



## Conventional and sonication-assisted biosorption of Remazol Orange RGB dye by active kefir biomass

Hatice Mutlu<sup>ID</sup>, Dilek Kılıç Apar<sup>ID</sup>\*

Department of Chemical Engineering, Chemical and Metallurgical Engineering Faculty, Yıldız Technical University, 34210, Esenler, Istanbul, Türkiye

### Highlights:

- Dye removal
- Sonication assisted biosorption with active biomass
- Kinetic, isotherm and thermodynamic studies

### Keywords:

- Remazol Orange RGB,
- biosorption,
- kefir biomass
- sonication,
- kinetics,
- isotherm
- thermodynamics

### Graphical/Tabular Abstract

Conventional and sonication-assisted biosorption of Remazol Orange RGB dye from aqueous solutions with kefir biomass was investigated under different process conditions such as initial pH, temperature and initial dye concentration. The results are illustrated in Figure A.

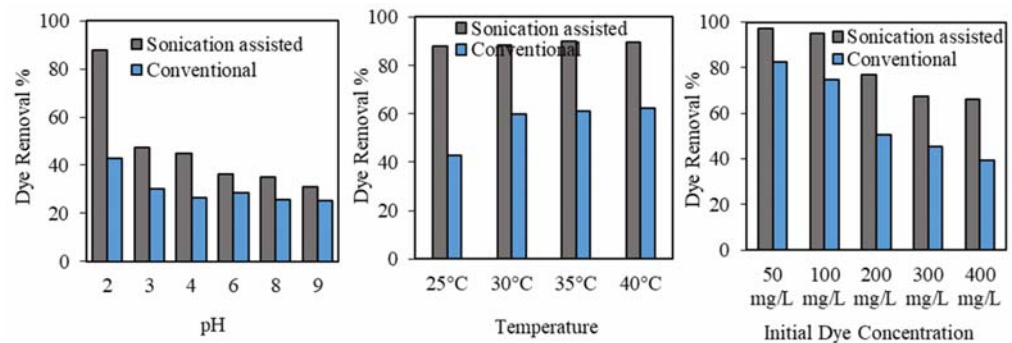


Figure A. Dye removal % by active kefir biomass at different pHs, temperatures and initial dye concentrations

### Article Info:

Research Article

Received: 28.03.2022

Accepted: 24.09.2022

### DOI:

10.17341/gazimmfd.1094608

### Correspondence:

Author: Dilek Kılıç Apar  
e-mail: dkilic@yildiz.edu.tr  
phone: +90 212 383 4767

### Purpose:

To investigate the enhancement of the dye removal efficiency of the active kefir biomass with the assistance of sonication.

### Theory and Methods:

SEM, FTIR and BET analyses were used to characterise the kefir biomass. Conventional and sonication assisted biosorption experiments were carried out simultaneously in batch mode. Kinetic data were analysed using pseudo-first order, pseudo-second order, intraparticle diffusion and Elovich kinetic models to determine the biosorption kinetics. Freundlich, Langmuir and Temkin isotherm models were used to further analyse the biosorption mechanism.

### Results:

Biosorption of dye increased with the rise in temperature and the decrease in initial pH and initial concentration of dye in both processes. At all examined process conditions due to the assistance of sonication higher biosorption yields were obtained and the time for biosorption to reach equilibrium was significantly reduced. 74.62% and 95.18% dye removals were achieved at pH 2, initial dye concentration of 100 mg L<sup>-1</sup> and 25°C for conventional and sonication assisted biosorption that the equilibrium was attained respectively in 210 and 45 minutes. Modelling studies showed that the biosorption kinetics of dye by conventional and sonication assisted process could be expressed respectively with the pseudo-first and pseudo-second order models, while the biosorption equilibrium for both processes could be expressed with the Langmuir isotherm model that gives maximum bioaccumulation capacities of 90.33 and 107.99 mg/g for the conventional and sonication assisted methods. Thermodynamic analysis confirmed that biosorption processes are spontaneous, favorable and endothermic.

### Conclusion:

The results demonstrated that the kefir biomass is an effective biosorbent for dye removal and sonication is an effective and useful method to improve the biosorption processes with living organisms.



## Aktif kefir biyokütlesi ile Remazol Turuncu RGB boyar maddesinin konvansiyonel ve sonikasyon destekli biyosorpsiyonu

Hatice Mutlu<sup>ID</sup>, Dilek Kılıç Apar\*<sup>ID</sup>

Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya Metalürji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 34210 Esenler, İstanbul, Türkiye

### Ö N E Ç İ K A N L A R

- Atık sulardan boyar madde giderimi
- Aktif biyokütle ile sonikasyon destekli biyosorpsiyon
- Kinetik, izoterm ve termodinamik çalışmaları

### Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi

Geliş: 28.03.2022

Kabul: 24.09.2022

### DOI:

10.17341/gazimmfd.1094608

### Anahtar Kelimeler:

Remazol Turuncu RGB,  
biyosorpsiyon,  
kefir biyokütlesi,  
sonikasyon,  
kinetik,  
izoterm,  
termodinamik

### ÖZ

Aktif kefir biyokütlesi ile Remazol Turuncu RGB boyar maddesinin konvansiyonel ve sonikasyon destekli biyosorpsiyonu incelenmiştir. Kefir biyokütlesi SEM, FTIR ve BET analizleri ile karakterize edilmiştir. Deneysel kesikli olarak gerçekleştirilmiş, pH, başlangıç boyar madde konsantrasyonu ve sıcaklığın boyar madde giderimi üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Boyar madde gideriminin iki proseste de sıcaklığın artması, başlangıç pH değerinin ve başlangıç boyar madde konsantrasyonunun azalması ile arttığı belirlenmiştir. Çalışılan tüm koşullarda sonikasyon destekli biyosorpsiyon ile daha yüksek boyar madde giderim verimleri elde edilmiştir. pH 2 değerinde, 25°C ve 100 mg/L başlangıç boyar madde konsantrasyonunda, konvansiyonel ve sonikasyon destekli biyosorpsiyon işlemleri ile sırası ile %74,62 ve %95,18 boyar madde giderimi elde edilmiş ve biyosorpsiyonların dengeye sırası ile 210 ve 45 dakikada ulaştığı gözlemlenmiştir. Konvansiyonel biyosorpsiyon prosesinin yalancı-birinci mertebe kinetik modeli ile, sonikasyon destekli biyosorpsiyon prosesinin yalancı-ikinci mertebe kinetik modeli ile, biyosorpsiyon dengesinin ise her iki proses için de Langmuir izoterm modeli ile ifade edilebileceği belirlenmiştir. İzoterm modeli, konvansiyonel ve sonikasyon destekli biyosorpsiyonlarda kefir biyokütlesinin maksimum adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin sırası ile 90,33 mg/g ve 107,99 mg/g olduğunu göstermiştir. Termodinamik analizler biyosorpsiyon proseslerinin kendiliğinden, endotermik ve fiziksel olarak gerçekleştiğini göstermiştir. Sonuçlar sonikasyonun canlı organizmalarla biyosorpsiyon proseslerinin iyileştirilmesi için etkili ve yararlı bir yöntem olduğunu göstermiştir.

## Conventional and sonication-assisted biosorption of Remazol Orange RGB dye by active kefir biomass

### H I G H L I G H T S

- Dye removal from wastewater
- Sonication assisted biosorption with active biomass
- Kinetic, isotherm and thermodynamic studies

### Article Info

Research Article

Received: 28.03.2022

Accepted: 24.09.2022

### DOI:

10.17341/gazimmfd.1094608

### Keywords:

Remazol Orange RGB,  
biosorption,  
kefir biomass,  
sonication,  
kinetics,  
isotherm,  
thermodynamics

### ABSTRACT

Conventional and sonication-assisted biosorption of Remazol Orange RGB dye by active kefir biomass was investigated. SEM, FTIR and BET analyses were used to characterise the biomass. Experiments were carried out in batch mode and the effects of pH, initial dye concentration and temperature on dye removal were examined. Biosorption of dye increased with the rise in temperature and the reduce in initial pH and initial concentration of dye in both processes. At all examined conditions due to the assistance of sonication higher biosorption yields were obtained. 74.62% and 95.18% dye removals were achieved at pH 2, initial dye concentration of 100 mg L<sup>-1</sup> and 25°C for conventional and sonication assisted biosorption that the equilibrium was attained respectively in 210 and 45 minutes. It was determined that the conventional biosorption process could be expressed with the pseudo first order kinetic model and the sonication assisted biosorption process could be expressed with the pseudo second order kinetic model, while the biosorption equilibrium for both processes could be expressed with the Langmuir isotherm model. The isotherm model showed that the maximum biosorption capacity values of kefir biomass in conventional and sonication assisted biosorption were 90.33 mg/g and 107.99 mg/g, respectively. Thermodynamic analysis confirmed that the biosorption processes are spontaneous, endothermic and physical in nature. The results demonstrated that sonication is an effective and useful method to improve the biosorption processes with living organisms.

\*Sorumlu Yazar/Yazarlar / Corresponding Author/Authors : hatice.bgs@gmail.com, \*dkilic@yildiz.edu.tr / Tel: +90 212 383 4767

## 1. Giriş (Introduction)

Reaktif boyar maddeler, yüksek derecede yıkama haslığı, parlak ve geniş renk yelpazeleri ve uygulama basitliği sayesinde, tekstil üretiminin yarısını kapsayan selülozik elyaf için birincil boyar madde konumundadır [1]. Selülozik elyafların boyanmasında kullanılan boyar maddelerin %50'si reaktif boyar maddelerden oluşmaktadır. Selülozik elyaf ile boyar madde molekülleri aralarında kararlı kovalent bağ oluşturdıkları için yaş haslıkları mükemmeldir. Güneş ışınlarının bozundurucu etkisine karşı iyi direnç gösterirler. Sahip oldukları bu özellikler nedeniyle tekstil sanayiinde yaygın olarak kullanılmaktadırlar [2, 3]. Tekstil ürünlerine olan taleplerin artmasıyla birlikte dünya genelinde reaktif boyar maddelerin yıllık kullanımı ve üretimi de artmaktadır ve bu artış geleneksel boyar maddelere kıyasla dört kat daha fazladır [4, 5]. Bu artışlarla orantılı olarak tekstil endüstrisi atık sularındaki artış, tekstil atık sularını günümüzde ciddi kirlilik oluşturan ana kaynaklardan biri haline getirmiştir.

Tekstillerin boyanması ve yıkanması sırasında kullanılan yüksek miktarda su, sonunda önemli miktarda organik boyanın yüzey sularına karışmasına neden olmaktadır [5]. Yüzey sularına karışan renkli atık sular, ışık geçirgenliğini, fotosentezi, çözünmüş oksijen konsantrasyonunu azaltarak su yaşamını olumsuz olarak etkilemekte ve biyoçeşitliliği tehdit etmektedir. Bununla birlikte, boyar maddelerin sulu ekosistemlerdeki varlığı, kendi toksisitelerinin yanı sıra esas olarak yapılarındaki azo bağlarının mikrobiyal olarak parçalanması ile bozunarak toksik, mutajenik ve kanserojen aminlere dönüşmelerinin bir sonucu olarak ciddi çevresel ve sağlık sorunlarına yol açabilmektedir [6-8].

Boyar maddelerin sulu ortamlardan giderimi için kullanılan birçok fiziksel ve kimyasal yöntem mevcuttur. Bu yöntemler arasında, adsorpsiyon yüksek proses verimliliği, yüksek seçicilik, kolay uygulanabilirlik ve maliyet etkinliği avantajlarından dolayı en çok kullanılan proseslerden biridir [9, 10]. Atık sulardan çeşitli kirleticilerin uzaklaştırılmasında aktif karbon en yaygın kullanılan adsorbandır. Ancak aktif karbonun üretim maliyeti yüksektir. Bu nedenle, son yıllarda, biyolojik organizmalardan türetilen düşük maliyetli, çevre dostu adsorbanların araştırılması gündeme gelmiştir. Boyar madde giderimi için birçok mantar, bakteri, maya ve alg kullanılmış ve bu organizmaların boyar madde ve toksik bileşenlerinin biyosorpsiyonunda ve/veya bozunumunda etkili olduğu bildirilmiştir [11-13].

Atık gideriminde adsorpsiyonun çok fazla pratik uygulaması bulunmakta ve yöntemin maliyet etkinliğinin yüksek olduğu bilinmektedir. Bu nedenlerden ötürü çeşitli tekniklerle birleştirilerek adsorpsiyon yönteminin performansı iyileştirilmeye çalışılmaktadır. Son yıllarda proses verimini artırmak için birçok çalışmada ultrases (sonikasyon) adsorpsiyon ile eş zamanlı olarak uygulanmış ve sonikasyonun reaksiyon ve kütle transfer hızlarının artmasına yol açarak adsorpsiyon verimini artırdığı rapor edilmiştir [14-16].

Sonikasyon prosesi ses dalgalarının ışınlandığı sıvı içerisinde mikro kabarcıkların oluşumunu, büyümesini, büzülmesini ve ani çökmesini içeren akustik kavitasyon olgusuna dayanmaktadır. İşlem sırasında ultra ses enerjisi yüksek oranda mikro kavitasyon kabarcıklarında merkezlenir ve kavitasyon kabarcıklarının çöktüğü anda yüksek basınç, yüksek sıcaklık, akustik dalgalar, mikro jetler, mikro akış ve mikro türbülans gibi fiziksel/mekanik etkiler üretilir. Diğer yandan ultrases uygulaması sonucu üretilen ve kavitasyon olgusuna dayanmayan akustik akış etkisi, şiddetli ses dalgaları tarafından indüklenen sıvının hareketidir ve sesin kinetik enerjiye dönüştürülmesi olarak kabul edilmektedir [16, 17]. Kefir taneleri, yapışkan jelatinimsi bir polisakkarit matrisinde laktik asit bakterilerini,

asetik asit bakterilerini ve mayaları içeren, beyaz veya sarı renkte, 3-20 mm arasında değişen çapta yumru şeklinde biyokütledir [18]. Kefir taneleri yakın zamanda Erdoğanlar ve Apar [19] tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada reaktif boyar madde gideriminde kullanılmış ve reaktif boyar madde giderimi için ekonomik ve çevre dostu bir adsorban olarak kullanılabilir potansiyeline sahip olduğu rapor edilmiştir.

Bu çalışmada, sonikasyonun canlı organizmalarla biyosorpsiyon süreçlerinin iyileştirilmesi için kullanılabilirliğinin incelenmesi amaçlanmıştır. Biyoadsorban olarak canlı kefir biyokütelleri kullanılarak Remazol Turuncu RGB (RO) reaktif boyar maddesinin sonikasyon destekli biyosorpsiyon yöntemi ile sulu çözeltilerden giderimi incelenmiştir. Hedef boyar maddenin biyosorpsiyonu farklı proses şartlarında (farklı pH, sıcaklık ve başlangıç boyar madde konsantrasyonlarında) hem konvansiyonel hem de sonikasyon destekli olarak gerçekleştirilerek farklı koşullarda sonikasyonun canlı bir biyokütlenin sorpsiyon verimini nasıl etkilediği araştırılmıştır. Aktif kefir biyokütlesi ile konvansiyonel ve sonikasyon destekli boyar madde biyosorpsiyonunun mekanizmasını belirleyebilmek için, elde edilen kinetik ve denge verileri literatürde sıklıkla kullanılan adsorpsiyon kinetik ve izoterm modelleri ile değerlendirilmiştir.

## 2. Deneysel Metot (Experimental Method)

### 2.1. Kimyasallar (Chemicals)

Deneylerde kullanılan Remazol Turuncu RGB reaktif boyar maddesi DyStar firmasından, diğer kimyasallar Sigma Aldrich firmasından sağlanmıştır.

### 2.2. Kefir Taneleri ve Kefir Biyokütle Üretimi (Kefir Grains and Kefir Biomass Production)

Kefir başlangıç kültürü Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi-Süt Teknolojisi Bölümü'nden sağlanmıştır.

Kefir kültürü %5 laktoz içerecek şekilde peynir altı suyu tozu kullanılarak hazırlanan peynir altı suyuna aşılacak çoğaltılmıştır. Deneylerde Havancızade markalı peynir altı suyu tozu kullanılmıştır. Hazırlanan peynir altı suyu çözeltisinin pH değeri 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH kullanılarak 6,8 değerine ayarlanmış ve kefir başlatıcı kültürü ilave edilerek çözelti 25±2°C'de, 24 saat fermantasyona bırakılmıştır. Fermantasyon sonunda kefir tanelerinin çözeltiden ayrılarak, aynı koşullarda yeni hazırlanmış peynir altı suyu çözeltisine aşılması ile yeni fermentasyon işlemi başlatılmıştır. Ardışık fermentasyon işlemleri deneylerde kullanılacak miktarda biyokütle elde edilinceye kadar devam ettirilmiştir.

### 2.3. Kefir Biyokütlesinin Karakterizasyonu (Kefir Biomass Characterization)

Kefir tanelerinin izoelektrik noktası, zeta potansiyeli ölçüm cihazı (Malvern Nano ZS MPT2) kullanılarak, pH 2 -10 aralığında örneklerin zeta potansiyellerinin ölçülmesi ile belirlenmiştir. Kefir biyokütle örneklerinin yüzey morfolojisi Zeiss EVO LS 10 markalı bir taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile fotoğrafları çekilerek incelenmiştir. Örneklerin Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektrumları Perkin Elmer-Spectrum 100 markalı FTIR spektrometresi kullanılarak elde edilmiştir. Kefir biyokütellerinin yüzey alanı ve gözenek boyutu dağılımı, Brunauer, Emmet ve Teller (BET) methoduyla 77 K'deki sıvı azot ortamında, azot (N<sub>2</sub>) gazı adsorpsiyonu tekniğine dayalı olarak, Quantachrome-Quadrasorb SI markalı bir yüzey analizörü kullanılarak belirlenmiştir. Numune içeriğindeki nemi uzaklaştırmak için, analizden önce tüm numuneler

40°C'de 12 saat boyunca gaz uzaklaştırma işlemine tabi tutulmuştur. Tüm analizler kefir biyokütlesi 45°C'de 24 saat kurutulduktan sonra gerçekleştirilmiştir.

#### 2.4. Biyosorpsiyon Deneyleri (Biosorption Experiments)

Aktif kefir biyokütlesi ile RO boyar maddesinin geleneksel (çalkalama kullanılarak) ve sonikasyon destekli biyosorpsiyonu farklı pH (2-9), sıcaklık (25-40°C) ve başlangıç boyar madde konsantrasyonlarında (50-400 mg/L) incelenmiştir.

Her bir deney için çift olarak belirlenen konsantrasyonda hazırlanan 100 ml hacminde boyar madde çözeltileri 250 ml'lik erlenlere alınmış, istenilen sıcaklık değerlerine getirildikten sonra pH ayarları 0,1N HCl ve 0,1N NaOH çözeltileri kullanılarak yapılmıştır. Hazırlanan çözeltilere belirlenen miktarda kefir biyokütlesi ilave edilerek biyosorpsiyon deneyleri başlatılmıştır. Deney süresince erlenlerden bir tanesi sıcaklık kontrollü çalkalayıcıda diğeri sıcaklık kontrollü ultrasonik banyoda (Alex-Machine) tutulmuştur.

Deneylerde RO boyar maddesinin biyosorpsiyonu zamana karşı incelenmiştir. Belirlenen zamanlarda çözeltilerden alınan örneklerin absorbans değerleri spektrofotometre ile 482 nm ( $\lambda_{max}$ ) dalga boyunda ölçülmüş ve kalibrasyon grafiği kullanılarak boyar madde konsantrasyonuna dönüştürülmüştür. % Boyar madde giderimi ve biyosorpsiyon kapasitesi ( $q_t$ ) değerleri Eş. 1 ve Eş. 2 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Boyar madde giderimi} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

$$q_t = \frac{V(C_0 - C_t)}{M} \quad (2)$$

#### 2.5. Kinetik Verilerin Modellenmesi (Modeling of the Kinetic Data)

Biyosorpsiyon kinetiği deneysel verilerin yalancı-birinci merteye, yalancı-ikinci merteye, Elovich ve partikül içi difüzyon kinetik modellerine uygunluğunun incelenmesi ile belirlenmiştir. Kinetik modellere ait denklemler Tablo 1'de gösterilmiştir (Eş. 3-Eş. 6).

#### 2.6. Denge Verilerinin Modellenmesi (Modeling of the Equilibrium Data)

Biyosorpsiyon izotermi deneysel verilerin Freundlich, Langmuir, Temkin ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modellerine uygunluğunun incelenmesi ile belirlenmiştir. İzoterm modellerine ait denklemler Tablo 2'de gösterilmiştir (Eş. 7-Eş. 10).

#### 2.7. Biyosorpsiyon Termodinamiği (Biosorption Thermodynamics)

Biyosorpsiyon prosesinin termodinamik fizibilitesini ve doğasını değerlendirmek için termodinamik parametreler; standart Gibbs serbest enerjisi ( $\Delta G^0$ ), entalpi ( $\Delta H^0$ ) ve entropi ( $\Delta S^0$ ) değişimleri Eş. 11 (van't Hoff denklemi) ve Eş. 12 kullanılarak hesaplanmıştır [20, 21].

**Tablo 1.** Kinetik Modeller (Kinetic models)

Kinetik Model	Model hız denklemi	Hız denkleminin, $t=0$ 'dan $t=t'$ 'ye, $q_t=0$ 'dan $q_t=q_t'$ 'ye sınır değerleri için integre edilmiş formu	Eşitlik (No)
Yalancı-birinci merteye	$\frac{dq_t}{dt} = -k_1(q_e - q_t)$	$q_t = q_e[1 - \exp(-k_1 t)]$	(3)
Yalancı-ikinci merteye	$\frac{dq_t}{dt} = -k_2(q_e - q_t)^2$	$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{q_e} + \frac{1}{k_2 q_e^2} \frac{1}{t}$	(4)
Elovich	$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-\beta q_t}$	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \beta) + \frac{1}{\beta} \ln t$	(5)
Partikül içi difüzyon	$q_t = k_p t^{1/2} + C$		(6)

**Tablo 2.** İzoterm Modelleri (Isotherm models)

İzoterm Modeli	Model denklemi	Model denklemin doğrusallaştırılmış formu	Eşitlik (No)
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$	(7)
Langmuir	$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \left(\frac{1}{q_m K_L}\right) \frac{1}{C_e}$	(8)
Temkin	$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(K_T C_e)$	$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln K_T + \frac{RT}{b_T} \ln C_e$	(9)
Dubinin-Radushkevich	$q_e = q_s \exp(-\beta_{DR} \varepsilon^2)$ $\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e}\right)$ $E = \frac{1}{\sqrt{2\beta_{DR}}}$	$\ln q_e = \ln q_s - \beta_{DR} \varepsilon^2$	(10)

$$\ln K_D = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (11)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_D \quad (12)$$

Eş. 11 ve Eş. 12'de yer alan  $K_D$  terimi dağılım katsayısını ifade etmektedir ve Eş. 13 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$K_D = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \quad (13)$$

### 2.8. İstatistiksel Analizler (Statistical Analysis)

Doğru ve tekrarlanabilir deneysel veriler elde edebilmek için biyosorpsiyon deneyleri en az iki kez yapılmış ve elde edilen ortalama değerler kullanılmıştır. Tekrarlanan tüm deneyler arasındaki farklılık  $\pm$  %5 sınır değerleri içerisindedir.

Modelleme çalışmalarında, denklem sabitlerinin ve istatistiksel değerlerin (r: korelasyon katsayısı ve S: standart hata) hesaplanmasında Curve Expert Pro 2.2 ve Microsoft Excel programları kullanılmıştır.

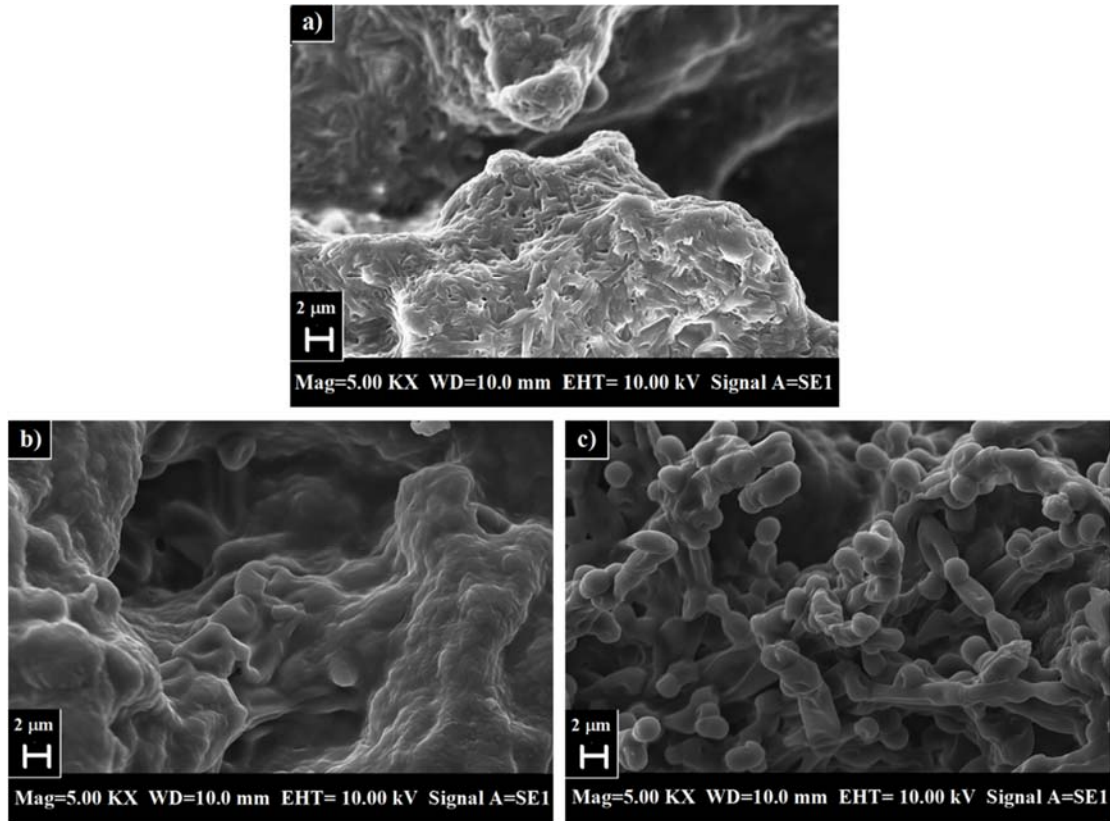
## 3. Sonuçlar ve Tartışmalar (Results and Discussions)

### 3.1. Kefir Biyokütlesinin Karakterizasyonu (Kefir Biomass Characterisation)

İzoelektrik nokta veya sıfır yük noktası (PZC), adsorbanın net yüzey yükünün sıfır olduğu pH değeridir. Kefir biyokütlesinin izoelektrik noktası zeta potansiyeli ölçümü ile pH 4,46 olarak belirlenmiştir. Bu sonuç pH < 4,46'da kefir biyokütlelerinin yüzeyinin pozitif olarak, pH

> 4,46'da ise negatif olarak yükleneceğini göstermektedir. Kefir biyokütle yüzeyinin biyosorpsiyon öncesi ve sonrası SEM görüntüleri Şekil 1'de gösterilmiştir. Biyosorpsiyon öncesi elde edilen SEM görüntüsü (Şekil 1a) incelendiğinde kefir biyokütlelerinin düzensiz (tipik olarak asimetric) pürüzlü bir yüzeye sahip olduğu ve çok sayıda mezo gözenek içerdiği görülmektedir. Sonikasyon destekli ve geleneksel biyosorpsiyon prosesleri sonrasında elde edilen SEM görüntüleri (Şekil 1b ve Şekil 1c) incelendiğinde boyar madde moleküllerinin gözeneklere difüzyonu ile biyokütle yüzeyinin pürüzsüzleştiği ve boyar madde ile kaplandığı görülmektedir.

Kefir biyokütle yüzeyinin fonksiyonel gruplarının belirlenmesi ve biyosorbent-boyarmadde fonksiyonel gruplarının etkileşiminin incelenmesi amacı ile biyosorpsiyon öncesi ve sonrası kefir tanelerinin, ayrıca karşılaştırma amaçlı olarak çalışılan boyar maddenin FTIR spektrumları alınmıştır. Biyosorpsiyon öncesi kefir biyokütlesi için elde edilen FTIR spektrumunda kefir biyokütlesi 3268, 2923, 2853, 1630, 1542, 1413, 1240, 1118 ve 871  $\text{cm}^{-1}$  dalga boylarında karakteristik pikler göstermiştir (Şekil 2a). 3268  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyunda görülen pik OH gruplarının varlığını göstermektedir. 2923 ve 2853  $\text{cm}^{-1}$  dalga boylarındaki pikler, C-H germe titreşimlerinin göstergesidir. 1630 ve 1542  $\text{cm}^{-1}$  dalga boylarındaki pikler, polisakkaritler için karakteristik C=O gerilmesi pikleridir. 1413, 1240 ve 1118  $\text{cm}^{-1}$  dalga boylarında gözlemlenen pikler C-O-C ve C-C germe titreşimlerine atfedilebilir. 871  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyundaki pik  $\beta$ -konfigürasyonunun ve ayrıca glikoz ve galaktozun titreşim modlarının göstergesidir [22-24]. RO boyarmaddesi için elde edilen FTIR spektrumunda (Şekil 2c) 3428  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyunda N-H germe titreşiminden, 2924  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyunda alkanların C-H gerilmesinden, 2168  $\text{cm}^{-1}$  ve 1593  $\text{cm}^{-1}$  dalga boylarında N = N gerilmesinden, 1743  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyunda C=O gerilmesinden, 1492



**Şekil 1.** Kefir biyokütlesi sem görüntüleri a) biyosorpsiyon öncesi, b) sonikasyon destekli biyosorpsiyon sonrası, c) konvansiyonel biyosorpsiyon sonrası  
(SEM images of kefir biomass a) before biosorption, b) after sonication assisted biosorption, c) after conventional biosorption)

$\text{cm}^{-1}$  dalga boyunda ikincil aminlerin (N-H) trans gerilmesinden,  $1128 \text{ cm}^{-1}$  dalga boyunda sülfonların (S=O) asimetric gerilmesinden kaynaklı spesifik pikler gözlemlenmiştir [25-27]. Biyosorpsiyon sonrası kefir biyokütlesi için elde edilen FTIR spektrumundan (Şekil 2b), biyokütle ve boyarmadde fonksiyonel gruplarının etkileşimi nedeni ile absorpsiyon piklerinin şiddetinin artmış olduğu, ayrıca  $3268, 2923, 1630, 1542, 1413$  ve  $1240 \text{ cm}^{-1}$  dalga boylarında gözlemlenen piklerin sırasıyla  $3279, 2926, 1638, 1536, 1452$  ve  $1233 \text{ cm}^{-1}$  dalga boylarına kaydığı görülmektedir. İşlem görmemiş ve 60 dakika süresince sonikasyon uygulanmış olan kefir biyokütlesinin yüzey alanı ve gözenek boyutu dağılımını belirlemek için gerçekleştirilen BET analizleri sonucunda elde edilen yüzey alanı ve gözeneklilik bilgileri Tablo 3'de verilmiştir. Tablo 3'den görüldüğü gibi, iki numune için elde edilen sonuçlar önemli ölçüde farklılık göstermemektedir. Numuneler için elde edilen gözenek boyutu dağılımları kefir biyokütle örneklerinin esas olarak mezo gözenekler ( $2,5 \text{ nm} < \text{gözenek çapı} < 50 \text{ nm}$ ) içerdiğini göstermiştir. Bu çalışmada yüzey alanı analizleri kurutulmuş numuneler üzerinde yapılmıştır. Kefir biyokütle içeriğinin yaklaşık %90'ı sudur ve kurutulduğunda kefir biyokütlesi çektiği için küçülmektedir. Bu nedenle, biyokütlesinin yüzey alanı ve toplam gözenek hacminin gerçek değerlerinin ölçülen değerlerden çok daha yüksek olduğu söylenebilir.

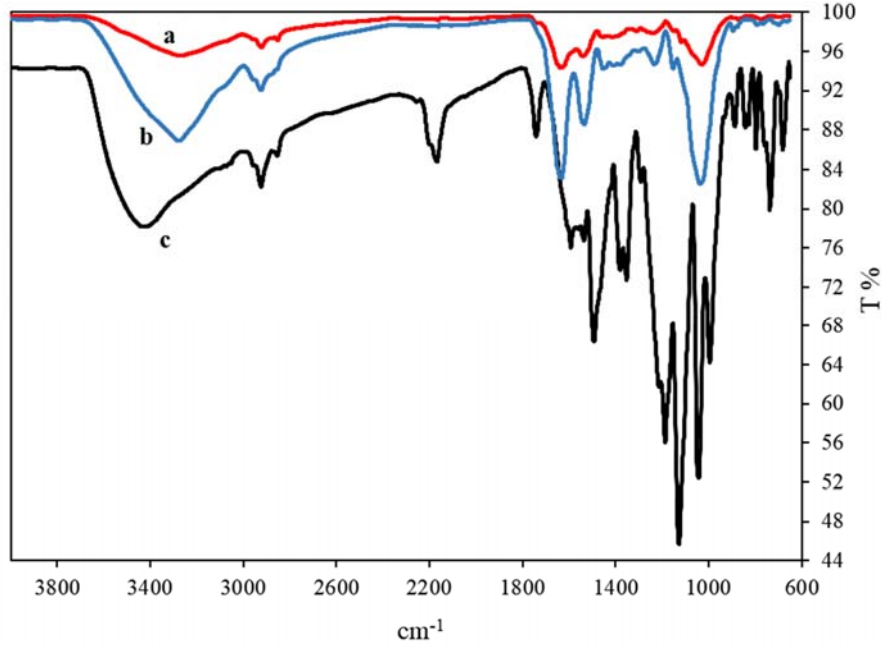
### 3.2. pH Etkisi (Effect of pH)

Çözelti pH'ı adsorbat moleküllerinin iyonizasyon derecesini, adsorbanın yüzey yükünü ve aktif bölgelerindeki fonksiyonel grupların ayrışma derecesini etkileyebileceğinden adsorpsiyonda en

önemli parametrelerden biridir [29, 30]. RO boyar maddesinin kefir biyokütlesi ile sonikasyon destekli ve konvansiyonel biyosorpsiyonuna pH'ın etkisini incelemek amacı ile  $100 \text{ mg/L}$  boyar madde çözeltisi,  $2,4 \text{ g/L}$  kefir biyokütlesi ilavesi ile  $25^\circ\text{C}$ 'de, 2-9 aralığında değişen başlangıç pH değerlerinde, sonikasyon altında ve çalkalayıcı ortamında 60 dakika boyunca biyosorpsiyon işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen sonuçlar Şekil 3'de sunulmuştur.

Kefir biyokütlesi ile sonikasyon destekli ve konvansiyonel biyosorpsiyon işlemleri için maksimum boyar madde giderimi pH 2 değerinde sırasıyla %87,81 ve %42,89 olarak elde edilmiştir. Her iki proseste de pH artışı ile boyar madde giderimi önemli ölçüde azalmıştır. Bu sonuç boyar madde molekülleri ve biyokütle yüzeyi arasındaki elektrostatik etkileşim ile açıklanabilir. Kefir biyokütlesinin izoelektrik noktası pH 4,46 olarak belirlenmiştir. Biyokütle yüzeyi pH 4,46'nın altında pozitif, pH 4,46'nın üzerinde negatif yüklenmektedir. Bu nedenle ortamın pH değeri arttıkça biyokütle yüzeyindeki protonlanmış grupların sayısı azalmaktadır, dolayısıyla anyonik boyanın çekimi ve biyosorpsiyonu azalmaktadır.

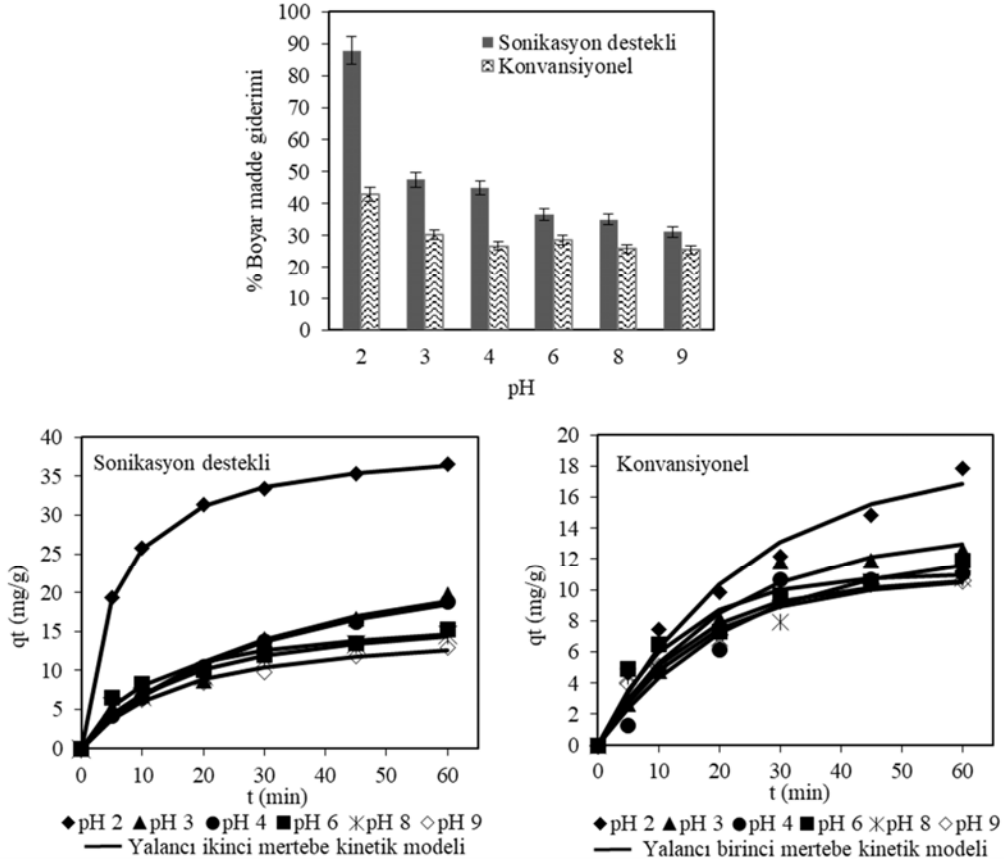
Konvansiyonel biyosorpsiyon ile karşılaştırıldığında sonikasyon destekli biyosorpsiyon ile çalışılan tüm pH değerlerinde daha yüksek boyar madde giderimi elde edilmiştir. Şekil 3'den açıkça görüldüğü gibi iki proses verimi arasındaki fark pH değeri azaldıkça artış göstermiştir. Başka bir deyişle sonikasyonun biyosorpsiyon işlemini hızlandırma ve boyar madde giderim verimini artırma etkisi düşük pH değerlerinde daha fazla olmuştur. % Boyar madde giderim değerleri dikkate alındığında sonikasyon uygulaması ile biyosorpsiyon verimi



**Şekil 2.** Kefir biyokütlesinin biyosorpsiyon öncesi (a) ve sonrası (b) ve RO boyar maddesinin (c) FTIR spektrumları (FTIR spectrum of kefir biomass before biosorption (a), after biosorption (b), and FTIR spectrum of RO dye (c))

**Tablo 3.** Kefir biyokütlesinin yüzey alanı ve gözeneklilik bilgileri (Surface area and porosity of kefir biomass)

	BET Yüzey alanı ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Ortalama Gözenek Çapı (nm)		Toplam gözenek hacmi ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	
		Adsorpsiyon	Desorpsiyon	Adsorpsiyon	Desorpsiyon
İşlem Görmemiş Biyokütle	2,79	3,16	3,07	$5,46 \times 10^{-3}$	$4,85 \times 10^{-3}$
Sonikasyon Uygulanmış Biyokütle	2,97	3,16	3,42	$4,66 \times 10^{-3}$	$3,75 \times 10^{-3}$



Şekil 3. RO boyar maddesinin kefir biyokütlesi ile sonikasyon destekli ve konvansiyonel biyosorpsiyonuna pH etkisi (pH effect on sonication assisted and conventional biosorption of RO by kefir biomass)

pH 2’de %105, pH 9’da %23 oranında artmıştır. Sonikasyon uygulaması ile daha kısa sürede daha yüksek boyar madde giderim değerlerinin elde edilmiş olması, sonikasyonun biyosorpsiyon süreci üzerindeki iyileştirici etkisini açıkça göstermektedir.

Proses verimini artırmak için birçok çalışmada ultrases (sonikasyon) adsorpsiyon ile eş zamanlı olarak uygulanmıştır. Ultrasonik ışınlama ile yayılan ses dalgaları sonucu oluşan akustik enerji kaviteasyon oluşturarak reaksiyon ve kütle transfer hızlarının artmasına yol açar. Kaviteasyon, kısa bir süre için yüksek enerji yoğunluklarına ve lokal olarak yüksek sıcaklık ve basınçlara yol açan mikro kabarcıkların oluşumunu ve ardından büyümesini ve çökmesini kapsar. Adsorpsiyonda kütle transferi, işlemdeki difüzyon-konveksiyon adımı ile sınırlıdır. Sonikasyon uygulaması akustik dalgalar yoluyla konveksiyon oluşturur. Ortamda artan konveksiyon kütle transfer direncini ortadan kaldırarak kütle transferini hızlandırır [14-16]. Sonuç olarak, konvansiyonel adsorpsiyon proseslerine kıyasla sonikasyon destekli adsorpsiyon, adsorpsiyonun daha hızlı dengeye ulaşmasını sağlayarak proses süresini önemli ölçüde azaltır. Ayrıca, düşük frekanslı sonikasyonun hücre zarı geçirgenliğini arttırmada etkili olduğu bilinmektedir [30, 31]. Dolayısıyla sonikasyon uygulaması ile boyar madde biyosorpsiyonunun artması, kütle transfer hızının ve kefirin hücre zarı geçirgenliğinin sonik kaviteasyon, kabarcık genişlemesi ve çökmesi ayrıca sonikasyonun termal etkileri nedeniyle artmış olmasına bağlanabilir.

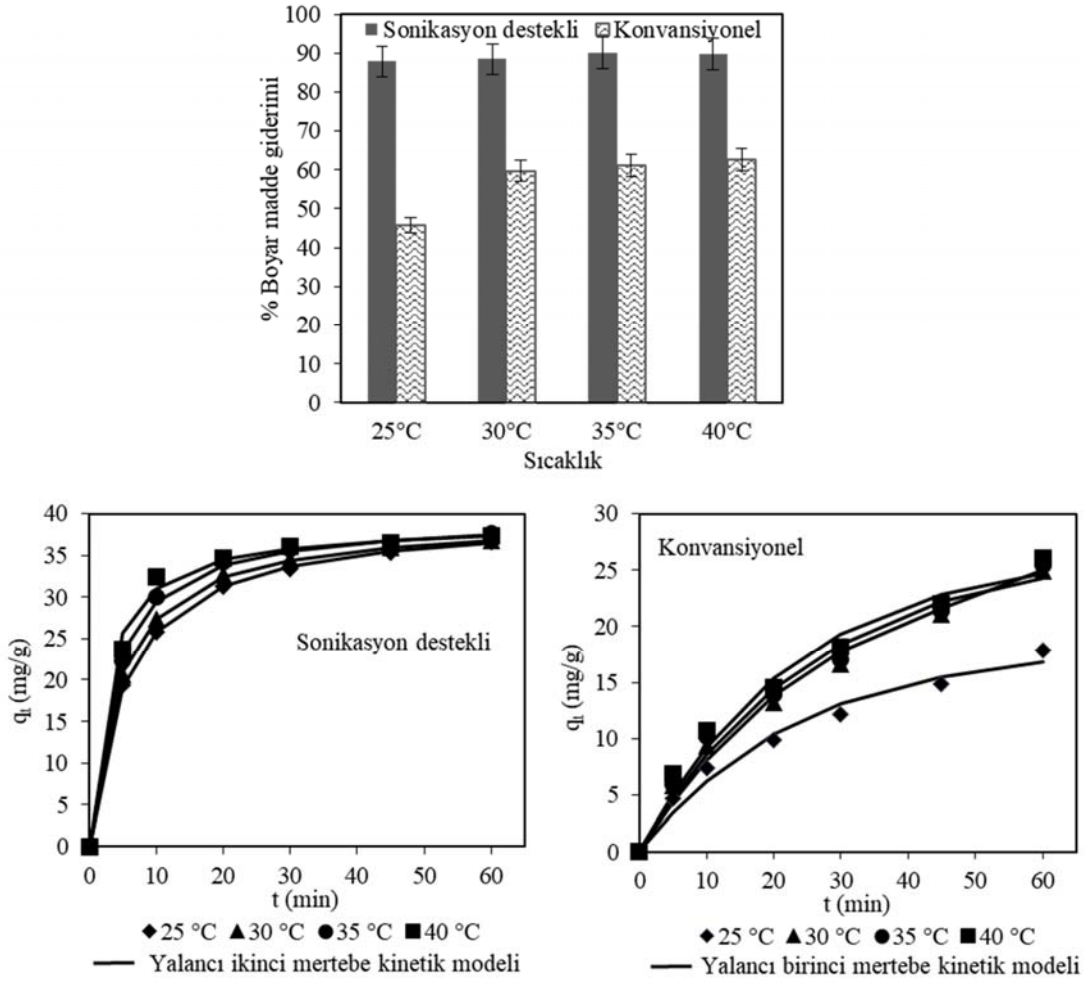
### 3.3. Sıcaklık Etkisi (Effect of Temperature)

Sıcaklığın sonikasyon destekli ve konvansiyonel biyosorpsiyon prosesleri üzerindeki etkisini incelemek amacıyla biyosorpsiyon

işlemleri pH 2 değerinde, 100 mg/L boyar madde konsantrasyonunda, 2,4 g/L kefir biyokütle ilavesi ile 25°C - 40°C aralığında değişen sıcaklık değerlerinde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4’de gösterilmiştir.

RO boyar maddesinin kefir biyokütlesi ile sonikasyon destekli biyosorpsiyonunda biyosorpsiyon başlangıç hızları sıcaklıkla artmıştır. Ancak farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen işlemler için 60 dakikalık işlem süresi sonunda elde edilen giderim verimleri arasında önemli bir farklılık olmadığı, giderim verimlerinin %87,81 ile %90,13, biyosorpsiyon kapasitesi değerlerinin ise 36,52 mg/g ile 37,55 mg/g aralığında değiştiği görülmüştür. Diğer yandan boyar maddenin konvansiyonel biyosorpsiyonunda, sıcaklık değeri 25°C’den 30°C’ye yükseltildiğinde giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi değerlerinin belirgin şekilde arttığı (% boyar madde giderimi %45,75’den %62,56’ya, biyosorpsiyon kapasitesi 19,06 mg/g’den 26,10 mg/g’a yükselmiştir) ancak 30°C’den sonra sıcaklık artışı ile giderim yüzdelerinde ve biyosorpsiyon kapasitesi değerlerinde önemli bir artış elde edilmediği görülmüştür.

Sonikasyon destekli biyosorpsiyon ile çalışılan tüm sıcaklık değerlerinde konvansiyonel biyosorpsiyona kıyasla daha yüksek giderim verimleri elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, sıcaklık azaldıkça proseslerin verimlilikleri arasındaki farkın arttığını, sonikasyonun giderim verimine katkısının düşük sıcaklıklarda çok daha önemli ve belirgin olduğunu göstermiştir. Sonikasyon uygulaması ile boyar madde giderimi 25°C ve 40°C’de sırasıyla %92 ve %44 artmıştır. Bu durum sonikasyonun mekanik ve termal etkilerinin bir sonucu olarak kefir hücre zarı geçirgenliğinin ve kütle transfer hızının artmış olması ile açıklanabilir.



Şekil 4. RO boyar maddesinin kefir biyokütlesi ile sonikasyon destekli ve konvansiyonel biyosorpsiyonuna sıcaklığın etkisi (Temperature effect on sonication assisted and conventional biosorption of RO by kefir biomass)

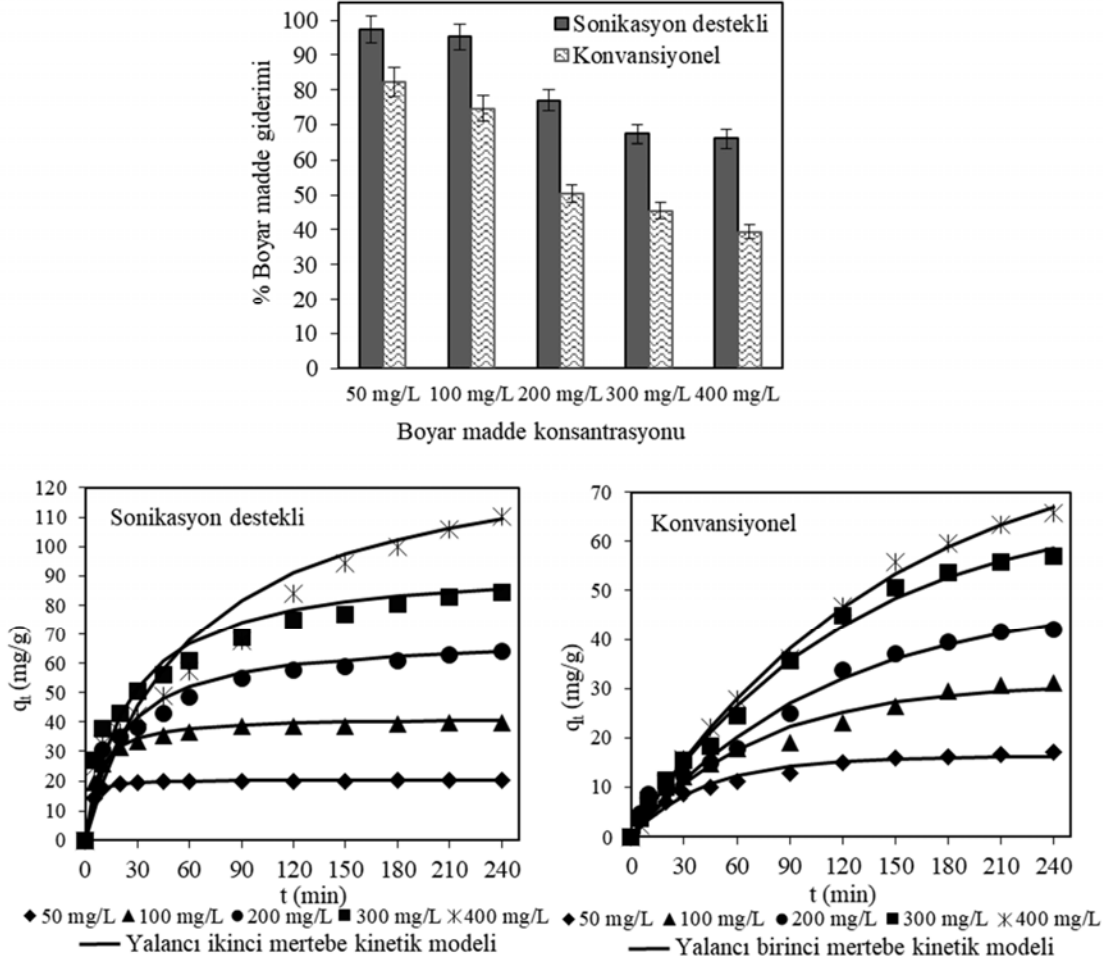
#### 3.4. Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonunun Etkisi (Effect of Initial Dye Concentration)

Başlangıç adsorbat konsantrasyonu, konsantrasyon farkı adsorbat moleküllerinin çözeltilerden adsorban yüzeyine difüzyonunda sıvı ve katı faz arasındaki kütle transfer direncinin üstesinden gelmek için itici güç sağladığından, adsorpsiyonda önemli bir parametredir. Başlangıç boyar madde konsantrasyonunun sonikasyon destekli ve konvansiyonel biyosorpsiyon prosesleri üzerindeki etkisini incelemek amacı ile biyosorpsiyon deneyleri 25°C’de, pH 2 değerinde, 50-400 mg/L aralığında değişen boyar madde konsantrasyonunda, 2,4 g/L kefir biyokütle ilavesi ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 5’de sunulmuştur.

Başlangıç boyar madde konsantrasyonunun artması ile biyokütle yüzeyindeki aktif bölgelerin doygunluğa ulaşması % boyar madde gideriminin azalmasına sebep olmuştur. Diğer taraftan boyar madde konsantrasyonunun artması ile kütle aktarım hızının artması biyosorpsiyon kapasitesi değerlerini arttırmıştır. Aktif kefir biyokütlesi ile sonikasyon destekli ve konvansiyonel biyosorpsiyon işlemleri için maksimum boyar madde giderim değerleri 50 mg/L boyar madde konsantrasyonunda, pH 2 değerinde, 60 dakika işlem süresi sonunda sırası ile %95,33 ve %53,59 olarak elde edilmiştir. Maksimum biyosorpsiyon kapasitesi değerleri ise 400 mg/L boyar madde başlangıç konsantrasyonunda, sonikasyon destekli

biyosorpsiyon işlemi için 110,17 mg/g konvansiyonel biyosorpsiyon işlemi için 65,69 mg/g olarak elde edilmiştir. Şekil 5 incelendiğinde, sonikasyon destekli biyosorpsiyon yöntemiyle çalışılan tüm boyar madde konsantrasyonlarında konvansiyonel biyosorpsiyona kıyasla daha yüksek giderim verimleri elde edildiği, biyosorpsiyon proseslerinin verimleri arasındaki farkın boyar madde konsantrasyonunun artması ile arttığı, sonikasyonun giderim verimine katkısının yüksek boyar madde konsantrasyonlarında daha önemli ve belirgin olduğu açıkça görülmektedir. Sonikasyon uygulaması ile boyar madde giderimi 50 mg/L ve 400 mg/L boyar madde konsantrasyonlarında sırasıyla %18 ve %68 oranlarında artmıştır. Sonikasyonun canlı organizmalarla biyosorpsiyon süreçlerinin iyileştirilmesi için kullanılabilirliğinin araştırıldığı bu çalışmada, canlı kefir biyokütleleri ile Remazol Turuncu RGB reaktif boyar maddesinin sonikasyon destekli ve konvansiyonel biyosorpsiyon yöntemleri ile sulu çözeltilerden giderimi incelenmiş; 100 mg/L başlangıç boyar madde konsantrasyonunda, pH 2’de, 25°C sıcaklıkta, sonikasyon destekli ve konvansiyonel ve biyosorpsiyon işlemleri ile sırası ile %95,18 ve %74,62 boyar madde giderimi elde edilmiş ve biyosorpsiyonların dengeye sırası ile 45 ve 210 dakikada ulaştığı belirlenmiştir. Farklı karışık mikrobiyal kültürler ile yakın zamanda gerçekleştirilen reaktif boyar madde ve farklı kültürler/adsorbanlar ile gerçekleştirilen reaktif turuncu boyar madde giderim çalışmalarında, elde edilen maksimum giderim değerleri ve bu değerlerin elde edildiği proses şartları Tablo 4’de özetlenmiştir.





Şekil 5. RO boyar maddesinin kefir biyokütlesi ile sonikasyon destekli ve konvansiyonel biyosorpsiyonuna başlangıç boyar madde konsantrasyonunun etkisi (Initial dye concentration effect on sonication assisted and conventional biosorption of RO)

Tablo 4’de verilen giderim değerleri ve işlem süreleri ile karşılaştırıldığında bu çalışmadan elde edilen sonuçlar kefir biyokütlesinin reaktif boyar madde gideriminde etkin ve ekonomik olarak kullanılabilceğini göstermektedir. Bu çalışmada çalışılan tüm proses şartlarında (farklı pH, sıcaklık ve başlangıç boyar madde konsantrasyonlarında), konvansiyonel biyosorpsiyona kıyasla sonikasyon destekli biyosorpsiyonda daha yüksek giderim verimlerinin elde edilmiş olması, biyosorpsiyonun daha hızlı dengeye ulaşması ile işlem süresinin önemli ölçüde azalması, ayrıca Tablo 4’de özetlenen farklı reaktif boyar madde giderim çalışmaları ile kıyaslandığında sonikasyon destekli biyosorpsiyon işleminin 100 mg/L boyar madde konsantrasyonunda, en kısa sürede %95’in üzerinde giderim sağlayan proses olması, canlı organizmalarla gerçekleştirilen biyosorpsiyon işlemlerinde proses verimliliğini artırmak için sonikasyonun etkin bir şekilde kullanılabilceğini göstermektedir.

### 3.5. Biyosorpsiyon Kinetiği (Biosorption Kinetics)

Kefir biyokütlesi ile RO boyar maddesinin gideriminde biyosorpsiyon kinetiğinin belirlenmesi amacı ile deneylerden elde edilen (Şekil 3-Şekil 5) kinetik veriler yalancı-birinci mertebe, yalancı-ikinci mertebe, Elovich ve partikül içi difüzyon kinetik modelleri kullanılarak analiz edilmiştir. Gerçekleştirilen analizler sonucunda yalancı-birinci mertebe, yalancı-ikinci mertebe, Elovich ve partikül

içi difüzyon kinetik modellerinin deneysel verilere iyi derecede uygunluk gösterdiği görülmüştür. Kinetik modeller için elde edilen minimum korelasyon katsayısı değerleri Tablo 5’de gösterilmiştir. Deneysel verilere uygunluğu incelenen kinetik modeller için elde edilen korelasyon katsayıları değerlendirildiğinde, konvansiyonel biyosorpsiyon deneylerinden elde edilen verilere uygunlukta en yüksek korelasyon katsayısı değerlerinin yalancı birinci mertebe kinetik modeli için elde edildiği, sonikasyon destekli biyosorpsiyon deneylerinden elde edilen verilere uygunlukta en yüksek korelasyon katsayısı değerlerinin yalancı ikinci mertebe kinetik modeli için elde edildiği belirlenmiştir. Dolayısı ile RO boyarmaddesinin aktif kefir biyokütlesi ile konvansiyonel biyosorpsiyonunun yalancı-birinci mertebe kinetik modeli ile, sonikasyon destekli biyosorpsiyonunun yalancı-ikinci mertebe kinetik modeli ile ifade edilebileceği sonucuna varılmıştır. Yalancı-birinci mertebe ve yalancı-ikinci mertebe kinetik modellerine ait parametrelerin değerleri ve istatistiksel veriler Tablo 6’da sunulmuştur. Modellerin deneysel verilere uygunluğu Şekil 3-Şekil 5’de grafiksel olarak ayrıca gösterilmiştir (grafiklerde noktalar deneysel, çizgiler ilgili kinetik model verilerini ifade etmektedir).

Deneysel verilerin birden çok modele iyi derecede uygunluk göstermesi, kefir biyokütlesi ile RO boyar maddesinin biyosorpsiyonunun kompleks olduğunu ve birden fazla mekanizma içerebileceğini düşündürmektedir. Elde edilen kinetik verilerin yalancı-birinci mertebe kinetik modeline uygunluk göstermesi,

**Tablo 4.** Farklı karışık mikrobiyal kültürler ile gerçekleştirilen reaktif boyar madde giderim çalışmaları ve farklı kültürler/adsorbanlar ile gerçekleştirilen Reaktif Turuncu boyar madde giderim çalışmaları (Reactive dye removal studies with different mixed microbial cultures and Reactive Orange dye removal studies with different cultures/adsorbents)

Mikrobiyal Kültür Bileşimi / Adsorban	Boyar Madde	Proses Şartları	B. Madde Giderimi	Kaynak
<i>E. asburiae</i> , <i>E. Cloacae</i>	Reaktif Yeşil 145	Boyar madde kons.: 500 mg/L Sıcaklık: 35°C, pH: 7 Proses süresi: 12 saat	%98,8	[32]
<i>Bacillus</i> , <i>Pseudomonas</i>	Reaktif Mavi 4	Boyar madde kons.: 10 mg/L (1*) 40 mg/L (2*) Proses süresi: 30 saat (1*), 60 saat (2*)	%100	[33]
<i>Enterobacter cloacae</i> , <i>Bacillus subtilis</i>	Boyar madde karışımı: Reaktif Kırmızı (1*) Reaktif Kahve (2*) Reaktif Siyah (3*)	Boyar madde kons.: Karışımında her bir boyarmadde 50 mg/L Sıcaklık: oda koşullarında Proses süresi: 30 gün	%98,4 (1*) %89,8 (2*) %99,4 (3*) %98,1(karışım)	[34]
<i>Bacillus subtilis</i> , <i>Brevibacillus borstelensis</i> , <i>Bacillus firmus</i>	Reaktif Kırmızı 170	Boyar madde kons.: 40 mg/L (1*) 200 mg/L (2*) Sıcaklık: 35°C, Proses süresi: 48 saat	%85 (2*) %40 (2*)	[35]
<i>Bacillus</i> , <i>Pseudomonas</i> , <i>Escherichia Coli</i>	Reaktif Yeşil 15	Boyar madde kons.:10 mg/L (1*) 40 mg/L (2*) Proses süresi: 30 saat (1*), 60 saat (2*)	%100	[36]
<i>Bacillus stratosphericus</i> SCA1007	Reaktif Turuncu 16	Boyar madde kons.: 150 mg/L Sıcaklık:35°C, pH:7, Proses süresi:10 saat	%100	[37]
<i>Acinetobacter pitii</i> .	Reaktif Turuncu 16	Boyar madde kons.: 100 mg/L pH:7, Proses süresi: 48 saat	%88,9	[38]
<i>Candida sake</i> 41E	Reaktif Turuncu 16	Boyar madde kons.: 100 mg/L Sıcaklık: 35°C, pH:4 Proses süresi: 48 saat	%94,3	[39]
<i>Pleurotus ostreatus</i> , <i>Candida zeylanoides</i>	Reaktif Turuncu 16	Boyar madde kons.: 150 mg/L Sıcaklık: 28°C, Proses süresi: 11 gün	%87,5	[40]
Piroliz işlemi ile yerfıstığı kabuğundan hazırlanan biyokömür	Reaktif Remazol Turuncu RGB	Boyar madde kons.: 20 mg/L Sıcaklık: 50°C, pH:3 Proses süresi: 180 dak.	%94,5	[41]
Yerfıstığı kabuğu esaslı poliüratan tipi köpük	Reaktif Remazol Turuncu RGB	Boyar madde kons.: 10 mg/L(1*) 100 mg/L( 2*) Sıcaklık: 60°C, pH: 3 Proses süresi: 30 dak. (1*) 150 dak. (2*)	%98,6 (1*) %74,2 (2*)	[42]
<i>Clostridium butyricum</i> <i>Clostridium acetobutylicum</i>	Reaktif Remazol Turuncu RGB	Boyar madde kons.: 25 mg/L Sıcaklık: 38°C Proses süresi: 48 saat	%100	[27]
Kefir Biyokütlesi	Reaktif Remazol Kırmızı RGB (1*) Reaktif Remazol Lacivert RGB (2*)	Boyar madde kons.: 100 mg/L Sıcaklık: 25°C, pH: 2 Proses süresi: 180 dak.	%93 (1*) %96,3 (2*)	[19] [43]
Kefirden izole edilen probiyotik konsorsiyumu: <i>Lactobacillus acidophilus</i> ve <i>Lactobacillus plantarum</i>	Reaktif Remazol Turuncu 3R	Boyar madde kons.:750 mg/L Sıcaklık: 25°C, pH:11,5 Proses süresi: 12 saat	%99,4	[44]
Kefir Biyokütlesi	Reaktif Remazol Turuncu RGB	Boyar madde kons.: 100 mg/L Sıcaklık: 25°C, pH: 2 Proses süresi: 210 dak. (1*konvansiyonel) 45 dak. (2*sonikasyon destekli)	%74,6 (1*) %95,2 (2*)	Bu Çalışma

**Tablo 5.** Kinetik modeller için minimum korelasyon katsayısı değerleri (Minimum correlation coefficient values for kinetic models)

Kinetik Model	Konvansiyonel biyosorpsiyon	Sonikasyon destekli biyosorpsiyon
Yalancı-birinci mertebe	$r > 0,97$	$r > 0,94$
Yalancı-ikinci mertebe	$r > 0,95$	$r > 0,95$
Partikül içi difüzyon	$r > 0,96$	$r > 0,82$
Elovich	$r > 0,95$	$r > 0,85$

biyosorpsiyon kapasitesinin biyosorbent yüzeyindeki mevcut bağlanma bölgelerinin miktarıyla orantılı olduğunu, yalancı-ikinci mertebe kinetik modeline uygunluğu biyosorpsiyonda hız limitleyici adımın kimyasal sorpsiyon içeren yüzey adsorpsiyonu olduğunu göstermektedir. Parçacık içi difüzyon modeli taşınım mekanizmasındaki hız sınırlayıcı adımı (parçacık içine difüzyon veya film difüzyonu) belirlemek için kullanılmaktadır. Eş. 6'ya göre, eğer parçacık içine difüzyon hız sınırlayıcı adım ise,  $q_t$ 'ye karşı  $t^{1/2}$  grafiği,

eğimi  $k_p$  olan düz bir çizgi olmalıdır. Grafik orijinden geçerse adsorpsiyonu sınırlayıcı adım parçacık içine difüzyondur. Başka bir deyişle adsorpsiyon sadece parçacık difüzyonu ile kontrol edilir. Deneysel verilerin parçacık içi difüzyon modeline uygunluğu Şekil 6'da gösterilmiştir. Farklı proses şartlarında model için elde edilen grafiklerin doğrusal olduğu ancak orijinden geçmediği görülmektedir. Model için elde edilen grafiklerin orijinden geçmemesi biyokütle içine difüzyonun biyosorpsiyon hızını kontrol edici tek adım

**Tablo 6.** RO boyar maddesinin kefir biyokütlesi ile konvansiyonel ve sonikasyon destekli biyosorpsiyonu için elde edilen kinetik model sabitleri ve istatistiksel veriler  
(Constants and statistical data of kinetic models for conventional and sonication asisted biosorption of RO by kefir biomass)

pH	Konvansiyonel biyosorpsiyon için yalancı-birinci mertbe model parametreleri				Sonikasyon destekli biyosorpsiyon için yalancı-ikinci mertbe model parametreleri			
	$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mg/g)	S	r	$k_2$ (g/mg.min)	$q_e$ (mg/g)	S	r
2	0,0234	24,74	1,38	0,97	0,0047	39,68	0,01	0,99
3	0,0485	13,67	0,70	0,99	0,0010	29,24	0,31	0,95
4	0,0425	12,54	1,04	0,98	0,0011	28,25	0,09	0,99
6	0,0779	11,06	1,01	0,97	0,0050	17,36	0,17	0,99
8	0,0584	10,80	0,94	0,97	0,0035	18,02	0,16	0,99
10	0,0651	10,75	0,56	0,99	0,0037	16,19	0,14	0,99
Sıcaklık								
25°C	0,0234	24,74	1,38	0,97	0,0047	39,75	0,01	0,99
30°C	0,0353	27,20	1,16	0,99	0,0057	39,53	0,004	0,99
35°C	0,0383	26,99	1,30	0,99	0,0074	39,59	0,01	0,99
40°C	0,0422	26,89	1,37	0,99	0,0100	38,91	0,01	0,99
Başlangıç boyar madde konsantrasyonu								
50 mg/L	0,0238	16,22	1,16	0,98	0,0297	20,33	0,03	0,99
100 mg/L	0,0141	30,95	2,03	0,98	0,0040	40,65	0,02	0,99
200 mg/L	0,0090	48,58	2,03	0,99	0,0007	68,97	0,09	0,99
300 mg/L	0,0083	67,94	1,71	0,99	0,0004	94,34	0,08	0,99
400 mg/L	0,0069	82,80	1,14	0,99	0,0001	136,99	0,17	0,97

olmadığını ve biyosorpsiyon kinetiğinin iki veya daha fazla mekanizma tarafından kontrol edildiğini göstermektedir [45, 46]. Deneysel verilerin Elovich kinetik modeliyle uyumluluğu ise kimyasal biyosorpsiyonun hızı sınırlayıcı adım olabileceğine işaret etmektedir.

### 3.6. Biyosorpsiyon İzotermi (Biosorption Isotherm)

Adsorpsiyon izotermi, denge koşullarında adsorbat ve adsorban arasındaki etkileşimi ve adsorpsiyon mekanizmasını açıklamak için kullanılır. Çalışmadan elde edilen denge verileri Tablo 2'de verilmiş olan Freundlich, Langmuir, Temkin ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modelleri kullanılarak analiz edilmiştir. Elde edilen model sabitleri ve istatistiksel veriler Tablo 7'de gösterilmiştir. Tablo 7 incelendiğinde üç izoterm modeli için de yüksek korelasyon katsayılarının elde edildiği, dolayısıyla deneysel verilerin üç modele de uyduğu görülmektedir. Ancak korelasyon katsayıları (r) temel alındığında RO boyar maddesinin aktif kefir biyokütlesi ile konvansiyonel ve sonikasyon destekli biyosorpsiyonu için elde edilen denge verilerinin Langmuir izotermine diğer izoterm modellerinden daha yüksek seviyede uygunluk gösterdiği açıktır. Langmuir izoterm modelinin deneysel verilere uygunluğu Şekil 7'de grafiksel olarak ayrıca gösterilmiştir.

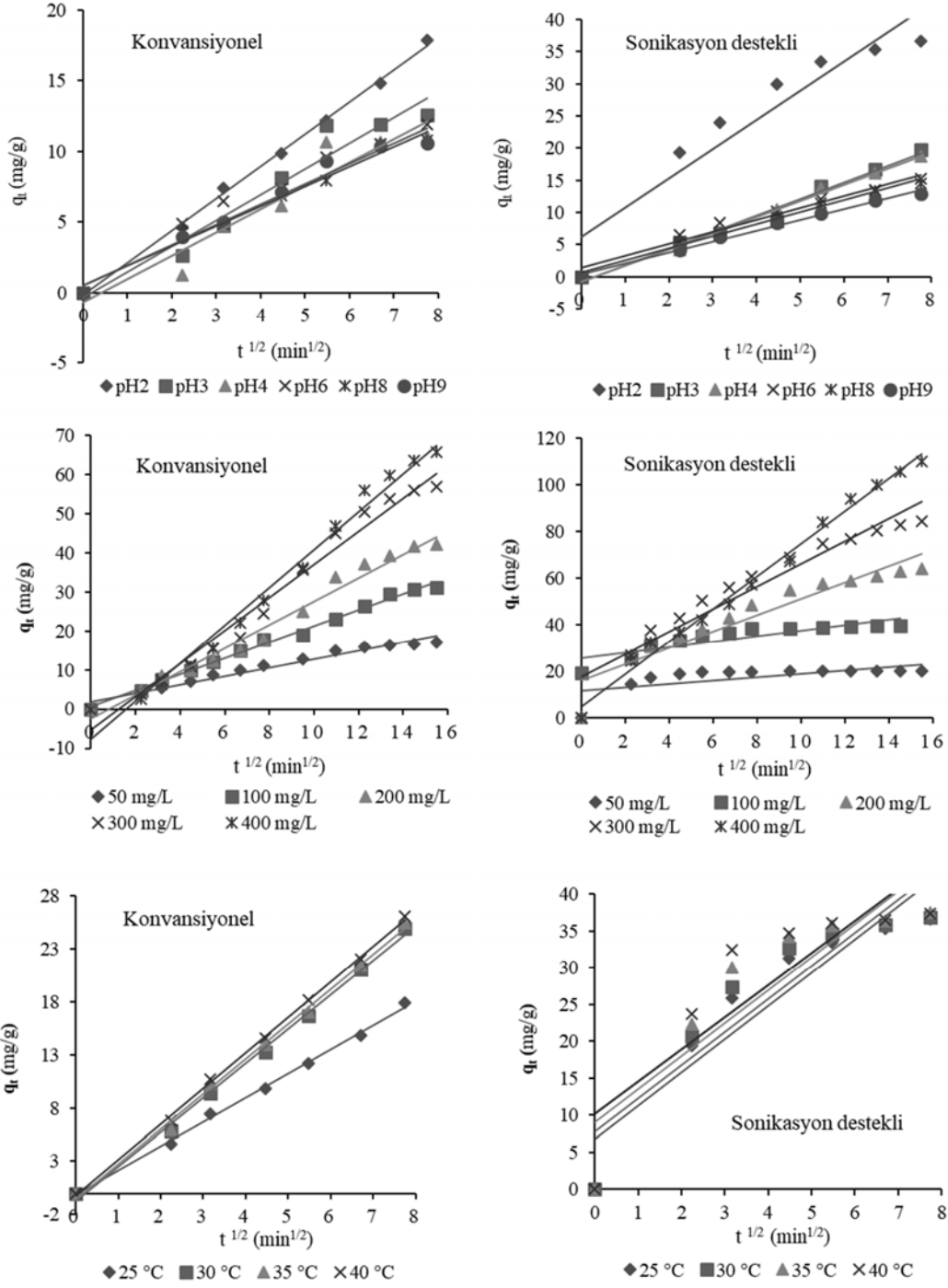
Deneysel verilerin Langmuir modeline yüksek seviyede uygunluğu, boyar madde biyosorpsiyonunun homojen biyokütle yüzeyi üzerinde tek tabakalı olarak gerçekleştiğini belirtmektedir. Model konvansiyonel ve sonikasyon destekli biyosorpsiyon prosesleri için maksimum biyosorpsiyon kapasitelerinin sırasıyla 90,33 mg/g ve 107,99 mg/g olduğunu göstermiştir. Deneysel verilerin Freundlich modeline iyi uyumu çok katmanlı heterojen adsorpsiyon bölgelerinin varlığına işaret etmektedir. Model için elde edilen adsorpsiyon şiddeti (n) değerlerinin 1-10 aralığında olması biyosorpsiyon işlemlerinin elverişli olduğunu göstermektedir [47]. Deneysel verilerin Temkin izoterm modeline uyumu, biyokütlenin biyosorpsiyon için eşit enerji dağılımlı bağlanma noktalarına sahip olmadığını, yüzey katmanlarında moleküllerin sorpsiyon ısısının adsorpsiyon ile doğru orantılı olarak azaldığını göstermektedir. Modelden konvansiyonel ve sonikasyon destekli biyosorpsiyon prosesleri için elde edilen  $\ln$  (adsorpsiyon ısı) değerleri (113,47 ve 117,49 J/mol) her iki proses için de biyosorpsiyonun fiziksel olarak gerçekleştiğini göstermektedir

[20]. Dubinin-Radushkevich izoterm modeli, adsorpsiyon prosesinde adsorbanların gözenekli yapısının etkisini hesaba katmak için geliştirilmiştir. Adsorpsiyon işleminin, gözenek duvarlarında katman katman adsorpsiyonun aksine mikro gözenek hacmi doldurma ile ilgili olduğunu varsaymaktadır. D-R modeli, adsorpsiyon enerjisi dolayısıyla adsorpsiyon mekanizmasının fiziksel ya da kimyasal olup olmadığı hakkında bilgi sağlar. Modeldeki  $\beta_{DR}$  parametresi kullanılarak hesaplanan ortalama serbest enerji (E) değeri 8 kJ/mol'den küçük olduğunda adsorpsiyon işleminin fiziksel olarak gerçekleştiği, E değeri 8-16 kJ/mol arasında olduğunda adsorpsiyon işleminin kimyasal olarak gerçekleştiği kabul edilir [21, 48]. Modelden konvansiyonel ve sonikasyon destekli biyosorpsiyon prosesleri için elde edilen E değerleri (129,12 ve 832,61 J/mol), Temkin izotermi ile benzer şekilde her iki proses için de biyosorpsiyonun fiziksel olarak gerçekleştiğini göstermektedir.

### 3.7. Biyosorpsiyon Termodinamiği (Biosorption Thermodynamics)

Biyosorpsiyon proseslerinin termodinamik fizibilitesini ve doğasını değerlendirmek için termodinamik parametreler;  $\Delta G^0$ ,  $\Delta H^0$  ve  $\Delta S^0$  van't Hoff denklemi (Eş. 11) ve Eş. 12 kullanılarak hesaplanmıştır. Biyosorpsiyon prosesleri için çizilen van't Hoff grafikleri Şekil 8'de gösterilmiş, hesaplanan termodinamik parametreler Tablo 8'de sunulmuştur.

Tablo 8'de verilen termodinamik parametreler değerlendirildiğinde; entalpi değişimlerinin ( $\Delta H^0$ ) pozitif değerleri, her iki biyosorpsiyon prosesindeki reaksiyonların endotermik olduğunu, Gibbs serbest enerji değişimlerinin ( $\Delta G^0$ ) negatif değerleri biyosorpsiyon proseslerinin spontane olduğunu ve entropi değişimlerinin ( $\Delta S^0$ ) pozitif değerleri biyosorpsiyon prosesleri sırasında biyokütle/çözeltili ara yüzeyindeki rastlantısallığın arttığını göstermektedir. Biyosorpsiyonun entalpi ( $\Delta H^0$ ) değerleri biyosorpsiyonun tipi hakkında da bilgi vermektedir. Entalpi değeri 2,1-20,9 kJ/mol arasında ise biyosorpsiyon fiziksel olarak, entalpi değeri 80-200 kJ/mol aralığında ise biyosorpsiyon kimyasal olarak meydana gelmektedir [49]. Ayrıca fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonlar için  $\Delta G^0$  değerleri genellikle sırasıyla 0 - 20 kJ/mol ve 80 - 400 kJ/mol arasında değişmektedir [20]. Bu durumda elde edilen sonuçlar doğrultusunda kefir biyokütlesi üzerine RO boyar maddesinin konvansiyonel ve sonikasyon destekli biyosorpsiyonu doğası gereği fiziksel olarak



Şekil 6. Deneysel verilerin parçacık içi difüzyon modeline uygunluğu (Fitness of experimental data to intraparticle diffusion model)

kabul edilebilir. Bu sonuç D-R ve Temkin izoterm modelleri ile ortaya konulan sonuçlarla da desteklenmektedir.

#### 4. Simgeler (Symbols)

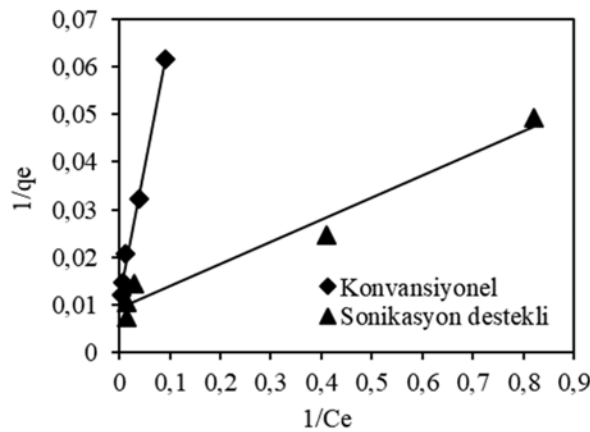
$b_T$	[J. mol <sup>-1</sup> ]	Adsorpsiyon ısısı ile ilgili Temkin sabiti
$C$	[mg.g <sup>-1</sup> ]	Parçacık içi difüzyon model sabiti
$C_e$	[mg.L <sup>-1</sup> ]	Denge anındaki boyar madde konsantrasyonu

$C_0$	[mg.L <sup>-1</sup> ]	Başlangıç boyar madde konsantrasyonu
$C_t$	[mg.L <sup>-1</sup> ]	t anındaki boyar madde konsantrasyonu
$\Delta G^0$	[kJ.mol <sup>-1</sup> ]	Gibbs serbest enerji değişimi
$\Delta H^0$	[kJ.mol <sup>-1</sup> ]	Entalpi değişimi
$\Delta S^0$	[kJ.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]	Entropi değişimi
$E$	[J.mol <sup>-1</sup> ]	Ortalama serbest adsorpsiyon enerjisi
$k_1$	[min <sup>-1</sup> ]	Yalancı birinci mertebe hız sabiti
$k_2$	[g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> ]	Yalancı ikinci mertebe hız sabiti

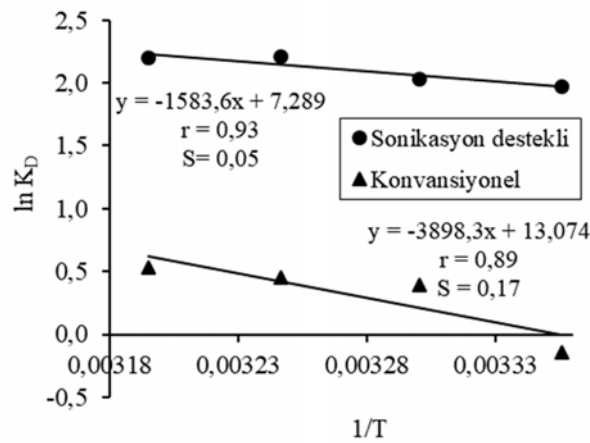
**Tablo 7.** RO boyar maddesinin kefir biyokütlesi ile konvansiyonel ve sonikasyon destekli biyosorpsiyonu için elde edilen izoterm model sabitleri ve istatistiksel veriler

(Constants and statistical data of isotherm models for conventional and sonication assisted biosorption of RO by kefir biomass)

Model		Sonikasyon destekli biyosorpsiyon	Konvansiyonel biyosorpsiyon
Freundlich	$K_F$ (L/mg)	22,71	4,72
	$n$	2,75	1,86
	$S$	0,26	0,09
	$r$	0,95	0,99
Langmuir	$K_L$ (L/mg)	0,20	0,02
	$q_m$ (mg/g)	107,99	90,33
	$S$	0,004	0,002
	$r$	0,98	0,99
Temkin	$K_T$ (L/mg)	2,20	0,16
	$b_T$ (J g/mol mg)	117,49	113,42
	$S$	23,19	6,44
	$r$	0,90	0,98
Dubinin-Radushkevich	$q_s$ (mg/g)	90,92	59,38
	$\beta_{DR}$ (mol <sup>2</sup> /J <sup>2</sup> )	$7,21 \times 10^{-7}$	$2,99 \times 10^{-5}$
	$E$ (J/mol)	832,61	129,12
	$S$	0,33	0,32
	$r$	0,92	0,90



Şekil 7. Deneysel verilerin Langmuir izotermine uygunluğu (Fitness of experimental data to Langmuir isotherm)



Şekil 8. Biyosorpsiyon prosesleri için van't Hoff grafikleri (The van't Hoff plots of the biosorption processes)

**Tablo 8.** RO boyar maddesinin kefir biyokütlesi ile konvansiyonel ve sonikasyon destekli biyosorpsiyonu için hesaplanan termodinamik parametreler

(Determined thermodynamic parameters for conventional and sonication assisted biosorption of RO by kefir biomass)

	$\Delta H^0$ (kJ/mol)	$\Delta S^0$ (kJ/mol.K)	$-\Delta G^0$ (kJ/mol)			
			25°C	30°C	35°C	40°C
Sonikasyon destekli	13,16	0,06	4,89	5,20	5,49	5,80
Konvansiyonel	32,41	0,11	0	0,52	1,07	1,61

$k_p$	[mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1/2</sup> ]	Partikül içi difüzyon hız sabiti
$K_D$	[-]	Dağılım katsayısı
$K_F$	[mg.g <sup>-1</sup> .(mg.L <sup>-1</sup> ) <sup>-1/n</sup> ]	Freundlich sabiti
$K_L$	[L.mg <sup>-1</sup> ]	Langmuir sabiti
$K_T$	[L.mg <sup>-1</sup> ]	Temkin sabiti
$n^{-1}$	[-]	Biyosorpsiyon yoğunluğu
$M$	[g]	Biyokütle (biyosorbent) miktarı
$q_e$	[mg.g <sup>-1</sup> ]	Dengede birim biyosorbent başına adsorplanan madde miktarı
$q_m$	[mg.g <sup>-1</sup> ]	Maksimum biyosorpsiyon kapasitesi
$q_s$	[mg.g <sup>-1</sup> ]	Teorik doygunluk biyosorpsiyon kapasitesi
$q_t$	[mg.g <sup>-1</sup> ]	t anında birim biyosorbent başına adsorplanan madde miktarı
$r$	[-]	Korelasyon katsayısı
$R$	[J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]	İdeal gaz sabiti
RO	[-]	Remazol Turuncu RGB
$S$	[-]	Standart hata
$t$	[min]	Zaman
$T$	[K]	Sıcaklık
$V$	[L]	Hacim
$\alpha$	[mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> ]	Başlangıç biyosorpsiyon hızı
$\beta$	[g.mg <sup>-1</sup> ]	Desorpsiyon sabiti
$\beta_{DR}$	[mol <sup>2</sup> .J <sup>-2</sup> ]	Ortalama serbest adsorpsiyon enerjisi ile ilişkili aktivite katsayısı
$\epsilon$	[J.mol <sup>-1</sup> ]	Polani potansiyeli

## 5. Sonuçlar (Conclusions)

Aktif kefir biyokütelleri ile RO boyar maddesinin konvansiyonel ve sonikasyon destekli biyosorpsiyonu farklı proses şartlarında incelenmiştir. İki yöntem için de, % boyar madde giderimi başlangıç pH'ı ve başlangıç boyar madde konsantrasyonunun artması ile azalmış, sıcaklığın artması ile artmıştır. Çalışılan tüm koşullarda konvansiyonel biyosorpsiyona kıyasla sonikasyon destekli biyosorpsiyonda daha yüksek giderim verimleri elde edilmiş ve biyosorpsiyon için denge süreleri önemli ölçüde azalmıştır. pH 2 değerinde, 25°C sıcaklık ve 100 mg/L başlangıç boyar madde konsantrasyonunda, konvansiyonel ve sonikasyon destekli biyosorpsiyon işlemleri ile sırası ile %74,62 ve %95,18 boyar madde giderimi elde edilmiş ve biosorpsiyonların dengeye sırası ile 210 ve 45 dakikada ulaştığı belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar, sonikasyonun giderim verimine katkısının (iyileştirme etkisinin) özellikle düşük sıcaklık ve pH değerlerinde ve yüksek boyar madde konsantrasyonlarında daha yüksek olduğunu göstermiştir. Kinetik verilerin analizi sonucunda; RO boyar maddesinin aktif kefir biyokütlesi ile konvansiyonel biyosorpsiyonunun yalancı-birinci mertebe kinetik modeli ile, sonikasyon destekli biyosorpsiyonunun yalancı-ikinci mertebe kinetik modeli ile ifade edilebileceği saptanmıştır. Denge verilerinin analizi sonucunda, boyar madde biyosorpsiyonunun her iki proses için de Langmuir izoterm modeli ile ifade edilebileceği görülmüştür. Model, konvansiyonel ve sonikasyon destekli biyosorpsiyonlarda kefir biyokütlesinin adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin sırası ile 90,33 mg/g ve 107,99 mg/g olduğunu göstermiştir. Termodinamik analiz, aktif kefir biyokütlesi tarafından RO'nun konvansiyonel ve sonikasyon destekli biyosorpsiyonunun

endotermik olduğunu, spontane ve fiziksel olarak gerçekleştiğini göstermiştir. Elde edilen sonuçlar, kefir biyokütellerinin boyar madde giderimi için iyi bir biyosorbent olduğunu ve canlı organizmalarla gerçekleştirilen biyosorpsiyon işlemlerinde sonikasyonun proses verimliliğini artırmak için etkili bir yöntem olarak kullanılabilirliğini göstermiştir.

## Kaynaklar (References)

1. Carr C., Chemistry of the Textile Industry, First Edition, Chapman and Hall GmbH, Glasgow, 1995.
2. Lacasse K., Baumann W., Textile Chemicals, First Edition, Springer, Berlin, 2005.
3. Hunger K., Industrial Dyes Chemistry Properties Applications, First Edition, Wiley-VCH, Darmstadt, 2003.
4. Khatri A., Peerzada M. H., Mohsin M., White M., A review on developments in dyeing cotton fabrics with reactive dyes for reducing effluent pollution, Journal of Cleaner Production, 87(1), 50–57, 2015.
5. Karim E., Dhar K., Hossain T., Decolorization of Textile Reactive Dyes by Bacterial Monoculture and Consortium Screened from Textile Dyeing Effluent, Journal of Genetic Engineering and Biotechnology, 16, 375-380, 2018.
6. Lellis B., Fávoro-Polonio C.Z., Pamphile J.A., Polonio J.C., Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms, Biotechnol. Res. Innov., 3, 275-290, 2019.
7. Islam M.R., Mostafa M.G., Textile Dyeing Effluents and Environment Concerns, J. Environ. Sci. & Natural Resources, 11, 131-144, 2018.
8. 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 the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University, 34 (3), 1227-1240, 2019.
9. Zhu J., Li J., Li Y., J. Guo, Yu X., Peng L., Han B., Zhu Y., Zhang Y., Adsorption of phosphate and photodegradation of cationic dyes with BiOI in phosphate-cationic dye binary system, Sep. Purif. Technol., 223, 196-202, 2019.
10. Okur M., Dolunay D., Koyuncu E., The evaluation of hydroxyapatite synthesized from waste eggshell in the adsorption of Remazol N. Blue RGB dye, Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University, 35 (1), 419-430, 2020.
11. Cervantes F.J., Dos Santos A.B., Reduction of azo dyes by anaerobic bacteria: microbial and biochemical aspects, Rev. Environ. Sci. Biotechnol., 10, 125-137, 2011.
12. Esmaeli A., Kalantari M., Bioremoval of an azo textile dye, Reactive Red 198 by *Aspergillus flavus*, World J. Microbiol. Biotechnol., 8, 1125-1131, 2012.
13. Joshi P.A., Jaybhaye S., Mhatre K., Biodegradation of dyes using consortium of bacterial strains isolated from textile effluent, Eur. J. Exp. Biol., 5, 36-40, 2015.
14. Asfaram A., Ghaedi M., Hajati S., Goudarzi A., Dil E.A., Screening and optimization of highly effective ultrasound assisted simultaneous adsorption of cationic dyes onto Mn-doped Fe3O4-nanoparticle-loaded activated carbon, Ultrason. Sonochem., 34, 1-12, 2017.
15. Ealias A.M., Saravanakumar M.P., A critical review on ultrasonic assisted dye adsorption: Mass transfer, half-life and half-capacity concentration approach with future industrial perspectives, Crit. Rev. Env. Sci. Tech., 49 1959-2015, 2019.
16. Zhang W., Liang Y., Wang J., Zhang Y., Gao Z., Yang Y., Yang K., Ultrasound-assisted adsorption of Congo red from aqueous solution using Mg-Al-CO3 layered double hydroxide, Appl. Clay. Sci., 174, 100-109, 2019.
17. Djelloul C., Housseine A., Ultrasound-assisted removal of methylene blue from aqueous solution by milk thistle seed, Desalination and Water Treatment, 51, 5805-5812, 2013.

18. Apar D.K., Demirhan E., Ozel B., Özbek B., Kefir grain biomass production: influence of different culturing conditions and examination of growth kinetic models, *J. Food Process. Eng.*, 40, e12332, 2017.
19. Erdoğan A.O., Apar D.K., Biosorption of reactive dye Remazol Ultra Red RGB by metabolically active kefir biomass, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 36 (2),1055-1073, 2021.
20. Sawasdee S., Watcharabundit P., Equilibrium, kinetics and thermodynamic of dye adsorption by low cost adsorbents, *Int. J. Chem. Eng. Appl.*, 6, 444-449, 2015.
21. Şenol Z.M., Gürsoy N., Şimşek Ş., Özer A., Karakuş N., Removal of food dyes from aqueous solution by chitosanvermiculite beads, *International Journal of Biological Macromolecules*, 148, 635–646, 2020.
22. Jenab A., Roghanian R., Emtiazi G., Ghaedi K., Manufacturing and structural analysis of antimicrobial kefir/polyethylene oxide nanofibers for food packaging, *Iran. Polym. J.*, 26, 31-39, 2017.
23. Chen Z., Shi J.L., Yang X.J., Nan B., Liu Y., Wang Z.F., Chemical and physical characteristics and antioxidant activities of the exopolysaccharide produced by Tibetan kefir grains during milk fermentation, *Int. Dairy J.*, 43, 15-21, 2015.
24. Radhouani H., Gonçalves C., Maia F.R., Oliveira J.M., Reis R.L., Kefiran biopolymer: evaluation of its physicochemical and biological properties, *J. Bioact. Compat. Polym.*, 33, 461–478, 2018.
25. Bartošová A., Blinová L., Sirotiak M., Michalíková A., Usage of FTIR-ATR as non-destructive analysis of selected toxic dyes, *Res. Pap. Fac. Mater. Sci. Technol. Slovak Univ. Technol.*, 25, 103–111, 2017.
26. Das A., Mishra S., Removal of textile dye reactive green- 19 using bacterial consortium: process optimization using response surface methodology and kinetics study, *J. Environ. Chem. Eng.*, 5, 612–627, 2017.
27. Ekambaram S.P., Perumal S.S., Annamalai U., Decolorization and biodegradation of remazol reactive dyes by *Clostridium* species, *3 Biotech*, 6 (20), 1-8, 2016.
28. Gad H.M.H., El-Hakim A., Daifullah A.M., Impact of surface chemistry on the removal of indigo carmine dye using apricot stone active carbon, *Adsorpt. Sci. Technol.*, 25, 327-341, 2007.
29. Wang X.S., Zhou Y., Jiang Y., Removal of methylene blue from aqueous solution by non-living biomass of marine algae and freshwater macrophyte, *Adsorpt. Sci. Technol.*, 26, 853-863, 2009.
30. Sundaram J., Mellein B.R., Mitragotri S., An experimental and theoretical analysis of ultrasound-induced permeabilization of cell membranes, *Biophys. J.*, 84, 3087-3101, 2003.
31. Dai C.H., Xiong F., He R.H., Zhang W.W., Ma H., Effects of low-intensity ultrasound on the growth, cell membrane permeability and ethanol tolerance of *Saccharomyces cerevisiae*, *Ultrason. Sonochem.*, 36, 191-197, 2017.
32. Singh A.L., Chaudhary S., Kumar S., Kumar A., Singh A., Yadav A., Biodegradation of Reactive Yellow-145 azo dye using bacterial consortium: A deterministic analysis based on degradable Metabolite, phytotoxicity and genotoxicity study, *Chemosphere*, 300, 134504, 2022.
33. Hameed B.B., Ismail Z.Z., New application of gelatin and starch as biocarriers for the biodegradation of reactive blue azo dye using immobilized mixed cells, *Preparative Biochemistry & Biotechnology*, 52 (5), 561–56, 2022.
34. Priyanka J.V., Rajalakshmi S., Kumar P.S., Krishnaswamy V.G., Al Farraj D. A., Elshikh M.S., Gawwad M.R.A., Bioremediation of soil contaminated with toxic mixed reactive azo dyes by co-cultured cells of *Enterobacter cloacae* and *Bacillus subtilis*, *Environmental Research*, 204, 112136, 2022.
35. Barathi S., Aruljothi K.N., Karthik C., Padikasan I.A., Ashokkumar V., Biofilm mediated decolorization and degradation of reactive red 170 dye by the bacterial consortium isolated from the dyeing industry wastewater sediments, *Chemosphere*, 286, 131914, 2022.
36. Hameed B.B., Ismail Z.Z., Biodegradation of reactive yellow dye using mixed cells immobilized in different biocarriers by sequential anaerobic/aerobic biotreatment: experimental and modelling study, *Environmental Technology*, 42 (19), 2991–3010, 2021.
37. Akansha K., Yadav A.N., Kumar M., Chakraborty D., Sachan S.G., Decolorization and degradation of reactive orange 16 by *Bacillus stratosphericus* SCA1007, *Folia Microbiologica*, 67, 91–102, 2022.
38. Shahi A., Chellam P.V., Verma A., Singh R.S., A comparative study on the performance of microbial fuel cell for the treatment of reactive orange 16 dye using mixed and pure bacterial species and its optimization using response surface methodology, *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 48, 101667, 2021.
39. Ruscasso F., Cavello I., Butler M., Lopez Loveira E., Curutchet G., Cavalitto S., Biodegradation and detoxification of reactive orange 16 by *Candida sake* 41E, *Bioresource Technology Reports*, 15, 100726, 2021.
40. Šlosarčíková P., Plachá D., Malachová K., Rybková Z., Novotný C., Biodegradation of Reactive Orange 16 azo dye by simultaneous action of *Pleurotus ostreatus* and the yeast *Candida zeylanoides*, *Folia Microbiol.*, doi: 10.1007/s12223-019-00767-3, 2020.
41. Acemioglu B., Removal of a reactive dye using NaOH-activated biochar prepared from peanut shell by pyrolysis process, *International Journal of Coal Preparation and Utilization*, 42 (3), 671-693, 2022.
42. Acemioglu B., Use of peanut shell-based polyurethane type rigid foam in removing remazol orange RGB dye from aqueous solution, *Int. J. Chem. Technol.*, 4 (1), 79-89, 2020.
43. Erdoğan A.O., Apar D.K., Bioremoval of reactive dye Remazol Navy by kefir grains, *Appl. Biol. Chem.*, 62 (22), 1-11, 2019.
44. Ayed L., Zmantar T., Bayar S., Charef A., Achour S., Mansour H.B., El Mzoughi R., Potential Use of Probiotic Consortium Isolated from Kefir for Textile Azo Dye Decolorization, *J. Microbiol. Biotechnol.*, 29 (10), 1629–1635, 2019.
45. Ojedokun A.T., Bello O.S., Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of Congo red dye using guava leaf-based activated carbon, *Appl. Water Sci.*, 7, 1965-1977, 2017.
46. Kanmaz N., Acar M., Yilmazoğlu M., Hızal J., Rhodamine B and murexide retention onto sulfonated poly (ether ether ketone) (sPEEK), *Colloids and Surfaces A*, 605, 125341, 2020.
47. Ajenifuja E., Ajao J.A., Ajayi E.O.B., Adsorption isotherm studies of Cu(II) and Co(II) in high concentration aqueous solutions on photocatalytically modified diatomaceous ceramic adsorbents, *Appl. Water Sci.*, 7, 3793-3801, 2017.
48. 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.
49. Liu Y., Is the Free Energy Change of Adsorption Correctly Calculated, *J. Chem. Eng. Data*, 54, 1981-1985, 2009.

