yöntemlerinin kullanıldığı bazı literatür çalışmaları mevcuttur. Çam kozalığından elde edilen aktif karbonun adsorban olarak kullanıldığı bir çalışmada giderim yüzdesi %98,48 olarak bulunmuştur [5]. Yapılan bir başka çalışmada RMB tekstil boyasının fotokatalitik gideriminde ZnO nanopartiküller, çok duvarlı karbon nanotüpler ve ZnO ile stabilize edilmiş çok duvarlı karbon nanotüpler kullanılmış ve sırasıyla %19, %85,4 ve %99,1 oranında giderim gerçekleştirilmiştir [6].

Biyolojik materyaller kullanılarak atık suların kirlenmelerini fizikokimyasal yollarla alımı ya da canlı hücreler tarafından metabolik olarak biriktirilmesi işlemine biyosorpsiyon adı verilmektedir. Biyosorpsiyon yöntemi, metabolik olarak aktif ve pasif olmak üzere sınıflandırılmaktadır. Metabolik olarak aktif biyosorpsiyonda biyoçöktürme, biyobirikim, biyodönüşüm ve biyomineralleşme teknikleri kullanılırken pasif biyosorpsiyonda ise biyosorpsiyon tekniği kullanılmaktadır. Aktif biyosorpsiyonda kullanılan canlı organizmaların toksik atıklardan kolaylıkla etkilenmesi, besiyerine ihtiyaç duyması, desorbe edilememeleri ve tekrar kullanılmamaları gibi bazı dezavantajları vardır [7]. Pasif biyosorpsiyonda ise ölü hücrelerin biyokütleri kullanıldığı için çevre koşullarından ya da atık su derişiminden etkilenmezler. Ölü biyokütler atık sudaki toksik maddeleri kolaylıkla adsorbe edebilmeleri, uygun ajanlarla rejenerasyon edilerek tekrar kullanılabilmesi ve herhangi bir besiyerine ihtiyaç duymamaları gibi bazı avantajları mevcuttur [8]. Tekstil atık sularından boya gideriminde deniz çayırı [9],

aktif karbon [10], maya [11], kefir [12], liken [13], bakteri [14] ve mantar [4, 15] gibi farklı biyosorbentler kullanılmaktadır.

Atık su arıtımında mantarların biyosorbent olarak kullanılması oldukça yaygındır. Özellikle boya madde [4], ağır metal [7], farmasötik [16], pestisit [17], antibiyotik [18] ve endokrin bozucu bileşiklerin [19] gideriminde birçok mantar türünün kullanıldığı rapor edilmiştir. Ölü ve metabolik olarak inaktif olan biyokütlerin kullanıldığı pasif biyosorpsiyon yönteminde kullanılan mantarların hücre duvarlarında farklı fonksiyonel gruplar bulunmaktadır. Asetamino, fosfat, amino, karboksil, sülfidril, karboksil sülfat ya da hidroksil grupları gibi birçok farklı fonksiyonel grup kirlenmelerle etkileşime girebilir. Böylece arıtım yapılacak kirlenmeler spesifik bir etkinlik olmadan fiziksel olarak bağlama ya da biriktirme özelliğine sahip olabilir. *Lactarius salmonicolor* halk arasında Kanlıca, Melki ya da çintar olarak da bilinen *Russulaceae* ailesine ait yenilebilen bir mantar türüdür. Türkiye’de özellikle Ege ve Akdeniz Bölgelerinde, genellikle ilkbahar ve sonbahar aylarında yağmur sonrası çam ormanlarında ve çayırda çıkar. Besin olarak kullanılan bu mantar türünün bileşiminde protein, vitamin, kalsiyum, fosfor, demir, karbohidrat ve eser miktarda lipid bulunmaktadır. Düşük kalorili olması ve antioksidan etkisinin yanı sıra kolesterol düşürücü özelliği de bulunmaktadır [20]. Doğal ortamında kendiliğinden yetişen *L. salmonicolor*’un üretiminin kolay ve herhangi bir ek maliyete gerek olmaması önemli bir avantajdır. *L. salmonicolor* atık suların boya madde [21] ve ağır metal gideriminde [22] biyosorbent olarak kullanım alanı bulmaktadır. İmmobilize *L. salmonicolor*’un kullanıldığı biyosorpsiyon çalışmasında, Nikel giderimi için en yüksek biyosorpsiyon kapasitesi 114,44 mg/g olarak rapor edilmiştir [22]. Yapılan bir başka çalışmada, *L. salmonicolor* biyosorbenti Reaktif Sarı 2 boyasının biyosorpsiyonunda kullanılmıştır. Elde edilen verilere göre en yüksek biyosorpsiyon kapasitesi 115,23 mg/g olarak rapor edilmiştir [21]. Bu çalışmada, sulu çözeltilerden Remazol Marine Blue (RMB) giderimi için yeni, düşük maliyetli ve çevre dostu bir biyosorbent olan *L. salmonicolor* biyokütlesinin kullanılabilirliği araştırılmıştır. Kesikli sistemde optimum pH, başlangıç boya derişimi, sıcaklık, süre ve tekrar kullanım gibi parametreler incelenmiştir. Elde edilen veriler yardımıyla kinetik, izoterm ve termodinamik parametreler hesaplanmıştır. Karakterize edilen biyokütlenin RMB gideriminde biyosorbent olarak kullanımının uygun olduğu belirlenmiştir. Literatürde sınırlı sayıda biyosorbent olarak kullanım alanı bulan *L. salmonicolor* biyokütlesinin, azo sınıfı tekstil boya maddelerin gideriminde etkili ve yüksek biyosorpsiyon kapasitesine sahip olduğu rapor edilmiştir.

2. DENEYSEL METOT (EXPERIMENTAL METHOD)

2.1. Biyosorbentin Hazırlanışı ve Karakterizasyonu (Preparation and Characterization of Biosorbent)

Biyosorpsiyon çalışmalarında kullanılan *L. salmonicolor* İzmir’den toplanmıştır. Toplanan mantarlar 3 defa saf su ile yıkandıktan sonra 50°C’de etüvde kurutulmuş,

homojenizatör yardımıyla 70-100 µm aralığında parçalanmış ve deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere cam kavanozlarda saklanmıştır [4, 7].

Hazırlanan biyosorbentin RMB biyosorpsiyonu öncesi ve sonrasında FTIR (Perkin Elmer Spectrum BX FTIR System) yardımıyla karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. RMB biyosorpsiyonu öncesi ve sonrasında SEM görüntüleri (SEM, ZEISS EVO 40) alınarak hazırlanan biyosorbentin yüzey morfolojisi aydınlatılmaya çalışılmıştır.

Biyosorbentin izoelektrik noktası (pH_{pzc}) değerinin tayini için 0,1 g biyokütle ile başlangıç pH değerleri 2-7 arasında değişen 0,1 M'lık NaCl çözeltileri ile 24 saat boyunca çalkalamalı inkübatörde çalkalanmıştır. NaCl çözeltilerinin pH'ları 0,1 M HCl ya da 0,1 M NaOH ile ayarlanmıştır. Çalkalama sonunda biyokütle ve çözelti santrifüj yardımıyla ayrılarak çözeltilerin denge pH değerleri pH metre ile ölçülmüştür. Başlangıç pH değerinden denge pH değerleri çıkartılarak ΔpH değerleri hesaplanmış ve grafik çizilmiştir. Grafiğin x eksenini, y ekseninin sıfır olduğu değerden kestiği nokta biyokütlenin izoelektrik noktası (pH_{pzc}) olarak kaydedilmiştir [23].

2.2. Boyanın Hazırlanışı (Preparation of Dye)

Biyosorpsiyon denemelerinde kullanılan Remazol Marine Blue (RMB, CI Reactive Blue 203) tekstil boyası İzmir'de bir tekstil firmasından temin edilmiştir. Şekil 1'de RMB'nin kimyasal yapısı gösterilmiştir. Farklı derişimlerdeki RMB çözeltileri, stok olarak hazırlanan 200 mg/L derişimindeki RMB çözeltilerinden saf su ile seyreltilerek hazırlanmıştır.

2.3. Biyosorpsiyon Deneyleri (Biosorption Experiments)

Biyosorpsiyon deneyleri toplam hacim 25 mL olacak şekilde 50 mL'lik erlenlerin içerisinde gerçekleştirilmiştir. Erlenler sıcaklık kontrollü inkübatör içerisine konulmuş, çalkalama hızı 125 rpm olarak ayarlanmıştır. Biyosorpsiyonun gerçekleştiği en uygun çözelti pH değerinin tespiti için, boya çözeltileri farklı pH değerlerinde (2,0-6,0) hazırlanmış ve biyosorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Boya çözeltilerinin pH ayarları HCl (0,1 N) ve NaOH (0,1 N) ile

yapılmıştır. Boya çözeltilerinin başlangıç derişim optimizasyonu elde edilen optimum pH'da hazırlanan 10-100 mg/L derişimdeki farklı boya örnekleri ile gerçekleştirilmiştir. Kinetik çalışmalar 5-180 dakika boyunca 15-35°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Biyosorpsiyon kapasitesi (q_e) ve % giderim (% G) Eş. 1 ve Eş. 2 yardımıyla hesaplanmıştır.

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

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

Denklemden C_0 ve C_e değerleri sırasıyla başlangıç ve denge halindeki RMB derişimi (mg/L), m kullanılan biyosorbent miktarı (g), V toplam RMB hacmidir (mL). Biyosorpsiyon sonrası örnekler 10 000 rpm'de 10 dakika santrifüjlendikten sonra 602 nm'de UV/VIS spektrofotometresi ile (Perkin Elmer Spektrometre-Lambda 35 UV/Vis) absorbans ölçümleri yapılmıştır.

2.4. Desorpsiyon ve Tekrar Kullanım (Desorption and Reuse)

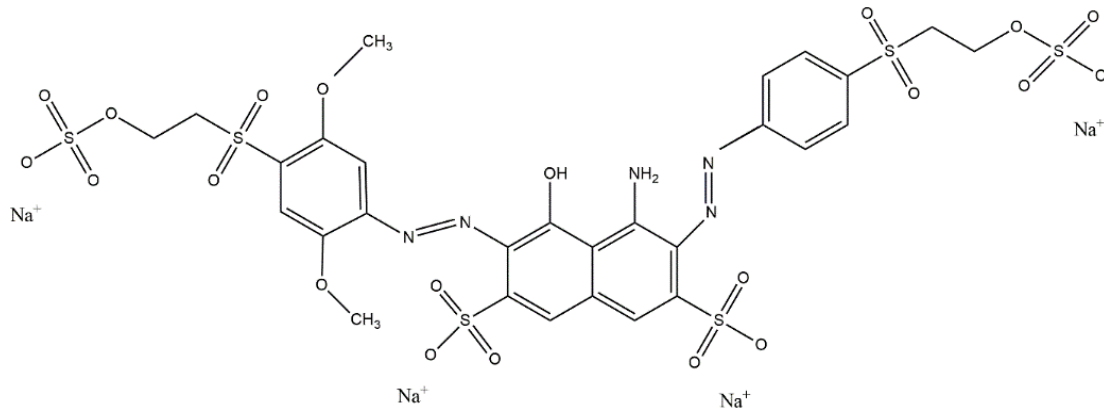
Biyosorbentin tekrar kullanımının araştırılması için biyosorpsiyon-desorpsiyon çalışmaları 5 defa arka arkaya tekrarlanmıştır. Desorpsiyon işlemleri HNO₃ (0,1 N) ve HCl (0,1 N) ile gerçekleştirilmiştir. Desorpsiyon verimi Eş. 3 ile hesaplanmıştır.

$$\text{Desorpsiyon Verimi} = \frac{C_d}{C_b} \times 100 \quad (3)$$

Denklemden C_d desorpsiyon ortamındaki RMB derişimi (mg/L), C_b ise biyosorbent tarafından biyosorbe edilen RMB derişimidir (mg/L).

2.5. İzoterm Modelleri (Isotherm Models)

Biyosorpsiyon olayının anlaşılabilmesi için Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modellerinden yararlanılmıştır. Langmuir izoterm modeli [24] Eş. 4'te verilmiştir.



Şekil 1. RMB boyasının kimyasal yapısı (Chemical structure of RMB dye)

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_L K_L} + \frac{C_e}{Q_L} \quad (4)$$

C_e biyosorpsiyondan sonra çözelti ortamında bulunan RMB derişimi (mg/L), q_e biyosorbe olan RMB miktarı (mg/g), Q_L maksimum biyosorpsiyon kapasitesi, K_L Langmuir sabitidir. Q_L ve K_L değerleri C_e 'ye karşı çizilen C_e/q_e grafiğinden hesaplanmıştır.

Freundlich izoterm modeli [25] Eş. 5'te verilen denklemlerle hesaplanmıştır.

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (5)$$

C_e biyosorpsiyondan sonra çözelti ortamında bulunan RMB derişimi (mg/L), q_e biyosorbe olan RMB miktarı (mg/g), K_F biyosorpsiyon kapasitesi (mg/L), n ise Freundlich sabitidir. $\ln q_e$ 'ye karşı çizilen $\ln C_e$ grafiğinden K_F ve n değerleri hesaplanmıştır.

Temkin izoterm modeli [26] Eş. 6'da verilmiştir.

$$q_e = B \ln A_T + B \ln C_e \quad (6)$$

C_e biyosorpsiyondan sonra çözelti ortamında bulunan RMB derişimi (mg/L), q_e biyosorbe olan RMB miktarı (mg/g), B Temkin sabiti, A_T ise Temkin denge sabitidir (L/mg). q_e 'ye karşı çizilen $\ln C_e$ grafiğinden B ve A_T değerleri hesaplanmıştır.

Biyosorpsiyon mekanizmasının fiziksel veya kimyasal özellikte olup olmadığının belirlendiği Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modeli [27] Eş. 7'de verilen denkleme göre hesaplanmıştır.

$$\ln Q_e = \ln Q_{D-R} - \beta \varepsilon^2 \quad (7)$$

Q_e biyosorbe olan RMB miktarı (mg/g), Q_{D-R} en yüksek biyosorpsiyon kapasitesi (mg/g), ε Polanyi potansiyeli (J/mol), β D-R sabitidir (mol²/J²). Polanyi potansiyeli Eş. 8'de verilen denkleme göre hesaplanır.

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (8)$$

R evrensel gaz sabiti (J/mol K), C_e adsorbata denge halindeki derişimi (mg/L), T sıcaklıktır (K). Ortalama biyosorpsiyon enerjisinin (E_{fe} , kJ/mol) hesaplanmasıyla biyosorpsiyonun fiziksel veya kimyasal bir proses olup olmadığı belirlenebilir (Eş. 9).

$$E_{fe} = \frac{1}{\sqrt{-2\beta}} \quad (9)$$

2.6. Biyosorpsiyon Kinetiği (Biosorption Kinetics)

Biyosorpsiyon kinetiğinin aydınlatılması için yalancı-birinci derece (YBD) [28] (Eş. 10), yalancı-ikinci derece (YİD) [29] (Eş. 11) kinetik modelleri ve partikül içi difüzyon (PİD) modelinden (Eş. 12) yararlanılmıştır [30].

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (10)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (11)$$

$$q_t = k_{id} t^{1/2} \quad (12)$$

q_e biyosorbe olan RMB miktarı (mg/g), q_t t anındaki biyosorbe edilen RMB miktarı (mg/g), k_1 ve k_2 sırasıyla YBD denge hız sabiti (dakika⁻¹) ve YİD hız sabiti (g/mg dakika), k_{id} ise farklı RMB derişimindeki partikül içi difüzyon hız sabitini (mg/g dakika^{1/2}) vermektedir.

2.7. Biyosorpsiyon Termodinamiği

(Biosorption Thermodynamics)

Gibbs serbest enerji (ΔG°), entropi (ΔS°) ve entalpi (ΔH°) değişimleri gibi termodinamik parametreler van't Hoff eşitliğinden yararlanılarak hesaplanmıştır (Eş. 13).

$$\ln K_L = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (13)$$

K_L Langmuir denge sabitini, T mutlak sıcaklık (K), R ise evrensel gaz sabitini (8,314 J/mol K) belirtmektedir. K_L 'ye karşı çizilen $1/T$ grafiğinden ΔH° ve ΔS° değerleri hesaplanmıştır [31]. ΔG° değerleri Eş. 14 yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (14)$$

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSIONS)

3.1. Biyosorbentin Karakterizasyonu

(Characterization of Biosorbent)

L. salmonicolor biyosorbentinin RMB biyosorpsiyonunda etkin olan fonksiyonel grupların belirlenebilmesi amacıyla biyosorpsiyon öncesi ve sonrasında biyokütlenin FTIR spektrumu alınmıştır. Elde edilen spektrumlar Şekil 2'de gösterilmiştir. Buna göre, amino gruplarına ait gerilme ve titreşimler 3270-3280 cm⁻¹ bant aralığında ve 1544 cm⁻¹'de gözlenirken, serbest karboksil gruplarına ait absorpsiyon piki 1627 cm⁻¹'de gözlenmektedir. C-O absorpsiyon piki 1020 cm⁻¹'de, N-H absorpsiyon piki 1028 cm⁻¹'de, 2938-2918 cm⁻¹ bant aralığında C-H gerilmesi gözlenmektedir [32]. RMB iyonlarının biyokütle ile etkileşmesi sonucunda amino gruplarına ait gerilme titreşimlerine ait olan bant daha yayvan hale gelmiştir. Ayrıca C-O ve N-H absorpsiyon pikleri de biyosorpsiyon sonrası 1012 cm⁻¹'e doğru kayma göstermiştir. Reaktif boyanın biyokütlenin hücre yüzeyinde bulunan fonksiyonel gruplarla etkileşmesi sonucu, amino, karboksil ve C-O piklerine ait bantların keskinliğinde azalma gözlenmiştir [33, 34]. Elde edilen verilere göre biyosorbent olarak kullanılan *L. salmonicolor* biyokütlesinin hücre yüzeyinde yer alan fonksiyonel grupların (özellikle amino ve karboksil grupları), biyosorpsiyon prosesinin gerçekleşmesinde oldukça etkin olduğu düşünülmektedir.

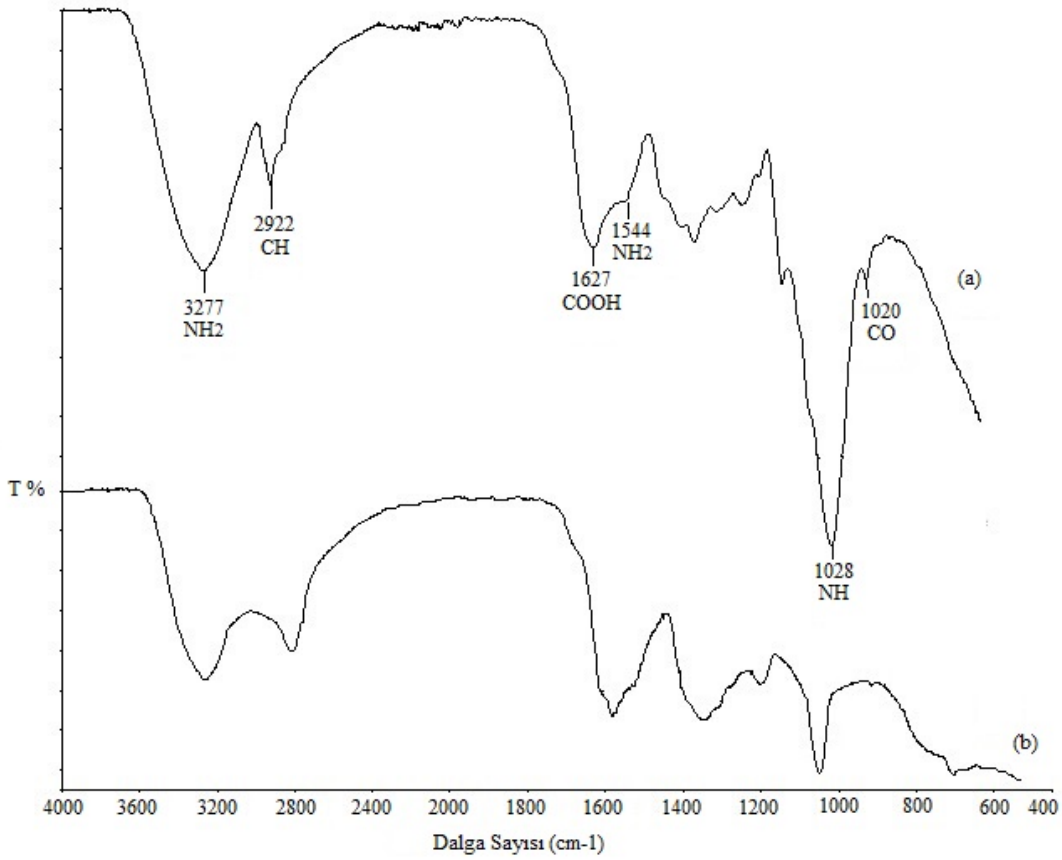
L. salmonicolor biyosorbentinin morfolojisinin aydınlatılması amacıyla alınan SEM görüntülerine göre, biyokütle yüzeyinin gözenekli olduğu gözlenmiştir (Şekil 3). Yüzeyin pürüzlü ve heterojen olması, aktif bağlanma bölgelerinin olduğunun bir göstergesidir. Biyokütlenin hücre duvarında bulunan fonksiyonel gruplar (özellikle amino hidroksil ve karboksil grupları) ve reaktif boya arasında zayıf bağların oluşmasıyla, RMB biyosorpsiyonundan sonra biyokütle yüzeyi daha pürüzsüz hale gelmiştir [4, 35].

Bir biyosorbent izoelektrik noktadaki pH değeri, net yüzey yükünün sıfır olduğu noktadaki pH değeridir. Bir biyosorbent net yükünün pozitif olduğu pH değerleri pH_{pzc} değerinin altındaki pH değerleridir. $pH < pH_{pzc}$ değerlerinde

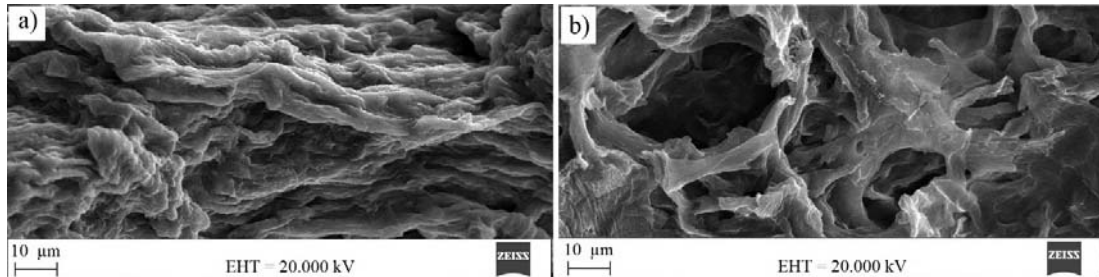
biyosorbent yüzeyindeki fonksiyonel gruplar protonlanarak net pozitif yük miktarı artmaktadır [36]. Başlangıç pH değerleri ile ΔpH değerleri kullanılarak çizilen grafiğe göre, biyokütlenin pH_{pzc} değeri 3,38 olarak bulunmuştur (Şekil 4). Yapılan biyosorpsiyon çalışmalarında biyokütlenin RMB biyosorplama kapasitesinin (q_e) pH 3'te yüksek olduğu gözlenmektedir (83,69 mg/g).

3.1. pH'in Biyosorpsiyon Üzerine Etkisi (Effect of pH on Biosorption)

Biyosorpsiyonda çözeltinin pH değeri en önemli parametrelerden birisidir. Ortamın pH değeri hem



Şekil 2. *L. salmonicolor* biyosorbentinin RMB (a) biyosorpsiyonu öncesi ve (b) biyosorpsiyonu sonrası FTIR spektrumları (FTIR spectra of *L. salmonicolor* biosorbent (a) before and (b) after biosorption of RMB)



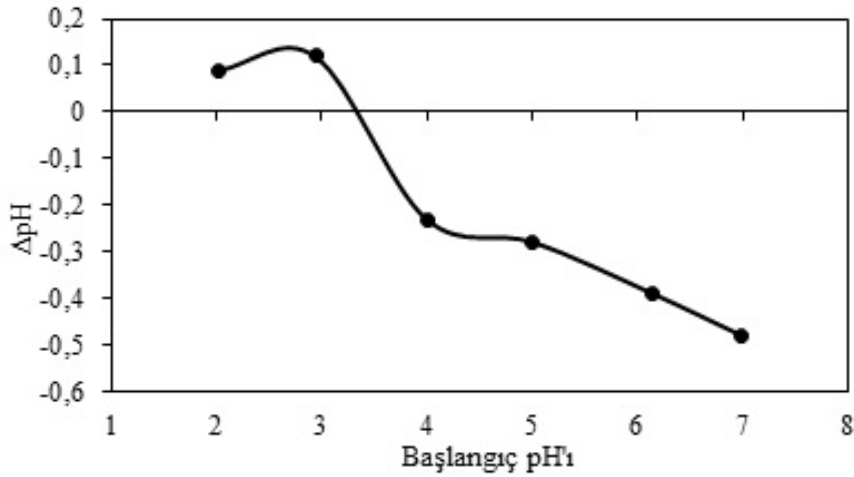
Şekil 3. *L. salmonicolor* biyosorbentinin RMB (a) biyosorpsiyonu öncesi ve (b) biyosorpsiyonu sonrası SEM görüntüleri (SEM images of *L. salmonicolor* biosorbent (a) absence and (b) presence of RMB)

biyosorbent üzerindeki etkileşimin olacağı fonksiyonel grupları hem de giderimi yapılacak iyonların yükünü etkilemektedir [37]. *L. salmonicolor* biyosorbentinin hücre yüzeyinde bulunan amino, karboksil ve hidroksil gruplarının iyonlaşması ortamın pH değerine bağlı olarak değişmektedir. En uygun pH değerinin belirlenebilmesi için biyosorpsiyon çalışmaları pH 2,0, 3,0, 4,0, 5,0, 6,0 değerlerinde gerçekleştirilmiştir. Çalışma koşulları toplam çözelti hacmi 25 mL olacak şekilde 50 mL'lik erlenlerde başlangıç RMB derişimi 50 mg/L, biyosorbent miktarı 0,8 g/L, 25°C'de 125 rpm çalkalama hızında 3 saat olarak ayarlanmıştır. Elde edilen veriler Şekil 5'te gösterilmiştir. pH 3,0'da maksimum biyosorpsiyon kapasitesi (q_e) 83,69 mg/g olarak bulunurken, % giderim (%G) ise %69,33 olarak bulunmuştur. pH değerinin artmasıyla q_e değeri pH 6.0 için 10,38 mg/g'a %G ise %11,37'ye kadar düşmüştür. Düşük pH'da pozitif yüklü biyosorbent ile negatif yüklü RMB boyasının etkileşimleri daha kuvvetli olacağı için biyosorpsiyon kapasitesi ve giderim düşük pH'larda daha fazladır. Reaktif türü boya

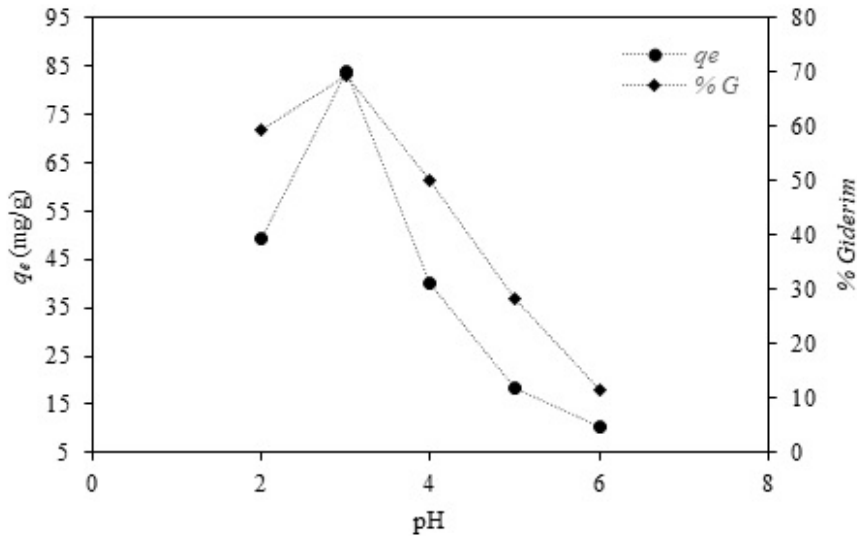
biyosorpsiyonu ile ilgili yapılan diğer literatür çalışmalarında da düşük pH'larda biyosorbentın daha etkili olduğu rapor edilmiştir [38, 39]. pH değerinin düşmesiyle fungal biyokütlenin hücre duvarında bulunan fonksiyonel gruplar protonlanarak net pozitif yük sayısı artmaktadır. Ayrıca reaktif boyalar düşük pH değerlerinde anyonik formda bulunmaktadır. Bu da biyokütlenin düşük pH değerlerinde reaktif boyaları biyosorplama kapasitesinin yüksek pH değerlerine göre daha fazla olduğunu açıklamaktadır [40-42].

3.2. Biyosorbent Miktarının Biyosorpsiyon Üzerine Etkisi (Effect of Biosorbent Amount on Biosorption)

Biyosorbent miktarının biyosorpsiyon üzerine etkisinin incelenmesi için, 0,2, 0,4, 0,8 ve 1 g/L *L. salmonicolor* biyokütlesi kullanılmıştır. Biyosorpsiyon koşulları 50 mg/L RMB derişimi ve 25 mL toplam çözelti hacmi olacak şekilde ayarlanmıştır. Biyosorpsiyon işlemi sıcaklık kontrollü



Şekil 4. *L. salmonicolor* biyosorbentinin pH_{pzc} değerinin belirlenmesi (Determination of pH_{pzc} value of *L. salmonicolor* biosorbent)



Şekil 5. pH'nin biyosorpsiyon kapasitesi (q_e) ve % giderim (%G) üzerine etkisi (Effect of pH on biosorption capacity (q_e) and % removal (%G))

inkübatör içerisinde 125 rpm çalkalama hızında 3 saatte gerçekleştirilmiştir. Elde edilen veriler Şekil 6'da gösterilmiştir. Buna göre, biyosorbent miktarı 0,2 g/L olduğunda % giderim değeri %32,56 bulunurken, biyosorbent miktarının 1 g/L'ye artmasıyla % giderim değerinde %86,32'ye artış gözlenmiş, biyosorpsiyon kapasitesinde ise 109,24 mg/g'dan 74,21 mg/g'a düşüş gözlenmiştir. Biyosorbent miktarının artmasıyla biyosorpsiyon kapasitesinin düşmesinin nedeni, biyosorbent yüzeyinde yer alan aktif bölgelerin yeteri kadar doygunluğa ulaşamamasıdır. Bunun yanı sıra, biyosorbent miktarının artmasıyla boya giderim yüzdesinin doğru orantılı olarak artması ise biyosorbent yüzeyinde yer alan aktif bölgelerin sayıca artması dolayısıyla daha fazla boyanın sorbent tarafından tutulması şeklinde açıklanabilir [43]. Elde edilen verilere göre daha sonraki tüm biyosorpsiyon çalışmaları % giderim ve q_e değerinin kesiştiği nokta olan 0,8 g/L biyosorbent miktarı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.3. Başlangıç RMB Derişiminin Biyosorpsiyon Üzerine Etkisi (Effect of Initial RMB Concentration on Biosorption)

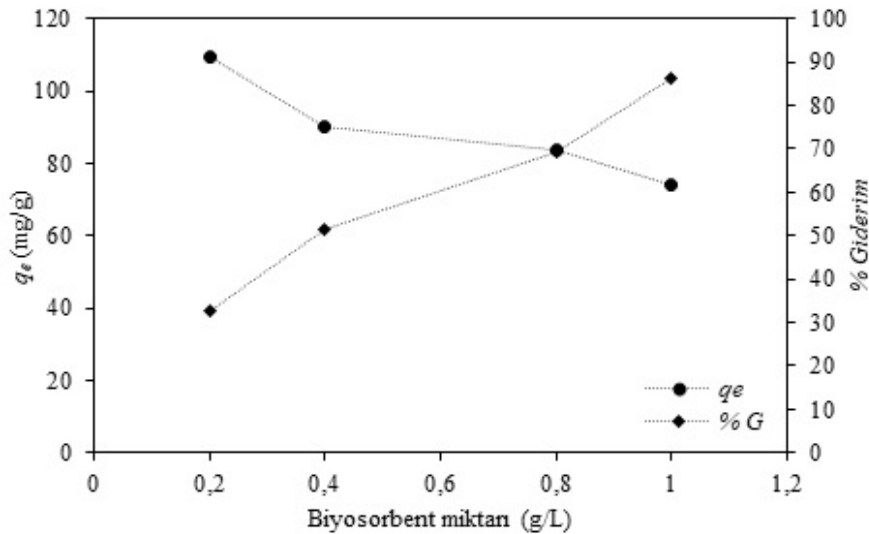
Biyosorpsiyon üzerine başlangıç RMB derişiminin etkisi 1-100 mg/L boya derişim aralığında ve 15, 25 ve 35°C inkübasyon sıcaklık değerlerinde gerçekleştirilmiştir. Biyosorpsiyon koşulları biyosorbent miktarı 0,8 g/L, toplam RMB hacmi 25 mL, çalkalama hızı 125 rpm, temas süresi 3 saat olacak şekilde ayarlanmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 7'de gösterilmiştir. Buna göre, 15°C sıcaklıkta 1 mg/L başlangıç RMB derişimi için q_e değeri 7,32 mg/g, %G %91,24 bulunurken, aynı sıcaklıkta 100 mg/L başlangıç RMB derişimi için bu değerler sırasıyla 83,37 mg/g ve %41,24 olarak bulunmuştur. Sıcaklığın artırılmasıyla q_e ve %G değerlerinde de artış gözlenmiştir. Buna göre 25°C'de 1 mg/L başlangıç RMB derişimi için q_e değeri 10,70 mg/g, %G değeri %97,33'ken 35°C'de bu değerler sırasıyla 24,36 mg/g ve %99,82'ye çıkmıştır. Başlangıç RMB derişiminin artmasıyla q_e değerinde her üç sıcaklık değerinde artış

gözlenirken, giderim yüzdesinde düşüş gözlenmektedir (Şekil 7). Bunun sebebi, RMB derişiminin artmasıyla biyosorbent yüzeyindeki aktif bağlanma bölgelerinin daha düşük RMB derişimlerinde doygunluğa ulaşmasıdır. Biyosorbentin biyosorplama kapasitesi yüksek boya derişimlerinde temas olasılığının artmasından dolayı artış göstermektedir. Boya giderimi ise düşük boya derişimlerinde daha fazla yüksek boya derişimlerine çıkıldıkça düşmektedir [11, 44].

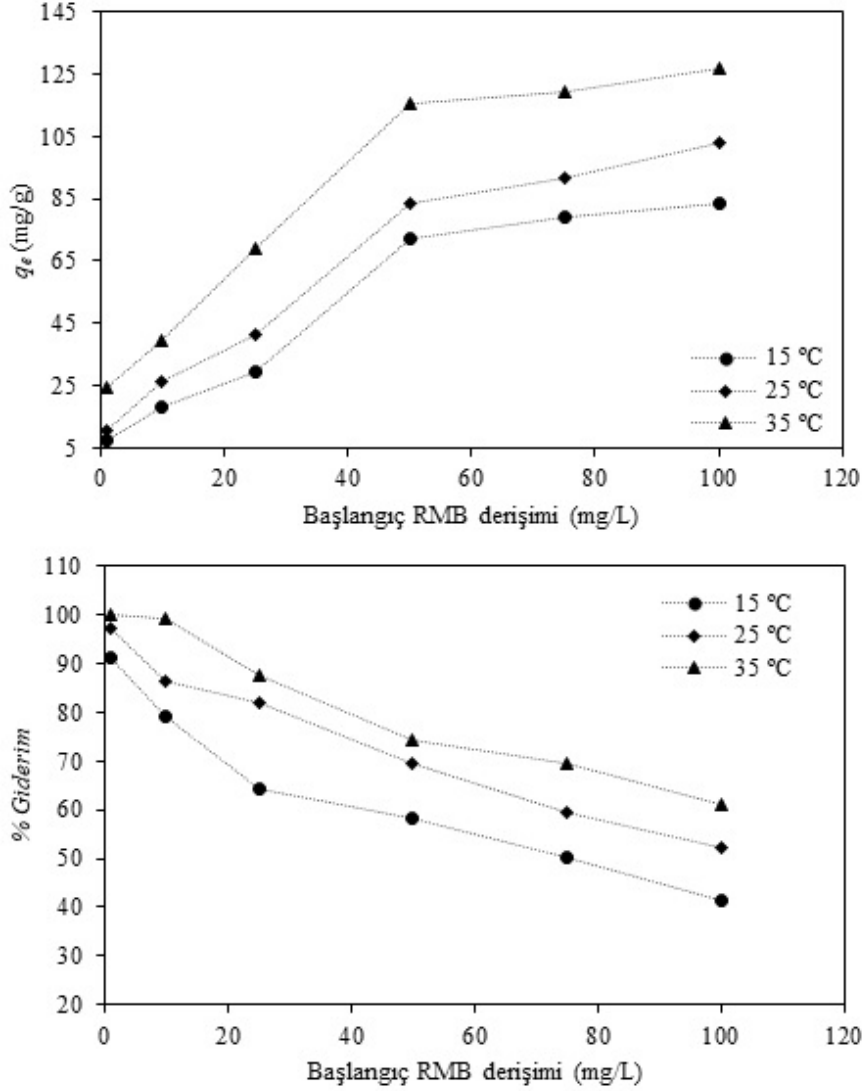
3.4. Temas Süresi ve Sıcaklığın Biyosorpsiyon Üzerine Etkisi (Effect of Contact Time and Temperature on Biosorption)

Biyosorpsiyonda temas süresi önemli parametrelerden biridir. Bu nedenle 15-35°C aralığında 50 mg/L başlangıç RMB derişimi için 1-180 dakika boyunca q_e ve %G değerleri hesaplanmıştır. Çalışma koşulları biyosorbent miktarı 0,8 g/L, toplam RMB hacmi 25 mL, çalkalama hızı 125 rpm olacak şekilde ayarlanmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 8'de gösterilmiştir. Buna göre, ilk dakikalarda q_e ve %G değerleri hızla artış göstermektedir. q_e değeri biyosorpsiyon sonunda 15°C'de 72,10 mg/L, 25°C'de 83,69 mg/L, 35°C'de 115,70 mg/L olarak hesaplanmıştır. %G değeri ise 15°C'de %58,33, 25°C'de %69,33, 35°C'de ise %74,41 olarak hesaplanmıştır (Şekil 8). Sıcaklık artışıyla biyosorpsiyon kapasitesinin artması biyosorpsiyon işleminin endotermik karakterde olduğunun bir ispatıdır. Ayrıca sıcaklığın artmasıyla biyosorbent üzerindeki bağlanma bölgelerinin aktif hale gelmesi de biyosorpsiyon kapasitesini arttırmaktadır [45]. Biyosorpsiyonun ilk 30 dakika hızlı daha sonra doygunluğa ulaştığı için daha yavaş ilerlediği ve dengeye ulaştığı gözlenmiştir.

Deneysel verilerden elde edilen uygun koşullar altında, 50 mg/L başlangıç RMB derişimi için 1-180 dakika boyunca q_e ve %G değerleri Şekil 9'da verilmiştir. Biyosorpsiyon koşulları pH 3,0, 25 mL toplam RMB hacmi, 0,8 g/L biyokütle miktarı şeklinde ayarlanmıştır. Sıcaklık 35°C, çalkalama hızı 125 rpm olacak şekilde ayarlanmıştır.



Şekil 6. Biyosorbent miktarının biyosorpsiyon kapasitesi (q_e) ve % giderim (%G) üzerine etkisi (Effect of biosorbent amount on biosorption capacity (q_e) and % removal (%G))

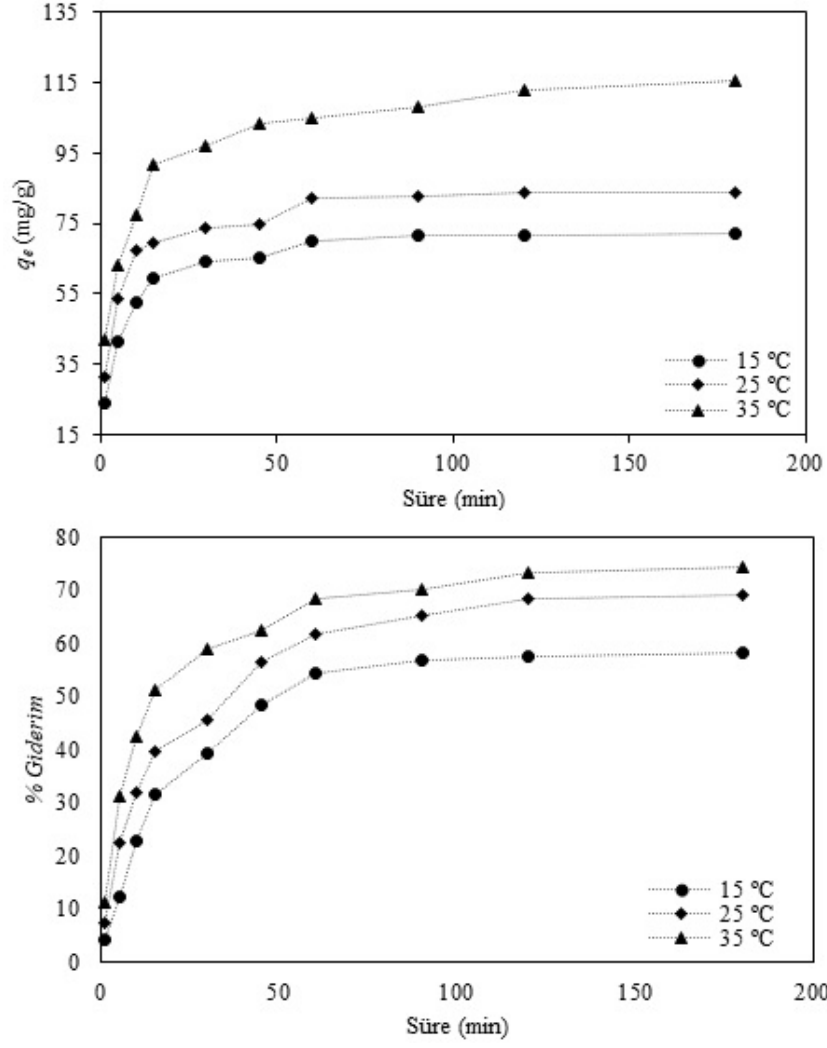


Şekil 7. Başlangıç RMB derişiminin biyosorpsiyon kapasitesi (q_e) ve % giderim (%G) üzerine etkisi
(Effect of initial RMB concentration on biosorption capacity (q_e) and % removal (%G))

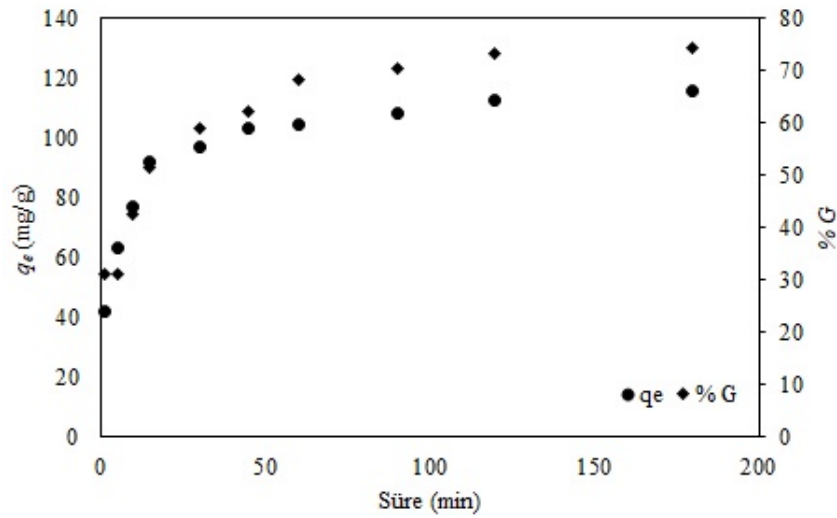
3.5. Desorpsiyon ve Tekrar Kullanım (Desorption and Reuse)

Biyosorpsiyon uygulamalarında biyosorbentın rejener edilebilmesi ve tekrar kullanılabilmesi oldukça önemlidir. Biyokütle üretiminin ve temininin yüksek maliyetli olmasından dolayı, biyosorbent olarak kullanılan biyokütlenin rejenerasyonu ve tekrar kullanımı oldukça önemlidir. Atık sulardan ağır metal ve boya gideriminde aynı biyosorbentın defalarca kullanılabilmesi, biyosorpsiyon işleminin bir diğer önemli avantajıdır. Etkili bir desorpsiyon işleminin gerçekleşebilmesi için seçilen desorpsiyon ajanı, kullanılan biyosorbentın özelliğine ve biyosorpsiyon mekanizmasına bağlıdır. Ayrıca seçilen desorpsiyon ajanının biyokütleyle zarar vermemesi, etkili olması, ucuz ve çevre dostu olması da oldukça önemlidir. Desorpsiyon ajanı olarak genellikle HCl, HNO₃, H₂SO₄ gibi seyreltik mineral asitler, sitrik asit, asetik asit, laktik asit gibi organik asitler ya da EDTA, tiosülfat gibi kompleksleştirici ajanlar kullanılmaktadır. Bu tür kimyasal ajanlar hem biyokütleyle

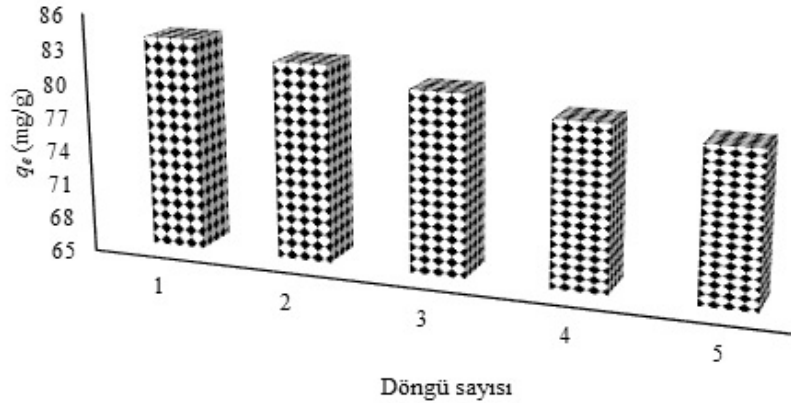
zarar vermemekte, hem de adsorbantın biyokütleden kolayca ayrılmasına olanak vermektedir [46]. Yapılan literatür çalışmalarında desorpsiyon ajanı olarak mineral asitlerin daha etkili olduğu rapor edilmiştir [47]. Bu nedenle *L. salmonicolor*'dan elde edilen biyokütle biyosorpsiyon sonrası 0,1 N HNO₃ ve 0,1 N HCl ile desorbe edilmiştir. 0,1 N HCl için desorpsiyon verimi %72,38 bulunurken, 0,1 N HNO₃ için desorpsiyon verimi %94,46 bulunmuştur. Biyosorbentın tekrar kullanımının araştırılması için biyosorpsiyon-desorpsiyon işlemi 5 defa arka arkaya uygulanmıştır. İlk döngüde biyosorbentın maksimum biyosorpsiyon kapasitesi 83,70 mg/g, son döngüde ise 78,38 mg/g olarak hesaplanmıştır (Şekil 10). Elde edilen verilere göre 5 döngülü biyosorpsiyon-desorpsiyon işlemi sonrası biyosorbentın biyosorplama kapasitesinde %6,34 oranında düşüş gözlenmiştir. Buna göre, *L. salmonicolor* biyokütlesinin RMB biyosorpsiyonunda etkili kullanılabileceği ve tekrar kullanımının mümkün olabileceği belirlenmiştir.



Şekil 8. Temas süresi ve sıcaklığın biyosorpsiyon kapasitesi (q_e) ve % giderim (%G) üzerine etkisi (Effect of contact time and temperature on biosorption capacity (q_e) and % removal (%G))



Şekil 9. Belirlenen koşullarda biyokütlenin biyosorpsiyon kapasitesi (q_e) ve % giderim (%G) değerleri (biosorption capacity (q_e) and % removal (%G) values of biomass on optimum conditions)



Şekil 10. *L. salmonicolor* biyosorbentinin tekrar kullanımı (Reuse of *L. salmonicolor* biosorbent)

3.6. İzoterm Modelleri (Isotherm Models)

L. salmonicolor'dan elde edilen biyokütle ile RMB iyonları arasında gerçekleşen etkileşimin mekanizmasının aydınlatılabilmesi amacıyla deneysel sonuçlar ile Langmuir, Freundlich, D-R ve Temkin izoterm modelleri arasındaki uyum incelenmiştir. Tek tabakalı izoterm modeli olan Langmuir modeli, uniform ve sınırlı biyosorpsiyon alanına sahiptir. Biyosorbentün ulaşabileceği en yüksek biyosorpsiyon kapasitesinin tahmin edilmesini sağlamaktadır [24]. Freundlich modeli, sorpsiyonun gerçekleştiği yüzeyin heterojen olduğunu ve bağlanma bölgelerinin farklı sorpsiyon enerjilerine sahip olduğunu göstermektedir [25]. Freundlich modeli, biyosorplanan madde derişimi arttıkça biyosorbent yüzeyine tutunan madde derişiminin de arttığını varsayar. Freundlich parametrelerinden birisi olan $1/n$ değeri sıfıra ne kadar yakınsa, biyosorbent yüzeyinin heterojenitesi de o kadar fazladır. Temkin izoterm modeli, biyosorbent ile biyosorbe olan maddelerin arasında gerçekleşen etkileşimler göz önüne alınarak geliştirilmiştir [26]. Çözeltide yer alan tüm moleküllerin biyosorpsiyon entalpileri bu izoterm modelinde oldukça önemlidir. Bu modelde biyosorpsiyon ısındaki düşüş doğrusal bir düzende meydana geldiği için bağlanma enerjisi de homojendir [48, 49]. Dubinin-Radushkevich izoterm modeli heterojen yüzeylerde gerçekleşen potansiyel değişimlerini verir. Biyosorbentlerin gözenekli yapıları da hesaba katılarak geliştirilmiştir [50]. Sıcaklığa bağlı olan bu modelde biyosorpsiyona ait serbest enerji değerleri (E_{fe}) hesaplanarak, biyosorpsiyonun doğası aydınlatılır. E_{fe} değerinin 8 kJ/mol'den küçük olması biyosorpsiyonun fiziksel, 8 kJ/mol ile 16 kJ/mol arasında yer alması biyosorpsiyonun kimyasal olduğunu gösterir [51]. D-R izoterm modeli, homojen bir yüzey ya da sabit sorpsiyon potansiyeli dikkate alınmadığı için Langmuir izoterm modelinden daha üstündür [52]. İzoterm modellerine ait parametreler ve R^2 değerleri Tablo 1'de verilmiştir. Deneysel q_e değerlerinin, izoterm modellerinden hesaplanan teorik q_e değerleriyle uyumu Şekil 11'de gösterilmiştir. Elde edilen

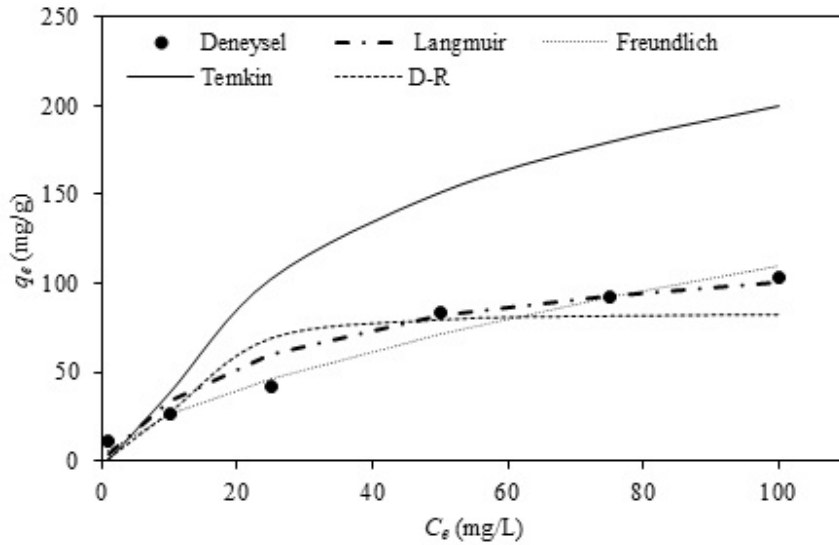
verilere göre, Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri için elde edilen yüksek korelasyon katsayısı (R^2) değerlerinin birbirine yakın olduğu gözlenmiştir. İzoterm modellerinde yüksek R^2 değerleri, biyosorpsiyonun o izotermeye daha uygun olduğunun bir göstergesi olarak kabul edilmektedir [53, 54]. Langmuir izoterm modeli yardımıyla hesaplanan Q değerleri, deneysel olarak elde edilen q_e değerleriyle karşılaştırılmıştır. Her üç sıcaklık için hesaplanan Q değerleri, deneysel q_e değerlerine yakın çıkmıştır (Tablo 1). Ayrıca Freundlich izoterm modelinde hesaplanan $1/n$ değerleri sıfıra oldukça yakındır, bu da yüzeyin heterojenitesinin oldukça yüksek olduğunu göstermektedir. D-R izoterm modelinin R^2 değerleri diğer izoterm modellerine göre daha düşük olmasına rağmen, E_{fe} değerleri ($E_{fe} < 8$ kJ/mol) biyosorpsiyon mekanizmasının fiziksel olduğunu göstermektedir. Elde edilen veriler kıyaslandığında biyosorpsiyonun fiziksel olduğunu ve biyosorpsiyon mekanizmasının heterojen yüzeylerde gerçekleştiğini göstermektedir.

3.7. Biyosorpsiyon Kinetiği (Biosorption Kinetics)

Biyosorpsiyon kinetiği, biyosorpsiyon mekanizmasının hızına etkileyen biyosorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemlidir [55]. Bu nedenle üç farklı kinetik modelden yararlanılmıştır (Tablo 2). Elde edilen verilere göre yalancı-birinci derece izoterm modelinde R^2 değerleri yüksek olmasına rağmen deneysel ve teorik q_e değerleri birbirinden farklıdır. Yalancı-ikinci derece izoterm modelinde elde edilen q_e değerleri deneysel olarak elde edilen q_e değerlerine uyum göstermektedir. Ayrıca yine yalancı-ikinci derece kinetik modelin R^2 değerleri her üç sıcaklık için de oldukça yüksektir (0,999). Partikül içi difüzyon modelinde, biyosorpsiyon olayının parçacık içine difüzyonu ya da film difüzyonu ile kontrol edildiğinin bir göstergesidir. Hız kontrol basamağının partikül içi difüzyon olup olmadığı çizilen doğrunun orijinden geçip geçmemesine göre belirlenir. Eğer doğru orijinden geçiyorsa hız kontrol basamağı partikül içi difüzyondur. Fakat doğru orijinden

Tablo 1. Biyosorpsiyon izoterm modelleri (Isotherm models of biosorption)

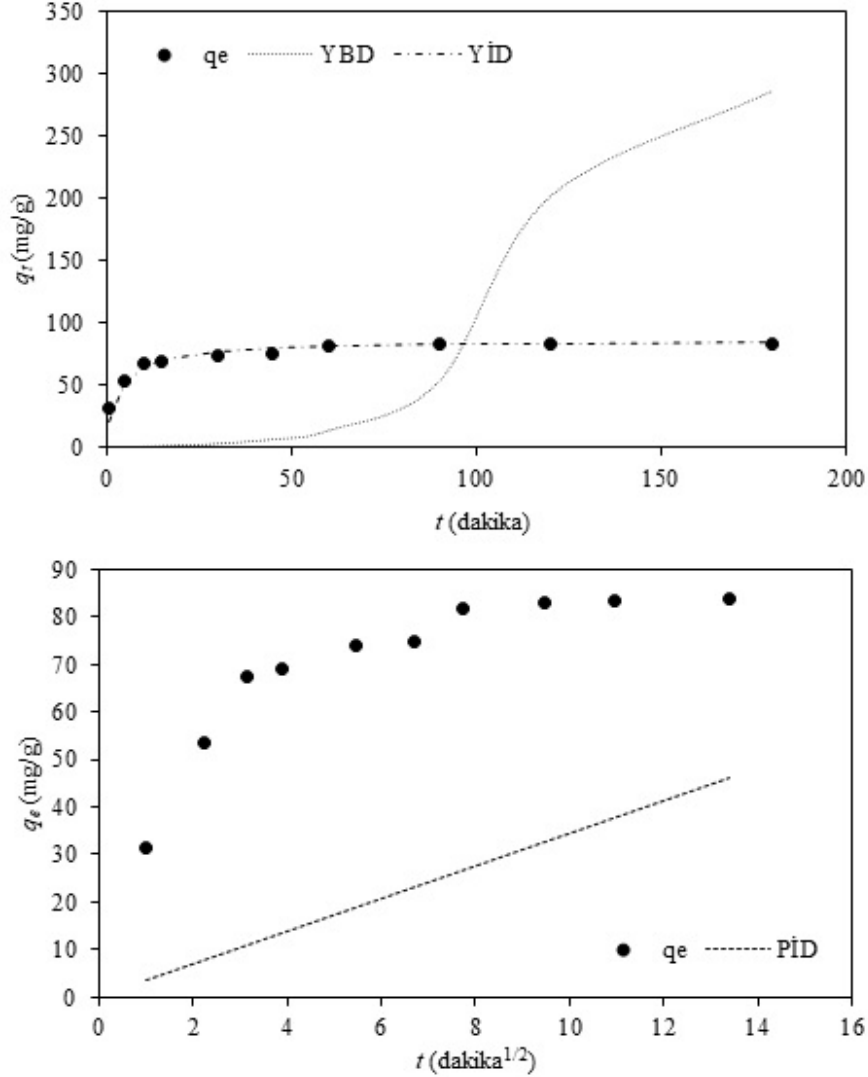
	Sıcaklık (K)		
	288	298	308
q_e deneysel (100 mg/L için)	83,367	102,951	126,567
Langmuir İzoterm Modeli			
$K_L \times 10^2$ (L/mg)	5,896	3,545	5,292
Q (mg/g)	96,154	128,205	149,254
R^2	0,978	0,933	0,951
Freundlich İzoterm Modeli			
K_F (L/mg)	3,387	6,118	12,280
N	1,384	1,593	1,886
R^2	0,948	0,971	0,956
Temkin İzoterm Modeli			
b_T	75,982	70,286	63,516
A_T (L/mg)	0,188	0,171	0,134
R^2	0,927	0,955	0,962
Dubinin-Radushkevich (D-R) İzoterm Modeli			
Q_{D-R} (mg/g)	68,101	83,146	113,284
β (mol ² /J ²)	3×10^{-5}	2×10^{-5}	$2,1 \times 10^{-5}$
E_{fe} (kJ/mol)	0,129	0,158	0,154
R^2	0,753	0,777	0,878

**Şekil 11.** İzoterm modellerinin deneysel veriler ile uyumu
(Fitting of isotherm models with the experimental data) (Derişim: 100 mg/L, T: 25°C)**Tablo 2.** Biyosorpsiyon kinetik modelleri (Kinetic models of biosorption)

T (K)	q_e deneysel	YBD			YİD			PID	
		$k_1 \times 10^2$ (1/min)	q_e (mg/g)	R^2	$k_2 \times 10^2$ (g/mg)/min)	q_e (mg/g)	R^2	k_{id}	R^2
288	72,093	4,422	37,627	0,970	0,362	73,530	0,999	3,315	0,714
298	83,688	4,421	37,454	0,990	0,356	85,470	0,999	3,434	0,687
308	115,698	4,652	97,814	0,840	0,168	117,647	0,999	5,253	0,785

geçmiyorsa, bu durumda hız kontrol basamağında partikül içi difüzyonun yanı sıra diğer kinetik modellerin de etkili olduğu söylenebilir [56, 57]. *L. salmonicolor*'dan elde edilen biyokütle ile RMB iyonlarının biyosorpsiyon kinetiği yalancı-ikinci derece kinetik modele uyum göstermektedir. Deneysel q_e değerlerinin, kinetik modellerden elde edilen q_e

değerleri ile uyumu Şekil 12'de gösterilmiştir. Yapılan literatür çalışmalarına bakıldığında *L. salmonicolor* biyokütlesinin boya gideriminde biyosorbent olarak kullanıldığı çok az çalışma mevcuttur. Bu nedenle mevcut çalışmadan elde edilen verilerin kıyaslanabilmesi için, *L. salmonicolor*'un biyosorbent olarak kullanıldığı farklı tekstil



Şekil 12. Kinetik modellerin deneysel veriler ile uyumu
(Fitting of kinetic models with the experimental data) (Derişim: 25 mg/L, T: 25°C)

boyasının giderimi ve farklı biyosorbentler kullanılarak farklı reaktif grubu tekstil boyalarının giderimine ait izoterm ve kinetik modeller Tablo 3'te gösterilmiştir. Elde edilen verilere göre *L. salmonicolor* biyosorbenti tekstil atık sularından boyarmadde gideriminde oldukça etkili bir biyosorbenttir.

3.8. Biyosorpsiyon Termodinamiği (Biosorption Thermodynamics)

Termodinamik parametreler, biyosorpsiyon işleminin tipi ve mekanizması hakkında çok fazla bilgi sağladığı için biyosorpsiyonun doğasını aydınlatmada oldukça önemlidir. Gibbs serbest enerji değerinin ($\Delta G^\circ < 0$) sıfırdan küçük olması biyosorpsiyon işleminin uygulanabilirliğinin kendiliğinden (spontane) gerçekleştiğini göstermektedir. Entalpi değişiminin (ΔH°) pozitif değerde olması biyosorpsiyonun endotermik bir proses olduğunu

gösterirken, entropi değişiminin (ΔS°) pozitif değerde olması ise katı/çözelti (biyosorbent yüzeyi/boya çözelti ortamı) ara yüzeyinde rastgeleliğin arttığını göstermektedir [62]. Katı fazda gerçekleşen sorpsiyon entalpisinin endotermik olması durumu, adsorbe olan iyonların hidrasyon tabakalarının bir kısmını kaybetmiş olması şeklinde yorumlanabilir. Bu dehidrasyon işlemi, yüzeye bağlı iyonların ekzotermikliğini aşan enerjiyi tüketir. ΔS° değerinin pozitif olması yani entropinin artması, boyanın sorpsiyonu gerçekleşirken bir boya molekülünün birden fazla su molekülüyle yer değiştirmesinin bir sonucu olarak açıklanabilir [63]. *L. salmonicolor* biyosorbentinin RMB biyosorpsiyonu için hesaplanan termodinamik parametreler Tablo 4'te gösterilmiştir. Elde edilen verilere göre, ΔG° değerlerinin negatif olması biyosorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşen bir proses olduğunu kanıtlar. Pozitif değerdeki ΔH° ve ΔS° değerleri ise biyosorpsiyonun endotermik ve rastgele olduğunu bir ispatıdır.

Tablo 3. Farklı biyosorbentler için izoterm ve kinetik modeller (Isotherm and kinetic models for different biosorbents)

Biyosorbent	Boya	q_e (mg/g)	%G	İzoterm modeli	Kinetik model	Kaynak
Manyetik özellik kazandırılmış <i>Lactarius salmonicolor</i>	Reaktif Yellow 2	115,23	-	Langmuir	YİD	[21]
Çam kozalağı	Reaktif Blue 203	-	98,48	D-R, Temkin	YBD	[5]
Arpa posası	Reaktif Blue BF-5G	42,58	-	Langmuir	YİD	[58]
<i>Pistia stratiotes</i>	Reaktif Blue BF-5G	4,35	96,15	Langmuir	YİD	[59]
<i>Lactarius salmonicolor</i>	Reaktif Yellow 2	109,69	-	Langmuir	YİD	[60]
<i>Trichoderma harzianum</i>	Reaktif Black B	-	97,47	Freundlich	-	[61]
<i>Lactarius salmonicolor</i>	Remazol Marine Blue	126,57	99,82	Freundlich	YİD	Mevcut çalışma

Tablo 4. Termodinamik parametreler (Thermodynamic parameters)

	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol K)	
	26,501	94,763	
T (K)	288	298	308
ΔG° (kJ/mol)	-0,791	-1,738	-2,686

4. SİMGELER (SYMBOLS)

%G	: % Giderim
ΔG°	: Gibbs serbest enerji değişimi
ΔH°	: Entalpi değişimi
ΔS°	: Entropi değişimi
A_T	: Temkin denge sabiti
B	: Temkin sabiti
C_0	: Başlangıç halindeki RMB derişimi
C_e	: Denge halindeki RMB derişimi
D-R	: Dubinin-Radushkevich izotermi
E_{fe}	: Biyosorpsiyon enerjisi
k_1	: Yalancı-birinci derece denge hız sabiti
k_2	: Yalancı-ikinci derece denge hız sabiti
K_F	: Freundlich biyosorpsiyon kapasitesi
k_{id}	: Partikül içi difüzyon hız sabiti
K_L	: Langmuir sabiti
m	: Biyosorbent miktarı
n	: Freundlich sabiti
Q_{D-R}	: Dubinin-Radushkevich biyosorpsiyon kapasitesi
q_e	: Biyosorpsiyon kapasitesi
Q_L	: Langmuir biyosorpsiyon kapasitesi
PİD	: Partikül içi difüzyon
R	: Evrensel gaz sabiti
RMB	: Remazol Marine Blue
YBD	: Yalancı-birinci derece
YİD	: Yalancı-ikinci derece
B	: Dubinin-Radushkevich sabiti
E	: Polanyi potansiyeli

5. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Pek çok farklı kullanım alanı bulan sentetik boyaların toksik ve kanserojenik etkilerinden dolayı karışıkları atık sulardan giderimi oldukça önemlidir. Biyosorpsiyon yöntemi

geleneksel yöntemlere alternatif olarak atık su arıtımında kullanılan bir yöntemdir. Bu çalışmada biyosorbent olarak Ege ve Akdeniz Bölgelerinde yetişen, halk arasında Çintar olarak bilinen ve yenilenebilir bir mantar türü olan *L. salmonicolor*'den elde edilen biyokütlenin RMB tekstil boyasının sulu çözeltilerden gideriminde biyosorbent olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. FTIR ve SEM ile karakterize edilen *L. salmonicolor* biyokütlesinden elde edilen biyosorbent ile sulu çözeltilerden RMB tekstil boyasının biyosorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Çözelti ortamının pH değeri belirlenerek RMB tekstil boyasının biyosorpsiyon işlemi için pH: 3,0 seçilmiştir. 0,8 g/L biyosorbent miktarının kullanıldığı biyosorpsiyon çalışmalarında 35°C, 100 mg/L başlangıç RMB derişimi için 3 saat sonunda maksimum q_e ve %G değerleri sırasıyla 126,57 mg/g ve %61,24 olarak bulunmuştur. Biyosorpsiyon işleminin Freundlich izoterm modeline daha uygun olduğu ve yalancı-ikinci derece kinetik modele uygun olduğu rapor edilmiştir. Üç farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen biyosorpsiyon deneylerinden elde edilen verilere göre, sıcaklığın artmasıyla % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesinde artış gözlenmektedir. Deneysel verilerden hesaplanan termodinamik parametrelere göre, kendiliğinden gerçekleşen biyosorpsiyon işlemi endotermik karakterdedir. Yapılan bu çalışma ile tekstil atık sularından boya gideriminde *L. salmonicolor* biyokütlesinin oldukça etkin ve tekrar kullanıma uygun bir biyosorbent olduğu belirlenmiştir.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Prof. Dr. Nurdan Pazarlıoğlu ve Öğr. Gör. Dr. Emre Erden Kopar'a yardımları için teşekkür ederim.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- Georgin J., Franco D., Drumm F.C., Grassi P., Netto M.S., Allasia D., Dotto G.L., Powdered biosorbent from the mandacaru cactus (*Cereus jamacaru*) for discontinuous and continuous removal of Basic Fuchsin from aqueous solutions, Powder Technology, 364, 584-592, 2020.

2. Göçenoğlu Sarıkaya A., Adsorptive removal of textile dye Direct Blue 9 from aqueous solution by nano-sized polymers: Kinetic and thermodynamic studies, *Polish Journal of Environmental Studies*, 29 (4), 1-9, 2020.
3. Köktürk M., Altındağ F., Ozhan G., Çalimli M.H., Nas M.S., Textile dyes Maxilon blue 5G and reactive blue 203 induce acute toxicity and DNA damage during embryonic development of *Danio rerio*, *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology*, 242, 108947, 2021.
4. Göçenoğlu Sarıkaya A., Erden E., Direct Blue 2 tekstil boyar maddesinin *Agaricus campestris* biyokütlesi tarafından biyosorpsiyonu: Kinetik, İzotermal ve Termodinamik çalışmalar, *Erzincan University Journal of Science and Technology*, 13 (1), 258-273, 2020.
5. Bagheri M., Nasiri M., Bahrami B., Reactive Blue 203 dye removal using biosorbent: A study of isotherms, kinetics, and thermodynamics, *Avicenna Journal of Environmental Health Engineering*, 5 (2), 91-99, 2018.
6. Bagheri M., Najafabadi N.R., Borna E., Removal of reactive blue 203 dye photocatalytic using ZnO nanoparticles stabilized on functionalized MWCNTs, *Journal of King Saud University-Science*, 32 (1), 799-804, 2020.
7. Göçenoğlu Sarıkaya A., Kinetic and thermodynamic studies of the biosorption of Cr (VI) in aqueous solutions by *Agaricus campestris*, *Environmental Technology*, 42 (1), 72-80, 2021.
8. Puchana-Rosero A.J., Lima E.C., Ortiz-Monsalve S., Mella B., da Costa D., Poll E., Gutierrez M., Fungal biomass as biosorbent for the removal of acid Blue 161 dye in aqueous solution, *Environmental Science and Pollution Research*, 24, 4200-4209, 2017.
9. Deniz F., *Zostera marina* L. ile sucul ortamdan model bir sentetik azo boyanın biyolojik giderimi: Biyosorpsiyon sistem modelleme çalışmaları, *Eskişehir Technical University Journal of Science and Technology C- Life Science and Biotechnology*, 9 (1), 1-12, 2020.
10. Kopaç T., Sulu E., Comparison of the adsorption behavior of Basic Red 46 textile dye on various activated carbons obtained from Zonguldak coal, *Journal of Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 34 (3), 1227-1240, 2019.
11. Erdem F., Tosun A., Ergun M., Biosorption of Remazol Yellow (RR) by *Saccharomyces cerevisiae* in a batch system, *Journal of Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 31 (4), 971-978, 2016.
12. Erdoğan A.O., Kılıç Apar D., Biosorption of reactive dye Remazol Ultra Red RGB by metabolically active kefir biomass, *Journal of Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 36 (2), 1055-1073, 2021.
13. Bayazit G., Gül Ü.D., Ünal D., Biosorption of Acid Red P-2BX by lichens as low-cost biosorbents, *International Journal of Environmental Studies*, 76 (4), 608-615, 2019.
14. Li H.-h., Wang Y.-t., Wang Y., Wang H.-x., Sun K.-k., Lu Z.-m., Bacterial degradation of anthraquinone dyes, *Journal of Zhejiang University-SCIENCE B*, 20 (6), 528-540, 2019.
15. Almeida E.J.R., Corso C.R., Decolorization and removal of toxicity of textile azo dyes using fungal biomass pelletized, *International Journal of Environmental Science and Technology*, 16 (3), 1319-1328, 2019.
16. Lucas D., Castellet-Rovira F., Villagrasa M., Badia-Fabregat M., Barcelo D., Vicent T., Caminal G., Sarra M., Rodriguez-Mozaz S., The role of sorption process in the removal of pharmaceuticals by fungal treatment of wastewater, *Science of The Total Environment*, 610-611, 1147-1153, 2018.
17. Behloul M., Lounici H., Abdi N., Drouiche N., Mameri N., Adsorption study of metribuzin pesticide on fungus *Pleurotus mutilus*, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 119, 687-695, 2017.
18. Lucas D., Badia-Fabregat M., Vicent T., Caminal G., Rodriguez-Mozaz S., Balcazar J.L., Barcelo D., Fungal treatment for the removal of antibiotics and antibiotic resistance genes in veterinary hospital wastewater, *Chemosphere*, 152, 301-308, 2016.
19. Grelska A., Noszczyńska M., White rot fungi can be a promising tool for removal of bisphenol A, bisphenol S, and nonylphenol from wastewater, *Environmental Science and Pollution Research*, 7, 39958-39976, 2020.
20. Bilgin Sökmen B., Yılmazoğlu B., Tirozinaz enziminin Giresun yöresinde yetişen yenilebilir Kanlıca Mantarından (*Lactarius salmonicolor*) saflaştırılması ve karakterizasyonu, *Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi*, 8 (2), 10-23, 2018.
21. Karagöz R., Tunali Akar S., Turkyılmaz S., Celik S., Akar T., Process design and potential use of a regenerable biomass adsorbent for effective decolorization process, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 93, 554-565, 2018.
22. Akar T., Celik S., Gorgulu Ari A., Tunali Akar S., Nickel removal characteristics of an immobilized macro fungus: equilibrium, kinetic and mechanism analysis of the biosorption, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 88 (4), 680-689, 2013.
23. Bozbeğolu P., Duran C., Baltacı C., Gundogdu A., Adsorption of Methylene Blue from aqueous solution with sulfuric acid activated corn cobs: Equilibrium, kinetics, and thermodynamics assessment, *Hittite Journal of Science and Engineering*, 7(3), 239-256, 2020.
24. Langmuir I., The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *Journal of American Chemical Society*, 40, 1361-1403, 1918.
25. Freundlich H., Over the adsorption in solution, *The Journal of Physical Chemistry*, 57, 385, 1906.
26. Temkin M.I., Adsorption equilibrium and the kinetics of processes on nonhomogeneous surfaces and in the interaction between adsorbed molecules, *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, 15, 296-332, 1941.
27. Dubinin M.M., Radushkevich L.V., The equation of the characteristic curve of activated charcoal, *Proceeding of the Academy of Sciences, Physical Chemistry Section*, 55, 331, 1947.

28. Lagergren S., Zur theorie der Sogenannten Adsorption Gelöster Stoffe, Kungliga svenska vetenskapsakademiens, Handlingar, 24 (4), 1-39, 1898.
29. Ho Y.S., McKay G., Sorption of dye from aqueous solution by peat, Chemical Engineering Journal, 70, 115-124, 1998.
30. Mahmoud M.E., Nabil G.M., El-Mallah N.M., Bassiouny H.I., Kumar S., Abdel-Fattah T.M., 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, 2016.
31. Akar T., Divriklioğlu M., Biosorption applications of modified fungal biomass for decolorization of Reactive Red 2 contaminated solutions: Batch and dynamic flow mode studies, Bioresource Technology, 101, 7271-7277, 2010.
32. Bayramoğlu G., Arica M.Y., 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, 2007.
33. Nouri H., Azin E., Kamyabi A., Moghimi H., Biosorption performance and cell surface properties of a fungal-based sorbent in azo dye removal coupled with textile wastewater, International Journal of Environmental Science and Technology, doi: 10.1007/s13762-020-03011-5, 2020.
34. Godage N.H., Gionfriddo E., Use of natural sorbents as alternative and green extractive materials: a critical review, Analytica Chimica Acta, 1125, 187-200, 2020.
35. Fomina M., Gadd G.M., Biosorption: current perspectives on concept, definition and application, Bioresource Technology, 160, 3-14, 2014.
36. Jiao Y., Han D., Lu Y., Rong Y., Fang L., Liu Y., Han R., Characterization of pine-sawdust pyrolytic char activated by phosphoric acid through microwave irradiation and adsorption property toward CDNB in batch mode, Desalination and Water Treatment, 77, 247-255, 2017.
37. Mondal N.K., Samanta A., Dutta S., Chatteraj S., 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, 2017.
38. Maurya N.S., Mittal A.K., Cornel P., Rother E., Biosorption of dyes using dead macro fungi: Effect of dye structure, ionic strength and pH, Bioresource Technology, 97 (3), 512-521, 2006.
39. Ahmad M.A., Herawan S.G., Yusof A.A., Equilibrium, kinetics, and thermodynamics of Remazol Brilliant Blue R dye adsorption onto activated carbon prepared from Pinang Frond, International Scholarly Research Notices Mechanical Engineering, Article ID 184267, 2014.
40. O'Mahony T., Guibal E., Tobin J.M., Reactive dye biosorption by *Rhizops arrhizus* biomass, Enzyme and Microbial Technology, 31 (4), 456-463, 2002.
41. Celik S., Duman N., Sayin F., Akar S.T., Akar T., Microbial cells immobilized on natural biomatrix as a new potential ecofriendly biosorbent for the biotreatment of reactive dyecontamination, Journal of Water Process Engineering, 39, 101731, 2021.
42. Sintakindi A., Ankamwar B., Fungal biosorption as an alternative for the treatment of dyes in waste waters: a review, Environmental Technology Reviews, 10 (1), 26-43, 2021.
43. Wang X.S., Liu X., Wen L., Zhou Y., Jiang Y., Li Z., Comparison of basic dye Crystal Violet removal from aqueous solution by low-cost biosorbents, Separation Science and Technology, 43, 3712-3731, 2018.
44. Sağiroğlu Cebeci M., Şentürk İ., Tarımsal atık materyal kullanılarak sucul çözüldüden Chrysoidine Y boyasının giderimi, International Journal of Multidisciplinary Studies and Innovative Technologies, 4 (1), 18-28, 2020.
45. Yang J.X., Hong G.B., Adsorption behavior of modified *Glossogyne tenuifolia* leaves as a potential biosorbent for the removal of dyes, Journal of Molecular Liquids, 252, 289-295, 2018.
46. Dhankhar R., Hooda A., Fungal biosorption-an alternative to meet the challenges of heavy metal pollution in aqueous solutions, Environmental Technology, 32 (5), 467-491, 2011.
47. Akthar M.N., Sastry K.S., Mohan P.M., Mechanism of metals on biosorption by fungal biomass, Biomaterials, 9, 21-28, 1996.
48. Okur M., Removal of metal-complex dye from textile wastewaters using eggshell, Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University, 28 (4), 777-785, 2013.
49. Okumuş Z.Ç., Doğan T.H., Biyodizeldeki suyun reçine ile uzaklaştırılması: Adsorpsiyon izotermi, kinetiği ve termodinamik incelemesi. European Journal of Science and Technology, 15, 561-570, 2019.
50. Alberti G., Amendola V., Pesavento M., Biesuz R., Beyond the synthesis of novel solid phases: review on modelling of sorption phenomena, Coordination Chemistry Reviews, 256, 28-45, 2012.
51. Hu Q., Zhang Z., Application of Dubinin-Radushkevich isotherm model at the solid/solution interface: A theoretical analysis, Journal of Molecular Liquids, 277, 646-648, 2019.
52. Kaur S., Rani S., Mahajan R.K., Asif M., Gupta V.K., Synthesis and adsorption properties of mesoporous material for the removal of dye safranin: kinetics, equilibrium, and thermodynamics, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 22, 19-27, 2015.
53. Horciu I.L., Blaga A.C., Rusu L., Zaharia C., Suteu D., Biosorption of reactive dyes from aqueous media using the *Bacillus* sp. Residual biomass, Desalination and Water Treatment, 195, 353-360, 2020.
54. Okur M., Aktı F., The removal of C.I. acid violet 90 metal-complex dye using synthetic and natural zeolite from aqueous solutions, Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University, 31 (3), 677-686, 2016.

55. Ayawei N., Ebelegi A.N., Wankasi D., Modelling and interpretation of adsorption isotherms, *Journal of Chemistry*, 2017, (Article ID 3039817), 1-11, 2017.
56. Kılıç M., Çepeliğulları Ö., Özsin G., Uzun B.B., Pütün A.E., Evaluation of field debris of chickpea husk as a low-cost biosorbent for removal of methylene blue from aqueous solutions, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 29 (4), 717-726, 2014.
57. Wang J., Guo X., Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods, *Journal of Hazardous Materials*, 390, 122156, 2020.
58. Juchen P.T., Piffer H.H., Veit M.T., Gonçalves G.C., Palacio S.M., Zanette J.C., Biosorption of reactive blue BF-5G dye by malt bagasse: kinetic and equilibrium studies, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6 (6), 7111-7118, 2018.
59. Costa da Roch R.D., Mandelli M.K.L.M., Santos W.S., Remoção do corante ci Reactive Blue 203 utilizando *Pistia stratiotes* como biossorbente alternativo, Congresso Abes Fenasan, Sao Paulo-Brezilya, 2-6 Ekim, 2017.
60. Karagöz R., Manyetik *Lactarius salmonicolor* biyokütlesi ile Reaktif sarı 2 biyosorpsiyonunun istatistiksel tasarımı, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2015.
61. Karthik V., Sivarajasekar N., Padmanaban V. C., Nakkeeran E. ve Selvaraju N., 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, 2019.
62. Sahmoune M.N., Evaluation of thermodynamic parameters for adsorption of heavy metals by green adsorbents, *Environmental Chemistry Letters*, 17, 697-704, 2019.
63. Anastopoulos I., Kyzas G.Z., Are the thermodynamic parameters correctly estimated in liquid-phase adsorption phenomena?, *Journal of Molecular Liquids*, 218, 174-185, 2016.

