



Biosorption of reactive dye Remazol Ultra Red RGB by metabolically active kefir biomass

Ali Osman Erdoğan^{ID}, Dilek Kılıç Apar^{ID}

Chemical Engineering Department, Yıldız Technical University, İstanbul, 34210, Turkey

Highlights:

- Removal of Remazol Ultra Red RGB dye
- Effectiveness of living kefir biomass as biosorbent
- Optimization, kinetics and isotherm models

Keywords:

- Remazol Red RGB,
- kefir biomass,
- biosorption,
- kinetics,
- isotherm

Article Info:

Research Article
Received: 04.09.2019
Accepted: 11.10.2020

DOI:

10.17341/gazimmfd.615654

Correspondence:

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

Graphical/Tabular Abstract

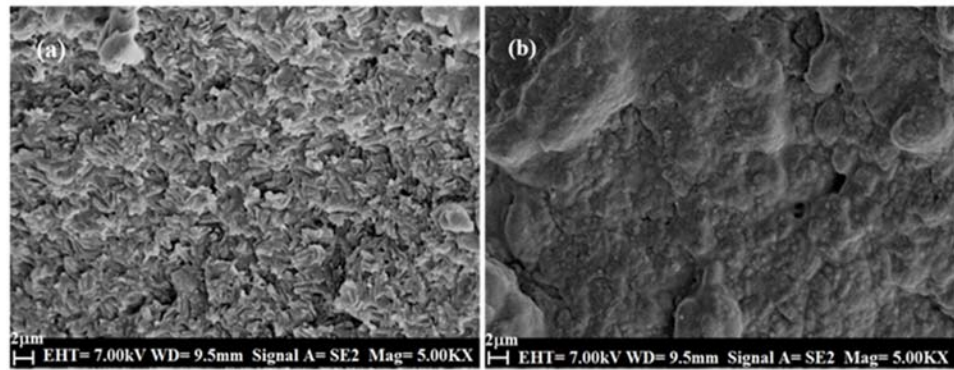


Figure A. Sem views of kefir biomass (a) before and (b) after biosorption

Purpose: Removal of Remazol Ultra Red RGB textile dye with living kefir biomass was studied in order to explore the potential use of kefir biomass as biosorbent for dye removal from aqueous solutions.

Theory and Methods: Effects of initial pH (2, 2.5, 3, 3.5, 4, 5, 6, 7, 8), temperature (18, 25, 32, 39°C), shaking rate (0, 140, 300 rpm) and initial dye concentration (50, 75, 100, 200, 400 mg/L) on biosorption were investigated with respect to time in batch mode operation. Kinetic data were analysed using Pseudo first order, Pseudo second order, Elovich and intraparticle diffusion kinetic models to determine the biosorption kinetics. To further explore the biosorption mechanism the equilibrium data were evaluated using Langmuir, Freundlich and Temkin isotherm models.

Results: 93% dye removal was attained in 180 min processing time by using 2.4 g/L kefir biomass for 100 mg/L initial dye concentration at pH 2 and 25°C. The maximum adsorption capacity for kefir biomass was obtained as 118 mg/g at 400 mg/L dye concentration. Successively performed biosorption experiments showed that the kefir biomass is reusable. SEM analysis and UV-Vis spectral scan results imply that the removal of dye is mainly through biosorption. As a result of the modelling studies it was determined that the biosorption of Remazol Red RGB by kefir biomass could be represented with Pseudo first order kinetic and Temkin isotherm models.

Conclusion: Results showed that the kefir biomass offered a significant potential as an effective, environmentally friendly and economical biosorbent for the treatment of wastewaters containing dyes.



Remazol Ultra Kırmızı RGB reaktif boyar maddesinin metabolik olarak aktif kefir biyokütlesi ile biyosorpsiyonu

Ali Osman Erdoğan^{ID}, Dilek Kılıç Apar^{ID}

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

Ö N E Ç İ K A N L A R

- Remazol Ultra Kırmızı RGB boyar maddesinin giderimi
- Canlı formda kefir biyokütlesinin biyosorbent olarak etkinliği
- Optimizasyon, adsorpsiyon kinetiği ve izoterm modelleri

Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi

Geliş: 04.09.2019

Kabul: 11.10.2020

DOI:

10.17341/gazimmfd.615654

Anahtar Kelimeler:

Remazol Kırmızı RGB,
biyosorpsiyon,
kefir biyokütlesi,
kinetik,
izoterm

ÖZET

Bu çalışmada, canlı formda kefir biyokütlesi ile sulu çözeltilerden Remazol Ultra Kırmızı RGB boyar maddesinin biyosorpsiyon yöntemi ile giderimi incelenmiştir. Biyosorpsiyon prosesini optimize etmek ve modellemek amacı ile deneyler kesikli olarak, farklı pH (2-2,5-3-3,5-4-5-6-7-8), sıcaklık (18- 25-32-39°C), çalkalama hızı (0-140-300 rpm) ve başlangıç boyar madde derişimlerinde (50-75-100-200-400 mg/L) gerçekleştirilmiştir. pH 2'de, 25°C sıcaklıkta, 100 mg/L başlangıç boyar madde derişiminde, 2,4 g/L kefir biyokütlesi kullanılarak gerçekleştirilen 180 dakikalık biyosorpsiyon işlemi sonunda %93 oranında boyar madde giderimi elde edilmiştir. Kefir biyokütlesi için maksimum biyosorpsiyon kapasitesi değeri 400 mg/L başlangıç boyar madde derişiminde 118 mg/g olarak elde edilmiştir. Ardışık olarak gerçekleştirilen biyosorpsiyon deneyleri kefir biyokütlesinin tekrar kullanılabilir olduğunu göstermiştir. Gerçekleştirilen modelleme çalışmaları sonucunda, kefir biyokütlesi ile boyar madde biyosorpsiyon kinetiğinin yalnızca birinci derece kinetik modeliyle, biyosorpsiyon dengesinin ise Temkin izoterm modeliyle ifade edilebileceği belirlenmiştir.

Biosorption of reactive dye Remazol Ultra Red RGB by metabolically active kefir biomass

H I G H L I G H T S

- Removal of Remazol Ultra Red RGB dye
- Effectiveness of living kefir biomass as biosorbent
- Optimization, kinetics and isotherm models

Article Info

Research Article

Received: 04.09.2019

Accepted: 11.10.2020

DOI:

10.17341/gazimmfd.615654

Keywords:

Remazol Red RGB,
biosorption,
kefir biomass,
kinetics,
isotherm

ABSTRACT

In the present study biosorptive removal of Remazol Ultra Red RGB textile dye from aqueous solutions with living kefir biomass was investigated. The experiments were carried out at batch operation mode under different process conditions such as initial pH (2-2.5-3-3.5-4 -5- 6-7-8), temperature (18-25-32-39°C), shaking rate (0-140-300 rpm) and initial dye concentration (50-75-100-200-400 mg/L) to optimize and model the biosorption process. 93% dye removal was attained in 180 min processing time by using 2.4 g/L kefir biomass for 100 mg/L initial dye concentration at pH 2 and 25°C. The maximum adsorption capacity for kefir biomass was obtained as 118 mg/g at 400 mg/L dye concentration. Successively performed biosorption experiments showed that the kefir biomass is reusable. As a result of the modelling studies performed the biosorption kinetics and the equilibrium by kefir biomass were best described respectively with the Pseudo first order and the Temkin models.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Tekstil, deri, kâğıt, kozmetik, ilaç, gıda ve plastik gibi pek çok sanayi dalında boyar maddeler renklendirme amacıyla kullanılmaktadır [1, 2]. Yaklaşık 10 000 farklı boyar madde mevcuttur ve tüm dünyada yılda 700 000 ton'a yakın sentetik boyar madde üretimi yapılmaktadır [3]. Boyar maddeler başka sanayilerde kullanılmadan kendi üretim proseslerinde bile yüksek miktarda atık su oluşumuna neden olmaktadır. Boyar maddelerin en çok kullanıldığı sektör olan tekstil endüstrisinde, boyama ve apre (bitim işlemi) aşamalarında %50'ye varan oranlarda boyar madde firesi verilmektedir [3, 4]. Tekstil endüstrisinde yılda ortalama 280 000 ton boyar madde atık sulara karışmaktadır [5].

Işık ve yıpratıcı etkilere karşı dirençli olarak üretilmiş olan sentetik boyar maddelerin yapıları gereği bozunması ve konvansiyonel aktif çamur yöntemleri ile atık suların giderilmesi zordur [1]. Hatta reaktif boyar maddeler bu sistemlerden neredeyse hiç etkilenmeden geçmektedirler [4]. Boyar maddelerden kaynaklı renkli atık sular, suyun görünüşünü bozarak görsel bir rahatsızlığa neden olmakla beraber, çevre ve insan sağlığını olumsuz etkilemektedir. Boyar madde içeren atıksular bitkilerin klorofil sentezini azaltarak büyümelerini engellemektedir. Renkli atıksular nedeniyle balık ve kabuklu deniz canlılarında mutajenik ve kanserojen maddeler birikmektedir. Tüketim yolu ile dolaylı olarak insanlara geçen bu maddeler, ağır fizyolojik ve psikolojik bozukluklara sebep olmakta, etkileri ölümcül seviyelere ulaşabilmektedir. Özellikle azo boyar maddelerin toksik ve mutajenik etkisi sebebi ile kanserojen oldukları bilinmektedir [6, 7].

Günümüzde sulu ortamlardan boyar maddelerin giderimi için kullanılan birçok fiziksel ve kimyasal yöntem mevcuttur. Bunlardan en çok kullanılanları adsorpsiyon, koagülasyon, flokülasyon, çöktürme, membran filtrasyonu, oksidasyon ve iyon değişimidir. Ancak bu yöntemler aşırı miktarda kimyasal kullanımı, yüksek maliyet, toksit çamur birikimi, atık derişimine bağlı teknik sınırlamalar, etkili renk giderimi sağlayamama gibi dezavantajlar içermektedir [8, 9, 10]. Bu nedenle, araştırmacılar var olan boyar madde giderim yöntemlerinin kimyasal, ekonomik ya da her iki yönden eksiklerini gidermek amacıyla iyileştirmeler yapmaya veya tamamen yeni yöntemler oluşturmaya yönelmişlerdir.

Son yıllarda, büyük hacimli atık suların etkili ve ekonomik olarak boyar madde giderimi için mikroorganizmaların kullanıldığı biyolojik yöntemler gündeme gelmiştir. Boyar madde gideriminde en çok çalışılan mikroorganizma sınıfını mantarlar oluşturmaktadır [11]. Ayrıca *Nostoc linckia* [1], *Micrococcus* sp.[12], *Lysinibacillus* sp. [13], *Pseudomonas putida* [14], *Streptomyces microflavus* [15], *Pseudomonas stutzeri*, *Acinetobacter baumannii* [16], *Bacillus pseudomycoloides*[17], *Aliiglaciecola lipolytica* [18] gibi birçok bakteri ve *Saccharomyces cerevisiae* [19, 20], *Diutina rugosa* [21], *Candida boidinii* [22], *Candida tropicalis* [23], *Pichia occidentalis* [24] gibi birçok maya türünün de boyar

madde ve toksik bileşenlerini giderdiği ve/veya bozundurduğu rapor edilmiştir. Her ne kadar saf kültürlerle boyar madde giderimi birçok araştırmacı tarafından etkili bulunsa da, son yıllarda gerçek atık sulardan boyar madde gideriminde saf kültürlerle kıyasla daha etkili ve gerçekçi bir çözüm sağlayacağı düşüncesiyle, karışık mikrobiyal kültürlerin kullanımının araştırıldığı çalışmalar gündeme gelmiştir. Das ve Mishra [25] tarafından gerçekleştirilen çalışmada, Reaktif Yeşil-19 boyar maddesinin giderimi için iki farklı bakteri suşu (*Zobellella taiwanensis* AT 1-3 ve *Bacillus pumilus* HKG212) izole edilmiş ve boyar madde gideriminde bakteri suşlarının ayrı ayrı ve karışım halinde etkinliği incelenmiştir. Çalışmada bakteri suşları birlikte kullanıldığında daha yüksek oranda renk giderimi elde edildiği rapor edilmiştir. Benzer şekilde, Evans Mavi ve Brilliant Yeşili boyar maddelerinin, *Aeromonas hydrophila*, *Citrobacter* sp. ve *Pseudomonas putida* bakterileri ile gideriminin, bakterilerin tek tek ve ikili karışımlar halinde kullanılarak araştırıldığı çalışmada [26], karışık kültürler ile daha yüksek giderim verimi elde edildiği bildirilmiştir. Karim vd. [27] tarafından gerçekleştirilen çalışmada, beş farklı boyar maddenin gideriminde (Novacron Turuncu FN-R, Novacron Brilliant Mavi FN-R, Novacron Süper Siyah G, Bezema Sarı S8-G ve Bezema Kırmızı S2-B), izole edilen 5 farklı bakteri suşunun (*Neisseria* sp., *Vibrio* sp., *Bacillus* sp.1, *Bacillus* sp.2 ve *Aeromonas* sp.) ayrı ayrı ve karışım halinde etkinliği incelenmiş ve bakteri konsorsiyumunun boyar maddelerin gideriminde tekli suşlara göre çok daha etkili olduğu rapor edilmiştir. Kurade vd. [28] tarafından gerçekleştirilen çalışmada ise, farklı renk özelliklerine sahip iki gerçek tekstil atığı çözeltilerinin ve bir sentetik tekstil atığı çözeltilerinin renk gideriminde, *Brevibacillus laterosporus* ve *Galactomyces geotrichum* bakteri ve maya suşlarının, tek tek ve karışım halinde etkinliği incelenmiştir. Çalışmada, mikroorganizma suşları bitlikte kullanıldıklarında, tüm çözeltiler için elde edilen renk gideriminin çok daha yüksek olduğu rapor edilmiştir.

Kefir taneleri, probiyotik fermente bir süt ürünü olan kefir ieeğinin mayalanmasında kullanılan, laktik asit ve alkol fermentasyonunu sağlayan başlatıcı kültürdür. Kefir taneleri, yapışkan jelatinimsi bir polisakkarit matriste canlı bakteri (*Lactobacillus*, *Lactococcus*, *Leuconostoc* gibi laktik asit bakterileri) ve mayaları (örn: *Kluyveromyces*, *Candida*, *Saccharomyces* ve *Pichia*) içeren, sarı/beyaz renkte 3-20 mm arasında değişen apta, küçük karnabahar andıran görüntüde yumru şekilde biyokütlelerdir [29, 30]. Geleneksel kefir ieeği üretimi, sütün belirli bir miktarda kefir tanesi ile aşılansarak 20-25°C'de, 18-24 saat süre ile fermentasyona bırakılması ile gerçekleştirilir. Fermentasyon işleminin sonunda, kefir ieeği süzülerek kefir tanelerinden ayrılır ve tüketime hazır halde saklanır. İeekten ayrılan kefir taneleri yeni bir fermentasyon için kullanılabilir. Fermentasyonla birlikte kefir taneleri ürer ve birkaç gün içinde belirli (sabit) miktardaki süt için aşırı hale gelirler. Bir yan ürün (veya atık) olarak, geleneksel fermente kefir ieeği üretiminden elde edilen kefir biyokütlesi, farklı alanlarda değerlendirilebilir [31, 32].

Çok çeşitli bakteri ve maya türü içeren kefir tanesinin karmaşık mikrobiyal yapısında 50 den fazla mikroorganizma türü bulunduğu belirlenmiştir [33]. Yukarıda da bahsedildiği gibi gerçek atık sulardan boyar madde gideriminde saf kültürlerle kıyasla karışık mikrobiyal kültürlerin kullanımının daha etkili ve gerçekçi bir çözüm sağlayacağı düşünülmektedir. Bu nedenle bu çalışmada doğal olarak karmaşık bir mikrofloraya sahip olan canlı formda kefir biyokütlesi ile tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan reaktif Remazol Ultra Kırmızı boyar maddesinin biyosorpsiyon yöntemi ile giderimi amaçlanmıştır. Kefir biyokütlesi ile sulu ortamdan reaktif Remazol Ultra Kırmızı boyar madde giderimi ilk olarak bu çalışmada gerçekleştirilmiş ve giderim işlemine pH, sıcaklık, çalkalama hızı ve başlangıç boyar madde derişiminin etkisi incelenmiştir. Biyosorpsiyon mekanizmasını belirleyebilmek için, elde edilen kinetik verilerin yalancı birinci merteye, yalancı ikinci merteye, Elovich ve parçacık içi difüzyon kinetik modellerine, denge verilerinin Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modellerine uygunluğu incelenmiştir.

2. DENEYSEL METOT (EXPERIMENTAL METHOD)

2.1. Kefir Biyokütlesi ve Üretimi (Kefir Biomass and Biomass Growth)

Kefir taneleri, Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Süt Teknolojisi Laboratuvarı'ndan (İzmir/Türkiye) temin edilmiştir. Kefir taneleri oda koşullarında ($25 \pm 2^\circ\text{C}$) peynir altı suyuna inkübe edilerek çoğaltılmıştır. Peynir altı suyu çözeltisi %5 laktoz içerecek şekilde Maybi (Tekirdağ/Türkiye) firmasından temin edilen peynir altı suyu tozu kullanılarak hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltinin pH'ı kontrol edilerek 6.8 değerine ayarlanmıştır (pH ayarı, 0,1 M KOH ve 0,1 M HCl kullanılarak gerçekleştirilmiştir). Çözeltiye kefir başlatıcı kültürü ilave edilerek çalkalama kullanılmadan inkübasyona bırakılmıştır. Inkübasyon ortamı 24 saatlik periyotlarla yenilenmiştir. Biyokütle üretimi, deneylerde kullanılacak miktarda kefir biyokütlesi elde edilinceye kadar sürdürülmüştür. Üretilen kefir biyokütlesi deneylerde canlı olarak herhangi bir işleme tabi tutulmadan kullanılmıştır.

2.2. Boyar Madde ve Kimyasallar (Dye and Chemicals)

Çalışmada kullanılan reaktif boyar madde; Remazol Ultra Kırmızı RGB, DyStar Kimya San. ve Tic. Ltd. Şti.'den (İstanbul/Türkiye) temin edilmiştir. Kullanılan diğer tüm kimyasallar analitik saflıkta olup Sigma-Aldrich (İstanbul/Türkiye) firmasından temin edilmiştir.

2.3. Biyosorpsiyon Deneyleri (Biosorption Experiments)

Biyosorpsiyon deneyleri 250 ml'lik erlenlerde, 100 ml çalışma hacminde gerçekleştirilmiştir. Erlene alınan boya çözeltisi istenilen sıcaklık değerine getirildikten ve pH ayarı yapıldıktan sonra (pH ayarı, 0,1 M KOH ve 0,1 M HCl kullanılarak gerçekleştirilmiştir), erlen sıcaklık kontrollü çalkalamalı inkübatöre yerleştirilmiş ve çözeltiye belirlenen

miktarda kefir biyokütlesi ilave edilerek biyosorpsiyon işlemi başlatılmıştır. Gerçekleştirilen deneylerde boyar madde biyosorpsiyonu zamana karşı incelenmiş ve biyosorpsiyon kapasitesi ve % boyar madde giderimi, belirli zaman aralıklarında çözeltilen alınan örneklerin, santrifüjlendikten sonra, absorbans değerlerinin 520 nm (λ_{max}) dalga boyunda ölçülmesi ile belirlenmiştir.

Ölçülen absorbans değerleri kalibrasyon grafiği kullanılarak boya derişimi değerlerine dönüştürülmüş ve % boyar madde giderimi ve biyosorpsiyon kapasitesi (mg boya/g biyosorban) değerleri sırası ile Eş. 1 ve Eş. 2 kullanılarak hesaplanmıştır.

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

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

2.4. Kefir Biyokütlesinin Tekrar Kullanımı (Reuse of Kefir Biomass)

Erlene alınan 100 mg/L boyar madde içeren 100 ml çözelti, 25°C sıcaklık değerine getirildikten ve pH değeri 2'ye ayarlandıktan sonra, erlen sıcaklık kontrollü çalkalamalı inkübatöre yerleştirilmiş ve çözeltiye 0,24 g (kuru ağırlık) kefir biyokütlesi ilave edilerek biyosorpsiyon işlemi başlatılmıştır. 24 saatlik işlemden sonra çözeltilen alınan numunenin absorbans değeri ölçülerek % biyosorpsiyon değeri belirlenmiştir. 24 saatlik işlem sonrası kullanılan kefir taneleri tutulurken işlem görmüş çözelti boşaltılmış ve kefir taneleri üzerine pH değeri ve sıcaklığı ayarlanmış (pH=2, 25°C) yeni boyar madde çözeltisi (100 mg/L) ilave edilerek bir sonraki biyosorpsiyon işlemi başlatılmıştır. Aynı biyokütle ile biyosorpsiyon işlemi ardışık olarak yedi kez gerçekleştirilmiştir.

2.5. Zeta Potansiyeli Ölçümü (Measurement of Zeta Potential)

Kefir taneleri 45°C 'de 24 saat kurutulduktan sonra öğütülmüş ve 10 ml saf suda dağıtılarak Malvern nano ZS MPT2 zeta potansiyeli ölçüm cihazına yerleştirilmiştir. Numunenin pH 2-pH 10 aralığında 0,5'lik artışlarla, 0,025 ve 0,25 M HCl ve 0,25 M NaOH ile otomatik titrasyonu sonucunda izoelektrik noktası belirlenmiştir.

2.6. SEM Ölçümleri (SEM Analysis)

Biyosorpsiyon öncesi ve sonrası kefir biyokütlesinin yüzey morfolojisini incelemek amacı ile SEM fotoğrafları Zeiss EVO LS 10 marka taramalı electron mikroskopu ile çekilmiştir. Ölçümler için numuneler 45°C 'de 24 saat kurutulduktan sonra Pt ile kaplanmıştır.

2.7. Deneysel Verilerin Modellenmesi (Modeling of the Experimental Data)

Kefir biyokütlesi ile reaktif boyar madde Remazol Ultra Kırmızı RGB gideriminde biyosorpsiyon kinetiğinin belirlenmesi amacı ile deneylerden elde edilen kinetik

verilerin yalancı birinci merteye, yalancı ikinci merteye, Elovich ve parçacık içi difüzyon kinetik modellerine uygunluğu incelenmiştir. Lagergren tarafından ortaya konan yalancı birinci merteye kinetik model, adsorpsiyon kapasitesinin adsorban yüzeyindeki mevcut aktif bölgelerin miktarıyla orantılı olduğunu varsayar. Yalancı birinci merteye kinetik modelin ana hız denklemi Eş. 3'de verilmiştir. Bu denklem, $t=0$ 'dan $t=t'$ 'ye ve $q_t=0$ 'dan $q_t=q_t'$ 'ye sınır değerleri için integre edildiğinde Eş. 4 elde edilmektedir [34, 35].

$$\frac{dq_t}{dt} = -k_1(q_e - q_t) \quad (3)$$

$$q_t = q_e[1 - \exp(-k_1 t)] \quad (4)$$

Yalancı ikinci merteye kinetik modelde, adsorpsiyonun iki faz arasındaki fizikokimyasal etkileşimler sonucu gerçekleştiği ve hız sınırlayıcı adımın kimyasal sorpsiyon içeren yüzey adsorpsiyonu olduğu varsayılmaktadır. Yalancı ikinci merteye kinetik modelin ana hız denklemi Eş. 5'de verilmiştir. Bu denklem, $t=0$ 'dan $t=t'$ 'ye ve $q_t=0$ 'dan $q_t=q_t'$ 'ye sınır değerleri için integre edilip doğrusallaştırıldığında Eş. 6 elde edilmektedir [34, 36].

$$\frac{dq_t}{dt} = -k_2(q_e - q_t) \quad (5)$$

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{q_e} + \frac{1}{k_2 q_e^2} \frac{1}{t} \quad (6)$$

Elovich kinetik modeli heterojen adsorban yüzeylerinde kimyasal olarak gerçekleşen adsorpsiyonu tanımlamak için geliştirilmiştir. Model denklemi Eş. 7'de verilmiştir. Eş. 7, $t=0$ 'dan $t=t'$ 'ye ve $q_t=0$ 'dan $q_t=q_t'$ 'ye sınır değerleri için integre edildiğinde Eş. 8 elde edilmektedir [34].

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-\beta q_t} \quad (7)$$

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (8)$$

Birkaç adımda gerçekleşen adsorpsiyonda sınırlayıcı adım bir veya birden fazla adımın birleşimi olabilmektedir. Parçacık içi difüzyon modeli (Eş. 9) taşınım mekanizmasındaki hız sınırlayıcı adımı (parçacık içine difüzyon veya film difüzyonu) belirlemek için kullanılır. Eş. 5'e 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 ($C = 0$ ise) adsorpsiyonu sınırlayıcı adım parçacık içine difüzyondur. Başka bir deyişle adsorpsiyon sadece parçacık difüzyonu ile kontrol edilir. Grafiğin orijinden geçmemesi veya doğrusal olmaması adsorpsiyon kinetiğinin iki veya daha fazla adım tarafından kontrol edilebileceğini göstermektedir [35, 37].

$$q_t = k_p t^{1/2} + C \quad (9)$$

Adsorpsiyon mekanizmasının belirlenmesi ve adsorban-adsorbat arasındaki etkileşimin açıklanmasında izoterm

modelinin saptanması önemlidir. Adsorpsiyon izotermi, sabit sıcaklıkta belirli miktardaki adsorban ile farklı derişimlerdeki adsorbatları veya belirli miktardaki adsorbat ile farklı derişimdeki adsorbanları dengeye ulaştırarak elde edilmektedir. Kefir biyokütlesi ile reaktif boyar madde Remazol Ultra Kırmızı RGB gideriminde biyosorpsiyon izotermine belirlenmesi amacı ile elde edilen denge verilerinin literatürde en çok kullanılan Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modellerine uygunluğu araştırılmıştır.

Langmuir izotermi, tüm adsorpsiyon noktalarının özdeş enerjiye sahip olduğu homojen adsorban yüzeyinde tek tabaka halinde gerçekleşen adsorpsiyonu açıklamak için kullanılan izoterm modelidir. Langmuir izotermine doğrusallaştırılmış formu Eş. 10'da gösterilmiştir [34, 35].

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \left(\frac{1}{q_m K_L}\right) \frac{1}{C_e} \quad (10)$$

Freundlich izoterm modeline göre adsorbanın yüzeyinde farklı bağlanma eğiliminde adsorpsiyon noktaları bulunmakta ve bu noktaların heterojen olarak dağıldığı kabul edilmektedir. Freundlich izoterm modelinin doğrusallaştırılmış formu Eş. 11'de gösterilmiştir [35].

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (11)$$

Temkin ve Pyzhev tarafından geliştirilen Temkin izoterm modelinde adsorban ile adsorbat arasındaki etkileşimlerden dolayı adsorbat moleküllerinin adsorpsiyon ısısının, adsorban yüzeyinin kaplanmasıyla doğrusal olarak azalacağı öne sürülmüştür. Temkin izoterm modelinin doğrusallaştırılmış formu Eş. 12'de gösterilmiştir [34, 35].

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln K_T + \frac{RT}{b_T} \ln C_e \quad (12)$$

Modelleme çalışmalarında denklem sabitleri ve istatistiksel değerlerin hesaplanmasında Curve Expert Pro 2.2 programı kullanılmıştır.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSIONS)

3.1. Başlangıç pH'nın Etkisi (Effect of Initial pH)

Çözelti pH'ı adsorbatın çözünürlüğünü ve biyosorban yüzeyindeki fonksiyonel grupların iyon yükünü etkilediği için biyosorpsiyon için önemli bir parametredir. Kefir asidik, viskoz, hafif karbonatlı fermente bir süt içeceği. Kefir biyokütlesinin doğal kültür ortamı olan sütün kefir taneleri ile fermentasyonunda başlangıç pH değeri 6.8'dir ve fermentasyon sonunda (16-24 saat) pH 3.3 değerine kadar düşmektedir [38, 39]. Kefir tanelerinin geniş bir pH aralığında aktivite ve canlılığını koruduğu bilindiği için kefir biyokütlesi ile boyar madde giderimi geniş bir pH aralığında (pH 2-8) incelenmiştir. Farklı pH değerlerinde biyosorban olarak kefir biyokütlesi kullanılarak gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen % boyar madde giderim

değerleri Şekil 1a'da, zamana karşılık elde edilen biyosorpsiyon kapasitesi değerleri Şekil 1b'de sunulmuştur.

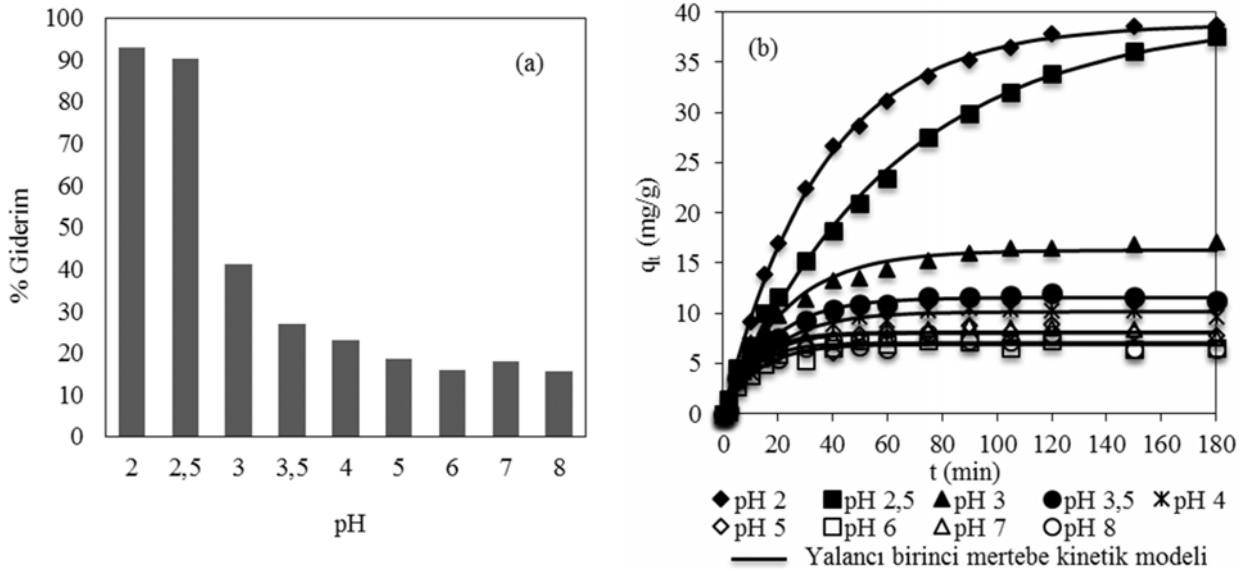
Çalışılan pH aralığında, 180 dakikalık biyosorpsiyon işlemi sonucunda maksimum giderim verimi %93 olarak pH 2 değerinde elde edilmiştir. Çözelti pH'nın artması ile boyar madde giderimi belirgin şekilde azalmıştır. Bu etki asidik ortamda biyokütle yüzeyindeki fonksiyonel grupların protonlanması sonucunda, biyokütle yüzeyinde net pozitif yük oluşması ile ilişkilidir. Pozitif yüklü biyosorban ile negatif yüklü boyar madde anyonları arasında meydana gelen elektrostatik etkileşim boyar madde biyosorpsiyonunun artmasına yol açar. Ortamın pH değeri arttıkça biyokütle yüzeyinde negatif yüklü alanların sayısı artar. Bu durumda elektrostatik itme nedeni ile boyar madde biyosorpsiyonu azalır [40, 41]. pH etkisi için benzer sonuçlar atık bira mayası ile reaktif Mavi 49 [19], reaktif Kırmızı 239, reaktif Siyah B ve direkt Mavi 85 [41], *Panus tigrinus* mantarı ile reaktif Mavi 19 [42], *Diutina rugosa* mayası ile İndigo boyar maddesinin [21] giderimi için de rapor edilmiştir. Belirtilen tüm çalışmalarda pH'ın boyar madde giderimine etkisi geniş bir pH aralığında incelenmiş ve tüm biyosorbanlar için maksimum boyar madde gideriminin pH 2 değerinde elde edildiği, artan pH değeri ile boyar madde gideriminin belirgin şekilde azaldığı bildirilmiştir.

Kefir biyokütlesinin çözelti pH değerine bağlı olarak yüzey yükü değişimini belirleyebilmek için, zeta potansiyeli ölçümü ile izoelektrik noktası belirlenmiştir (Şekil 2). İzoelektrik nokta adsorbanın yüzey yükünün nötral halde olduğu pH değerini ifade etmektedir. İzoelektrik noktanın altındaki pH değerlerinde adsorban yüzeyi pozitif olarak, izoelektrik noktasının üzerindeki pH değerinde ise adsorban

yüzeyi negatif olarak yüklenmektedir [43]. Kefir biyokütlesi için izoelektrik nokta pH 4,46 olarak belirlenmiştir. Elde edilen izoelektrik nokta deneysel sonuçları desteklemektedir. İzoelektrik nokta altında ($pH < 4,46$) kefir biyokütlerinin yüzeyi pozitif olarak yüklenmektedir. Çalışmada kullanılan boyar madde anyoniktir. pH değerleri düştükçe, yüzeyindeki pozitif yüklü alanların sayısı artan kefir biyokütlesi ile boyar madde molekülleri arasındaki elektrostatik çekim kuvveti artmakta, dolayısı ile biyosorpsiyon verimi artmaktadır.

3.2. Sıcaklık Etkisi (Effect of Temperature)

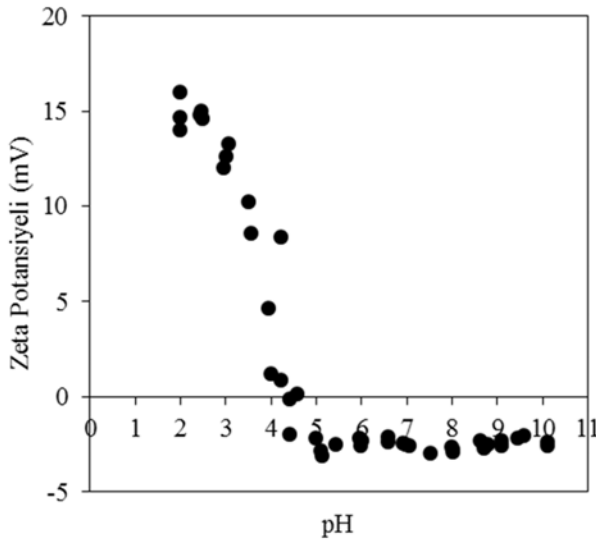
„Sıcaklık çözelti viskozitesini, adsorbat moleküllerinin kinetik enerjisini, biyosorbanın gözenekliliğini ve aktif biyosorpsiyon bölgelerini etkilediği için biyosorpsiyonda önemli bir parametredir [44]. Mikroorganizmalarla gerçekleştirilen biyosorpsiyon işlemlerinde sıcaklık aynı zamanda mikroorganizmaların mikrobiyal büyüme, üreme ve biyodegradasyon aktivitelerini de büyük ölçüde etkilediğinden önemli bir çevresel faktördür [15]. Birçok bakteri ve maya türünün 50-55°C'ye kadar canlılığını koruduğu bilinmektedir. Bu nedenle aktif mikroorganizmalar ile gerçekleştirilen boyar madde giderim çalışmalarında genellikle sıcaklık etkisi 50°C'ye kadar incelenmektedir. Bankolea vd. [21] *Diutina rugosa* mayası ile İndigo boyar maddesinin giderimini araştırdıkları çalışmalarında, sıcaklığın etkisini 10-50°C sıcaklık aralığında incelenmişler ve boyar madde gideriminin 30°C'ye kadar arttığını ve 30°C'den sonra düşüş gösterdiğini bildirmişlerdir. Araştırmacılar 40°C ve 50°C'deki giderim veriminin düşüşünü sıcaklık nedeni ile maya yüzeyinin tahrip olmasına bağlamışlardır. Benzer şekilde Vantamuri ve



Şekil 1. Farklı başlangıç pH değerlerinde gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen (a) % boyar madde giderim değerleri, (b) zamana karşılık biyosorpsiyon kapasitesi değerleri (Boyar madde kons.=100 mg/L, T=25°C, Kefir Kons.=2,4 g/L Çalkalama hızı = 140 rpm)

(Results obtained from the experiments performed at the different initial pH values (a) dye removal %, (b) biosorption capacities versus time)

Kaliwal [45], *Marasmius* sp. mantarı ile reaktif Mavi 171 boyar maddesinin giderimini 30-50°C sıcaklık aralığında incelemişler ve giderimin 40°C'ye kadar arttığını ve 40°C den sonra düşüş gösterdiğini rapor etmişlerdir. Das ve Mishra [25], bakteriyel konsorsiyum ile reaktif yeşil boyar madde giderimini inceledikleri çalışmalarında, 25-40°C sıcaklık aralığında önemli ölçüde renk gideriminin gerçekleştiğini, ancak maksimum boyar madde gideriminin 30°C'de elde edildiğini ve 40°C'nin üzerinde giderim veriminin azaldığını bildirmişlerdir. Buntic vd. [15], *Streptomyces microflavus* bakteri kültürü ile Kristal Menekşe ve Safranin boyar maddelerinin giderimini inceledikleri çalışmalarında, 24-40°C sıcaklık aralığında sıcaklık artışı ile giderimde önemli bir değişimin olmadığını, ancak 30°C den sonra giderim veriminin çok az düştüğünü belirtmişlerdir. Balapure vd. [46], sekiz farklı bakteri türü içeren bakteriyel konsorsiyum ile diazo reaktif Mavi 160 boyar maddesinin giderimini araştırdıkları çalışmalarında, sıcaklığın etkisini 20-55°C sıcaklık aralığında incelenmişler ve maksimum giderimin 37°C'de elde edildiğini bildirmişlerdir. Araştırmacılar, maksimum giderimin birçok çalışmada optimum hücre üreme koşullarına karşılık geldiğini ve buna bağlı olarak diğer koşullarda daha düşük giderim veriminin elde edildiğini beyan etmişlerdir. Karim vd. [47], *Aspergillus fumigatus* mantarı ile reaktif Mavi 268 boyar maddesinin giderimini 25-45°C sıcaklık aralığında incelemişler, sıcaklığın 25°C'den 30°C'ye yükseltilmesi ile boyar madde gideriminde keskin bir artış elde ettiklerini (giderim yaklaşık olarak %60'dan %99'a yükselmiştir) ancak 30°C' den sonra giderim veriminin düştüğünü bildirmişlerdir. 30°C'den sonra meydana gelen düşüşü, sıcaklığın biyokütlelerin büyüme ve enzim aktivitelerini olumsuz yönde etkilemesine bağlamışlardır.



Şekil 2. Kefir biyokütlesinin zeta potansiyeli ölçümü (Zeta potential measurements of kefir biomass)

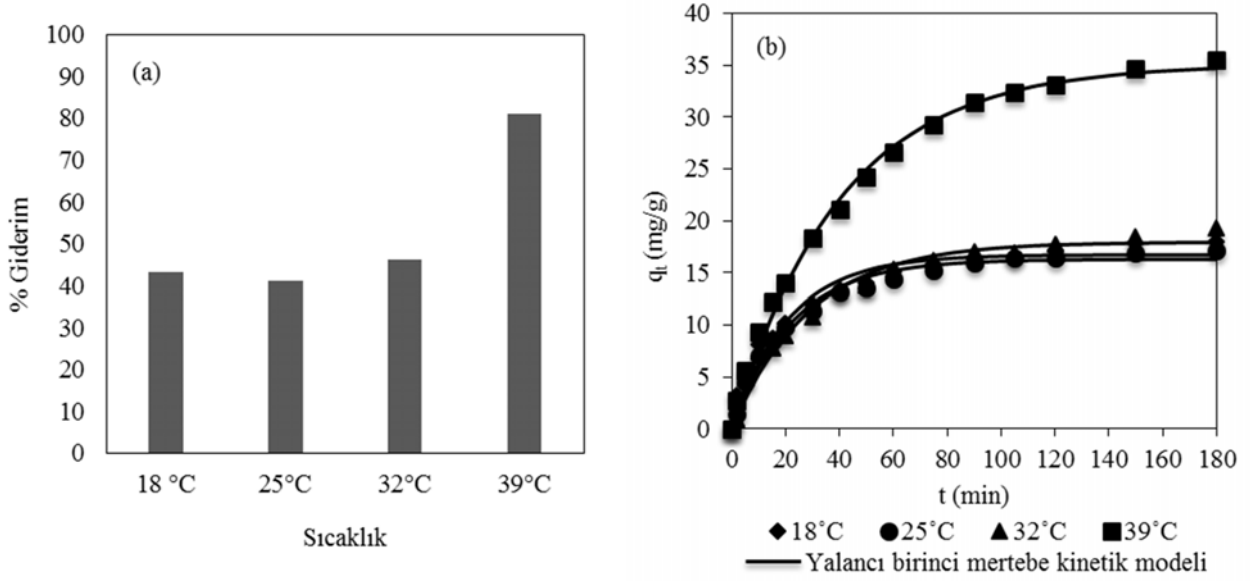
Sıcaklığın kefir biyokütlesinin üremesine etkisi birçok araştırmacı tarafından çalışılmış ve kefir tanelerinin 17-43°C

sıcaklık aralığında üreyebildikleri ancak maksimum biyokütle üremesinin 25-27°C sıcaklık aralığında gerçekleştiği bildirilmiştir [38, 39, 48, 49]. Diğer yandan, kefir taneleri ile 40°C'nin üzerinde gerçekleştirilen çalışmalarda, kefir tanelerinin içerdiği bakteri ve mayaları hücre içinde tutan, proteinlerden ve polisakaritlerden oluşan matrisin çözündüğü ve bazı polisakaritlerin çözelti ortamına geçtiği rapor edilmiştir [39, 49]. Birçok çalışmada tekrar kullanılabilir hale getirilmek için bakteri ve enzimler immobilize edilmeye çalışılmaktadır. Kefir biyokütleleri tane formunu koruduğu sürece çözeltiden kolayca ayrılabilen ve tekrar kullanılabilir. Bu nedenle, kefir bakteri ve mayalarının canlılığını korumasının yanında biyokütlelerin tane formunu da koruması gözönüne alınarak, çalışmada sıcaklığın boyar madde giderimine etkisi 39°C'ye kadar incelenmiş bu sıcaklığın üzerine çıkılmamıştır. Farklı pH değerlerinde gerçekleştirilen deneyler sonucunda en yüksek giderim verimi pH 2 değerinde %93 olarak elde edilmiştir. pH 2 değerinde elde edilen giderim verimi çok yüksektir. Bu nedenle, sıcaklığın boyar madde giderimine etkisini daha iyi gözlemleyebilmek için, farklı sıcaklıklarda deneyler pH 3 değerinde gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen % boyar madde giderimi ve zaman karşı elde edilen biyosorpsiyon kapasitesi değerleri Şekil 3'de verilmiştir.

Gerçekleştirilmiş olan deneyler sonucunda, 18-32°C sıcaklık aralığında boyar madde gideriminde sıcaklık artışına bağlı önemli bir değişim gözlemlenmemiştir. 180 dakikalık biyoadsorpsiyon işlemi sonucunda, belirtilen sıcaklık aralığında %44 civarında giderim elde edilmiştir. Ancak sıcaklık 32°C'den 39°C'ye yükseltildiğinde, giderim veriminde önemli ölçüde artış olduğu görülmüştür. 180 dakikalık biyosorpsiyon işlemi sonunda giderim %85'e yükselmiştir. Sıcaklıktaki artış ile sulu fazdaki viskoz kuvvetlerin neden olduğu direncin azaldığı bu nedenle adsorbat moleküllerinin difüzyon hızının arttığı bilinmektedir. Ancak sıcaklığın 32°C'den 39°C'ye yükseltilmesi ile boyar madde gideriminde meydana gelen ani artış, daha çok belirli bir sıcaklıktan sonra kefir hücre duvarlarını oluşturan bazı polisakaritlerin çözünmesi ile hücre duvarlarının geçirgenliğinin artmasından kaynaklanmaktadır [39, 49]. Bu durumda, hücre geçirgenliğinin artması ile boyar molekülleri hücre içine daha kolay difüze olduğu için ve/veya kefir mikroflorasının ürettiği hücre içi enzimler çözeltiye geçerek boyar madde giderimine katkıda bulunduğu için, boyar madde gideriminin arttığı söylenebilir.

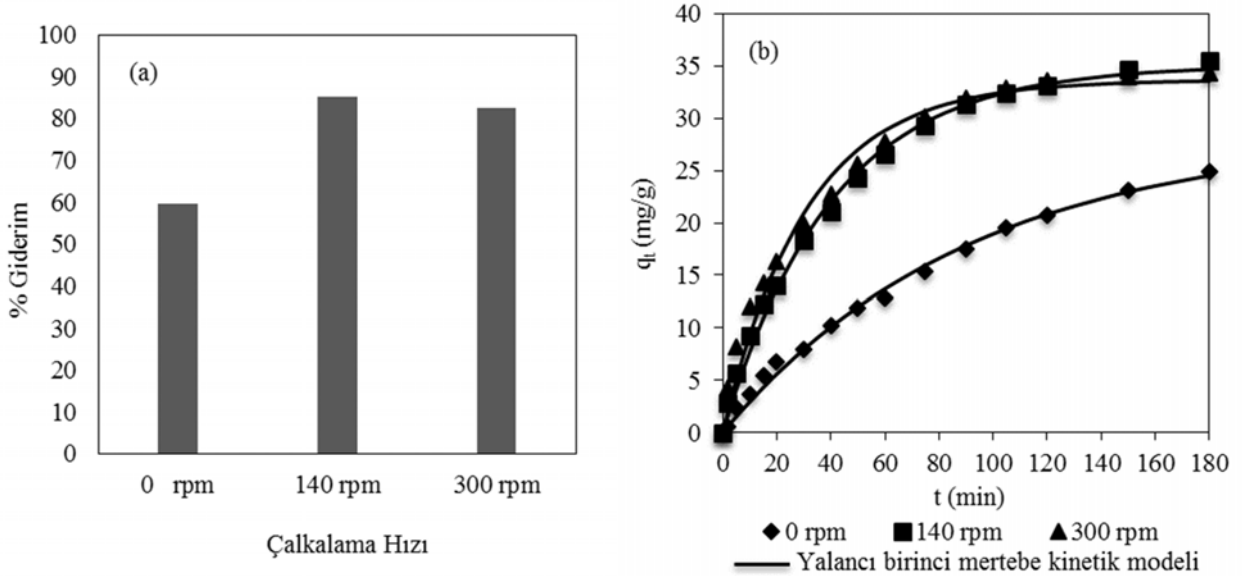
3.3. Çalkalama Hızının Etkisi (Effect of Shaking Rate)

Uygun çalkalama hızı ile adsorbat moleküllerinin çözelti içindeki ve biyosorban yüzündeki film tabakası boyunca difüzyon hızı artırılabilir [50]. Farklı çalkalama hızlarında gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen % boyar madde giderim değerleri ve biyosorpsiyon kapasitesi değerleri Şekil 4 'de verilmiştir. Çalkalama hızının 0 rpm'den 140 rpm'e artırılması ile biyosorpsiyon hızı artmış ve biyosorpsiyonun dengeye ulaşma süresi kısalmıştır. Çalkalama hızının 140 rpm'den 300 rpm değerine artırılması



Şekil 3. Farklı sıcaklık değerlerinde gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen (a) % boyar madde giderim değerleri, (b) zamana karşılık biyosorpsiyon kapasitesi değerleri (Boyar madde kons.=100 mg/L, pH=3, Kefir kons.=2,4 g/L Çalkalama hızı = 140 rpm)

(Results obtained from the experiments performed at the different temperatures (a) dye removal%, (b) biosorption capacities versus time)



Şekil 4. Farklı çalkalama hızlarında gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen (a) % boyar madde giderim değerleri, (b) zamana karşılık biyosorpsiyon kapasitesi değerleri (Boyar madde kons.=100 mg/L, T= 39°C, pH=3, Kefir kons.=2,4 g/L) (Results obtained from the experiments performed at different shaking rates (a) dye removal %, (b) biosorption capacities versus time)

ise, giderim verimini önemli ölçüde etkilememiştir. Çalkalama hızının 0 rpm'den 140 rpm'e artırılması ile biyosorpsiyon veriminin artması, boyar madde moleküllerinin artan kütle difüzyonundan kaynaklanmıştır. Başka bir deyişle, çalkalama hızının artması ile; 1-boyar madde molekülleri ve biyosorbanın aktif bölgeleri arasındaki çarpışma sayısının artmış olması, 2-oluşan türbülansın, kefir biyokütlelerini çevreleyen sınır tabakasının kalınlığının azalmasına neden olması, boyar madde moleküllerinin kütle transfer hızını artırmıştır [50, 51].

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

Derişim farkı katı ve sıvı fazlar arasındaki kütle transfer direncini aşmak için sürükleyici kuvvet olduğundan başlangıç adsorbat derişimi biyosorpsiyon proseslerinde önemli bir parametredir. Remazol Ultra Kırmızı RGB boyar maddesinin aktif kefir biyokütleleri ile giderimine, başlangıç boyar madde derişiminin etkisini incelemek amacıyla biyosorpsiyon deneyleri 50-400 mg/L aralığında değişen

boyar madde derişimlerinde, optimum pH (2) ve optimum çalkalama hızı (140 rpm) değerlerinde, kefir biyokütle üretmesi için optimum sıcaklık değeri [38, 39] olmasının yanında, biyokütlelerin tane formunun da koruması (kefir bakteri ve mayaların hücre içinde tutan matrisin sıcaklığa bağlı olarak tahrip olmasının [39, 49] engellenmesi) göz önüne alınarak, 25°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 5'de gösterilmiştir.

Elde edilen veriler incelendiğinde, başlangıç boyar madde derişiminin artmasıyla biyosorpsiyon hızının belirgin şekilde azaldığı dolayısı ile % boyar madde gideriminin düştüğü açık bir şekilde görülmektedir. Biyosorpsiyon kapasiteleri incelendiğinde ise, kapasite değerlerinin artan boyar madde derişimi ile artış gösterdiği görülmektedir. Artan boyar madde derişimi ile kefir biyokütlesi yüzeyindeki aktif bağlanma bölgelerinin doygunluğa ulaşması, % giderimin azalmasına neden olmuştur. Diğer yandan artan boyar madde derişimi ile kütle transfer hızının artması biyosorpsiyon kapasitesini artırmıştır. Başlangıç boyar madde derişiminin 50 mg/L'den 400 mg/L'ye yükseltilmesi ile % giderim; 420 dakikalık biyosorpsiyon işlemi sonunda %63 oranında azalmıştır. Maksimum kapasite değeri 400 mg/L başlangıç boyar madde derişiminde 117,94 mg/g olarak elde edilmiştir.

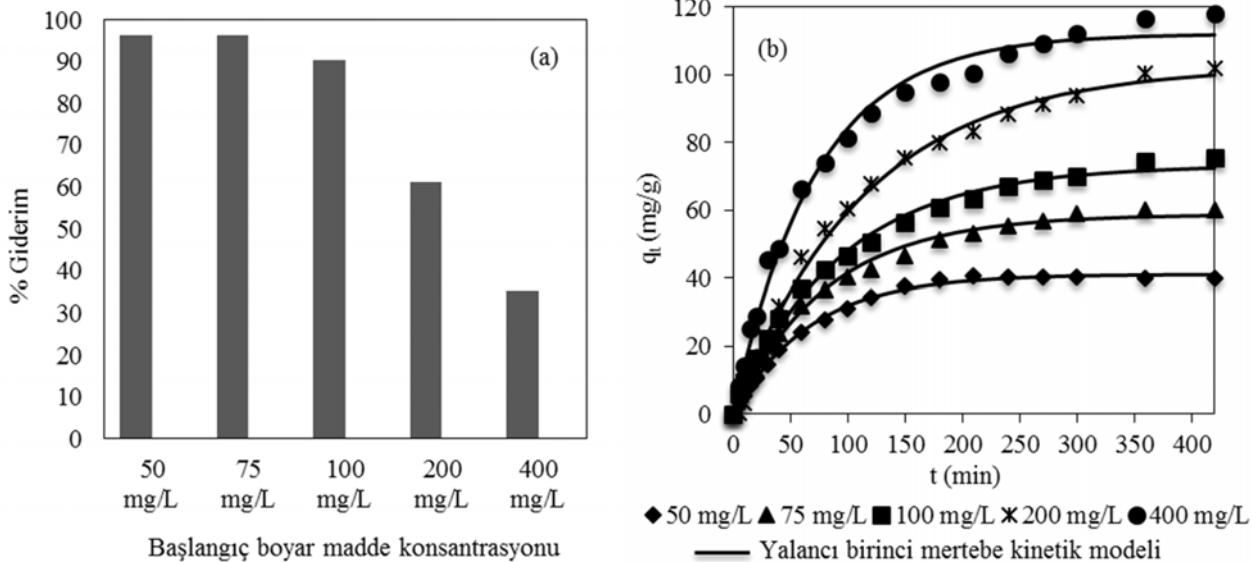
3.5. Kefir Biyokütlesinin Tekrar Kullanımı (Reuse of Kefir Biomass)

Aynı biyokütle ile ardışık olarak gerçekleştirilen biyosorpsiyon deneylerinden elde edilen sonuçlar Şekil 6'da gösterilmiştir. Sonuçlardan kefir biyokütlelerinin performansının ilk iki periyottan sonra dereceli olarak azaldığı görülmektedir. 4. Periyot sonuna kadar elde edilen

boyar madde giderim değerleri %50' nin üzerindedir. 7. periyot sonunda giderim verimi %13,32'ye düşmüştür. Benzer bir sonuç, Balapure vd. [46] tarafından gerçekleştirilen çalışmada da bildirilmiştir. Araştırmacılar çalışmalarında sekiz farklı bakteri türü içeren karışımın, diazo reaktif Mavi 160 boyar maddesinin gideriminde tekrar kullanılabilirliğini incelemişler ve bozunmuş ara ürün birikmesine, ortamdaki besin maddelerinin tükenmesi ve hücre kütesinin azalmasına bağlı olarak, boyar madde gideriminin 3. periyottan sonra azalmaya başladığını ve 7. periyotta belirgin şekilde düştüğünü bildirmişlerdir. Kefir biyokütleri canlı bakteri ve mayaları içermektedir. 7. periyottan sonra kullanılmış olan kefirler, boyar madde çözeltilisinden ayrılarak kültür ortamına aşılandığında, çoğaldıkları dolayısı ile canlılıklarını hala korudukları görülmüştür. Deneyler, kefir bakteri ve mayalarının canlılığını devam ettirmesine olanak tanıyacak herhangi bir substrat ilavesi olmadan gerçekleştirilmiştir. Bu durumda, kefir biyokütlelerinin tekrar kullanılabilirliğinin ilave substrat veya ara kültürleme ile daha da iyileştirilebileceği söylenebilir. Dolayısı ile elde edilen sonuçlar umut vadedicidir.

3.6. Boyar Madde Giderim Kinetiği (Kinetics of Dye Removal)

Kefir biyokütlesi ile Remazol Ultra Kırmızı RGB boyar madde gideriminde, biyosorpsiyon kinetiğinin belirlenmesi için elde edilen kinetik verilerin yalancı birinci mertebeye, yalancı ikinci mertebeye, Elovich ve parçacık içi difüzyon kinetik modellerine uygunluğu incelenmiştir. Deneysel verilerin yalancı birinci mertebeye, yalancı ikinci mertebeye ve Elovich kinetik modellerine yüksek oranda uyumluluk gösterdiği (üç model için incelenen tüm koşullarda $r > 0,91$),

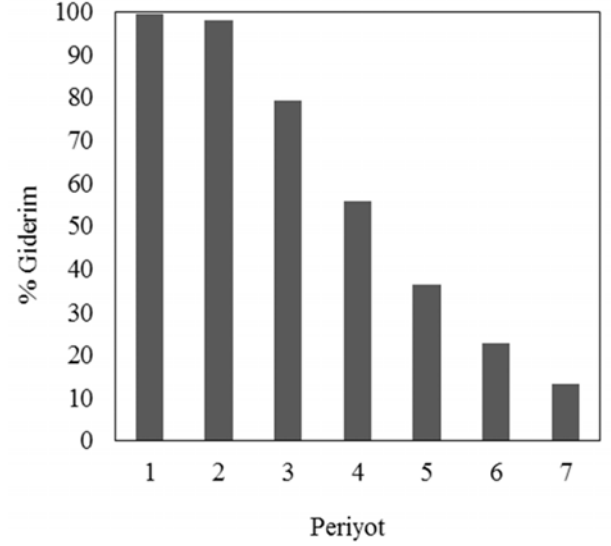


Şekil 5. Farklı başlangıç boyar madde derişimlerinde gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen (a) % boyar madde giderim değerleri, (b) zamana karşılık biyosorpsiyon kapasitesi değerleri (T= 25°C, pH=2, Kefir cons.=1,2 g/L, Çalkalama hızı= 140 rpm)

(Results obtained from the experiments performed at different initial dye concentrations (a) dye removal %, (b) biosorption capacities versus time)

parçacık içi difüzyon modeline ise iyi uymadığı ($r > 0,77$) görülmüştür. Kinetik modeller için elde edilen model sabitleri ve istatistiksel veriler (standart sapma ve korelasyon katsayısı değerleri) Tablo 1 ve Tablo 2’de sunulmuştur. Elde edilen model verileri deneylerin tamamı gözönünde bulundurularak değerlendirildiğinde, yalancı birinci mertebe kinetik modelin deneysel verilere diğer modellerden daha yüksek oranda uyumluluk gösterdiği, dolayısı ile Remazol Kırmızı RGB boyar maddesinin kefir biyokütlesi ile biyosorpsiyonunun yalancı birinci mertebe kinetik modeli ile ifade edilebileceği belirlenmiştir. Deneysel verilerin yalancı birinci mertebe kinetik modeline uygunluğu Şekil 1b, Şekil 3b, Şekil 4b ve Şekil 5b’de grafiksel olarak sunulmuştur (Şekillerde noktalar deneysel verileri, çizgiler kinetik model verilerini ifade etmektedir). Deneysel verilerin diğer modellere uygunluğu ise Şekil 7- Şekil 9’da gösterilmiştir. Elde edilen kinetik verilerin üç farklı modele yüksek oranda uygunluk göstermesi, Remazol Ultra Kırmızı RGB boyar maddesinin kefir biyokütlesi ile biyosorpsiyonunun birden fazla mekanizmayı içerebileceğini göstermektedir. Deneysel verilerin yalancı birinci mertebe ve ikinci mertebe kinetik modelleri ile uyumluluğu, biyosorpsiyon kapasitesinin biyokütle yüzeyindeki aktif bölgelerle orantılı olduğunu göstermektedir. Deneysel verilerin, parçacık içi difüzyon modeline iyi uymaması ve bu model için elde edilen C katsayılarının sıfır değerinden farklı olması (model için çizilen q_t ’ye karşı $t^{1/2}$ grafiğinin doğrusal olmaması veya orjinden geçmemesi), biyokütle içine difüzyonun biyosorpsiyon hızını kontrol edici adım olmadığını ve

biyosorpsiyon kinetiğinin iki veya daha fazla mekanizma tarafından kontrol edildiğini göstermektedir. Diğer yandan, deneysel verilerinin Elovich kinetik modeliyle uyumluluğu, kimyasal biyosorpsiyonun da kontrol edici adım olabileceğini göstermektedir.



Şekil 6. Ardışık olarak gerçekleştirilen biyosorpsiyon işlemleri için % giderim değerleri (Dye removal % for successive biosorption processes)

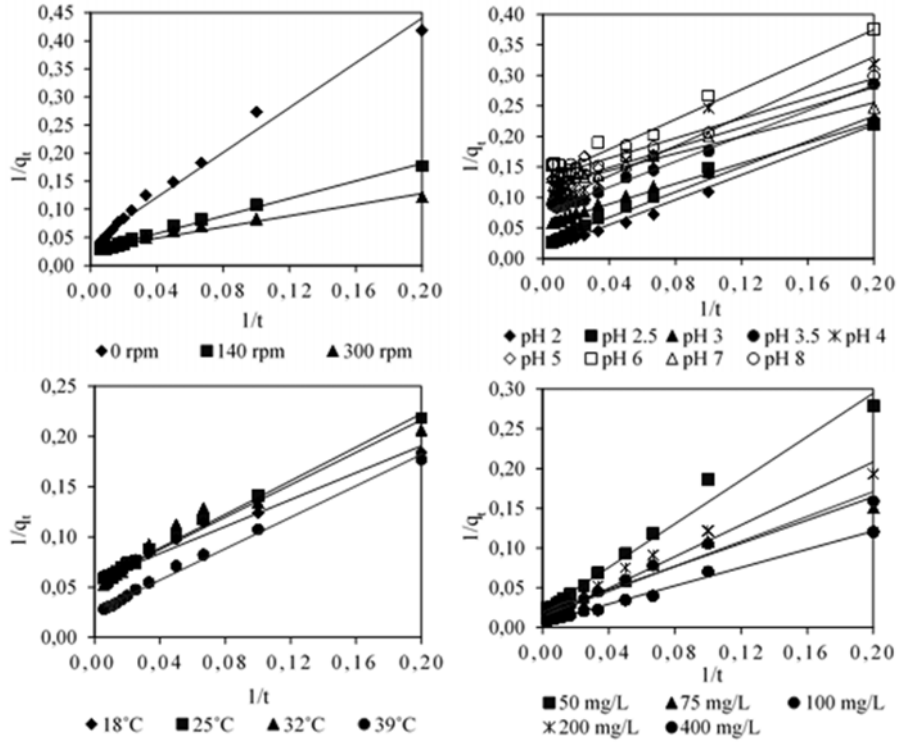
Tablo 1. Remazol Ultra Kırmızı RGB boyar maddesinin kefir biyokütlesi ile biyosorpsiyonu için elde edilen yalancı birinci mertebe ve yalancı ikinci mertebe kinetik model sabitleri ve istatistiksel veriler (Constants and statistical data of pseudo first order and pseudo second order kinetic models for biosorption of Remazol Ultra Red RGB with kefir biomass)

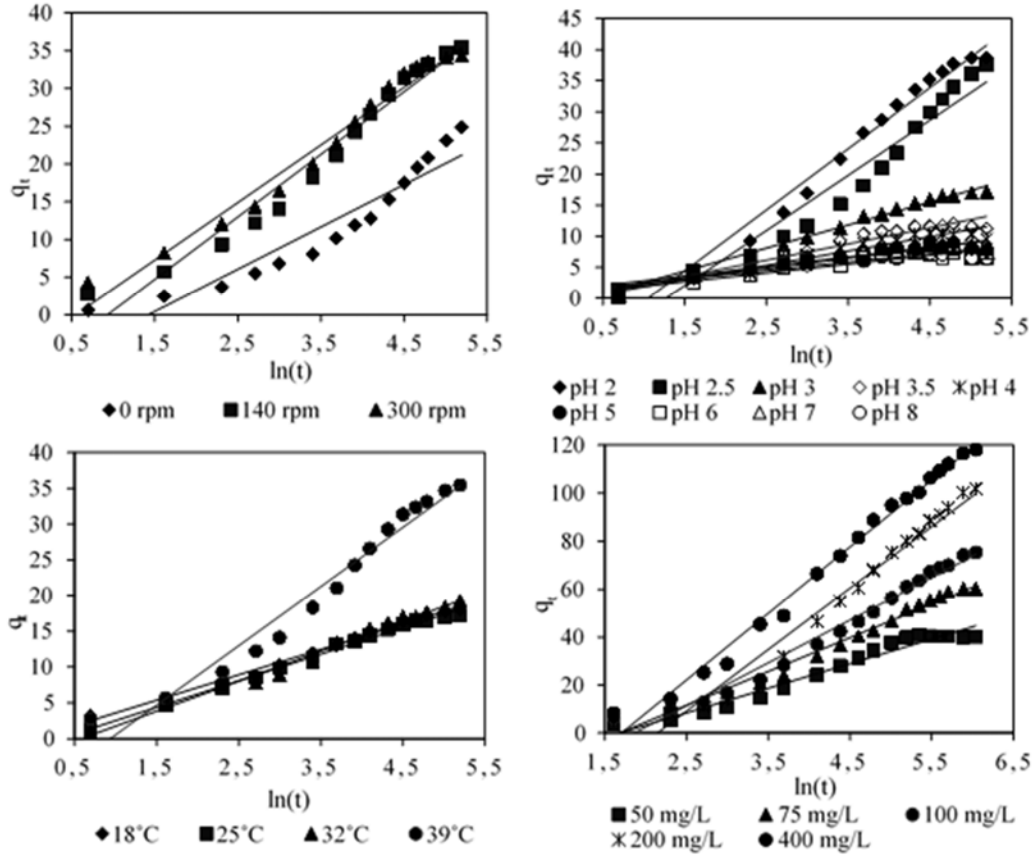
	Yalancı birinci mertebe $q_t = q_e[1 - \exp(-k_1 t)]$				Yalancı ikinci mertebe $\frac{1}{q_t} = \frac{1}{q_e} + \frac{1}{k_2 q_e^2} \frac{1}{t}$			
	k_1	q_e	S	r	k_2	q_e	S	r
pH 2	0,028	38,81	0,61	0,99	0,0002	69,44	0,006	0,99
pH 2,5	0,016	39,49	0,77	0,99	0,0007	38,49	0,008	0,99
pH 3	0,045	16,29	0,72	0,99	0,0037	17,92	0,003	0,99
pH 3,5	0,058	11,57	0,41	0,99	0,0054	13,29	0,004	0,99
pH 4	0,057	10,15	0,44	0,99	0,0061	11,58	0,013	0,98
pH 5	0,084	8,03	0,77	0,96	0,0163	8,63	0,012	0,96
pH 6	0,079	6,90	0,47	0,98	0,0137	7,71	0,014	0,98
pH 7	0,093	8,10	0,51	0,98	0,0194	8,61	0,008	0,98
pH 8	0,099	7,04	0,59	0,97	0,0214	7,59	0,012	0,96
Sıcaklık								
18°C	0,048	16,72	1,09	0,98	0,0048	17,64	0,006	0,98
25°C	0,045	16,29	0,72	0,99	0,0037	17,92	0,003	0,99
32°C	0,035	17,94	0,99	0,99	0,0038	18,18	0,010	0,97
39°C	0,025	35,10	0,88	0,99	0,0009	38,79	0,003	0,99
Çalkalama Hızı								
0 rpm	0,011	28,54	0,63	0,99	0,0009	23,89	0,015	0,99
140 rpm	0,025	35,10	0,88	0,99	0,0009	38,79	0,003	0,99
300 rpm	0,032	33,67	1,53	0,99	0,0017	34,39	0,005	0,98
Boyar Madde Derişimi								
50 mg/L	0,015	41,11	0,71	0,99	0,0003	48,03	0,009	0,99
75 mg/L	0,012	58,77	2,17	0,99	0,0005	53,91	0,007	0,98
100 mg/L	0,011	73,28	2,08	0,99	0,0003	69,16	0,006	0,99
200 mg/L	0,009	102,6	2,86	0,99	0,0001	104,2	0,008	0,98
400 mg/L	0,014	112,1	3,71	0,99	$7,2 \times 10^{-5}$	155,1	0,002	0,99

Tablo 2. Remazol Ultra Kırmızı RGB boyar maddesinin kefir biyokütlesi ile biyosorpsiyonu için elde edilen Elovich ve parçacık içi difüzyon kinetik model sabitleri ve istatistiksel veriler

(Constants and statistical data of Elovich and intraparticle diffusion kinetic models for biosorption of Remazol Ultra Red RGB with kefir biomass)

pH	Elovich $q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t$				Parçacık içi difüzyon $q_t = k_p t^{1/2} + C$			
	α	β	S	r	k_p	C	S	r
pH 2	4,28	0,11	2,89	0,98	3,39	0,74	3,76	0,96
pH 2,5	3,19	0,13	3,91	0,95	3,16	-1,80	1,42	0,99
pH 3	3,53	0,28	0,51	0,99	1,33	2,49	1,85	0,94
pH 3,5	2,36	0,39	0,85	0,98	0,91	2,38	1,93	0,88
pH 4	2,01	0,44	0,85	0,97	0,80	2,03	1,76	0,88
pH 5	2,25	0,58	0,88	0,95	0,59	2,30	1,55	0,84
pH 6	1,85	0,68	0,84	0,94	0,50	1,99	1,45	0,81
pH 7	2,68	0,60	0,83	0,95	0,56	2,63	1,55	0,83
pH 8	2,37	0,69	0,98	0,92	0,48	2,41	1,58	0,78
Sıcaklık								
18°C	3,56	0,28	0,43	0,99	1,32	3,13	1,67	0,95
25°C	3,53	0,28	0,51	0,99	1,33	2,49	1,85	0,94
32°C	2,69	0,25	0,82	0,99	1,50	1,79	1,63	0,96
39°C	3,99	0,13	2,64	0,98	2,96	0,92	2,31	0,98
Çalkalama Hızı								
0 rpm	1,75	0,21	3,01	0,93	2,02	-2,06	0,78	0,99
140 rpm	3,99	0,13	2,64	0,98	2,96	0,92	2,31	0,98
300 rpm	5,04	0,14	1,87	0,99	2,77	3,27	2,77	0,97
Boyar Madde Derişimi								
50 mg/L	2,77	0,11	4,15	0,96	2,31	2,93	4,99	0,94
75 mg/L	3,79	0,08	5,16	0,97	3,26	3,03	4,07	0,98
100 mg/L	4,06	0,07	7,18	0,96	4,11	1,04	4,45	0,98
200 mg/L	4,20	0,05	12,4	0,95	5,93	-6,12	7,41	0,98
400 mg/L	7,31	0,04	9,84	0,97	6,34	6,26	9,77	0,97

**Şekil 7.** Deneysel verilerin yalancı ikinci merteye kinetik modeline uygunluğu (Fitness of the experimental data to the Pseudo second order kinetic model)



Şekil 8. Deneysel verilerin Elovich kinetik modeline uygunluğu (Fitness of the experimental data to the Elovich kinetic model)

3.7. Biyosorpsiyon İzotermi (Biosorption Isotherm)

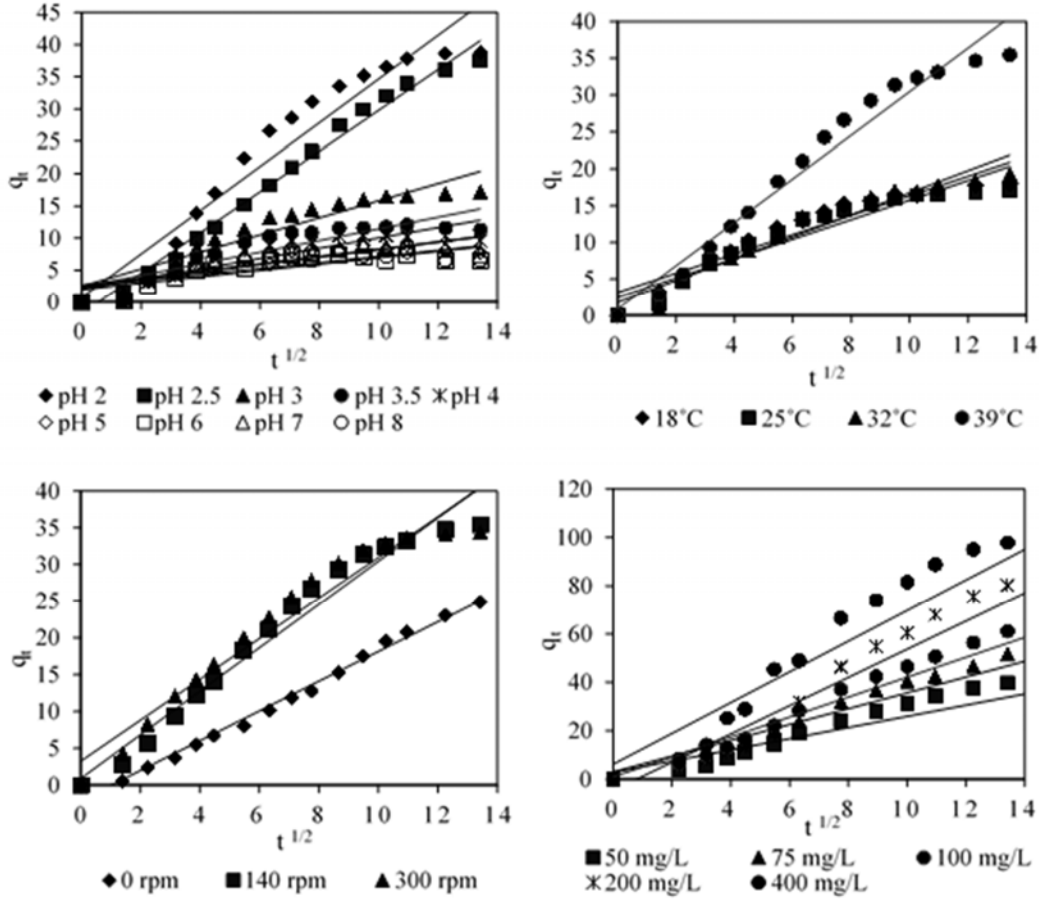
Biyosorpsiyon izotermi, dengede adsorbat ile biyosorban arasındaki ilişkiyi araştırır ve biyosorpsiyon mekanizmasının anlaşılabilmesi için önemlidir. Farklı başlangıç boyar madde derişimlerinde gerçekleştirilen biyosorpsiyon deneyleri sonucunda elde edilen denge verileri (C_e , q_e) Tablo 3’de verilmiştir. Tablo 3’de, deneysel q_e değerlerinin yanında, yalancı birinci derece kinetik modelden elde edilmiş olan teorik q_e değerleride gösterilmiştir. Deneysel veriler ile kinetik modelden elde edilen verilerin birbirine çok yakın olması, kefir biyokütlesi ile Remazol Kırmızı RGB boyar maddesinin biyosorpsiyonunu ifade etmek için, yalancı birinci mertebe kinetik modelin uygunluğunu desteklemektedir.

Kefir biyokütlesi ile reaktif boyar madde Remazol Ultra Kırmızı RGB gideriminde, biyosorpsiyon izotermine belirlenmesi amacı ile elde edilen denge verilerinin Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modellerine uygunluğu araştırılmıştır. Gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda izoterm modelleri için elde edilen denklem katsayıları ve istatistik değerler Tablo 4’de sunulmuştur. Tablo 4 incelendiğinde denge verilerinin her üç izoterm modeline de uygunluk gösterdiği görülmektedir. Ancak

korelasyon katsayıları (r) temel alındığında denge verilerinin Temkin izoterm modeline diğer modellerden daha yüksek oranda uyumluluk gösterdiği açıktır. Deneysel verilerin izoterm modellerine uygunluğu ayrıca grafiksel olarak Şekil 10’da gösterilmiştir.

Denge verilerinin Langmuir modeline uygunluk göstermesi Remazol Ultra Kırmızı RGB boyar maddesinin biyosorpsiyonunun homojen yüzeyde tek katmanlı olarak gerçekleştiğine işaret etmektedir. Diğer yandan verilerin Freundlich modeline de uygunluk göstermesi heterojen yüzeyde çok katmanlı biyosorpsiyona işaret etmektedir. Bu durumda kefir biyokütlesinin yüzeyinin karma adsorpsiyon bölgeleri içerdiği söylenebilir. Diğer yandan denge verilerinin Temkin izoterm modeline yüksek oranda uyumluluğu, biyosorpsiyon için kefir biyokütlesinin eşit enerji dağılımlı bağlanma bölgelerine sahip olmadığına, yüzey katmanlarındaki moleküllerin biyosorpsiyon ısısının kaplanma ile doğrusal olarak azaldığına işaret etmektedir.

Biyosorpsiyon öncesi ve sonrası alınan kefir biyokütle yüzeyinin SEM görüntüleri Şekil 11’de gösterilmiştir. SEM görüntülerinden kefir biyokütlesinin makro ve mikro gözeneklerden oluşan pürüzlü bir yüzeye sahip olduğu görülmektedir. Biyosorpsiyon sonrası elde edilen görüntü incelendiğinde boyar maddenin gözeneklere diffüzyonu



Şekil 9. Deneysel verilerin parçacık içi difüzyon kinetik modeline uygunluğu
(Fitness of the experimental data to the intraparticle diffusion kinetic model)

Tablo 3. Kefir biyokütlesi ile Remazol Ultra Kırmızı RGB boyar madde giderimi için elde edilen denge verileri
(Equilibrium data obtained for removal of Remazol Ultra Red RGB with kefir biomass)

Boyar Madde Kons.	C _e (mg/L)	deneysel q _e (mg/g)	deneysel q _e (mg/g)	q _e (mg/g) teorik*
50 mg/L	1,86	40,12	41,11	
75 mg/L	2,79	60,18	58,77	
100 mg/L	9,55	75,38	73,28	
200 mg/L	77,65	101,96	102,55	
400 mg/L	258,47	117,94	112,07	

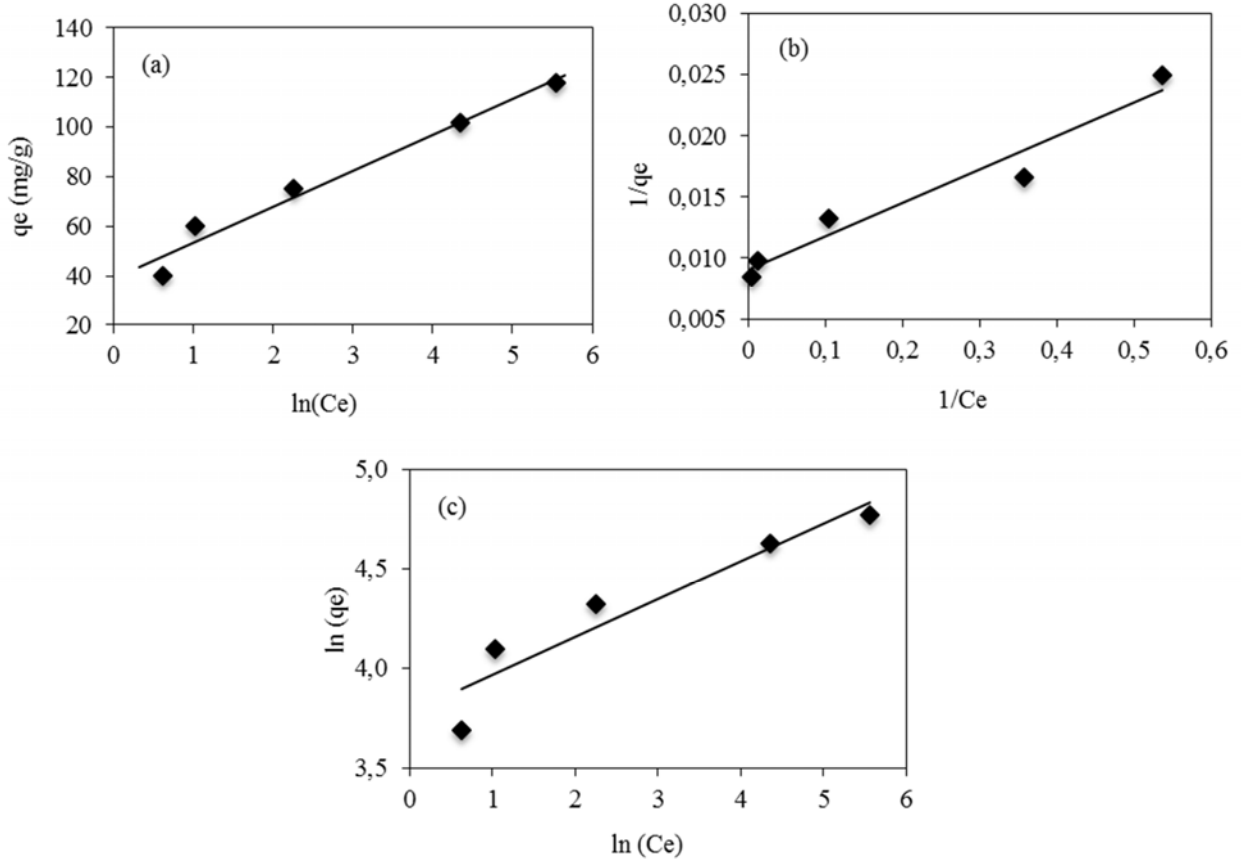
*Yalancı birinci mertebeye kinetik model verisi

Tablo 4. İzoterm modelleri için elde edilen denklem katsayıları ve istatistik değerler
(Constants and statistical data obtained for isotherm models)

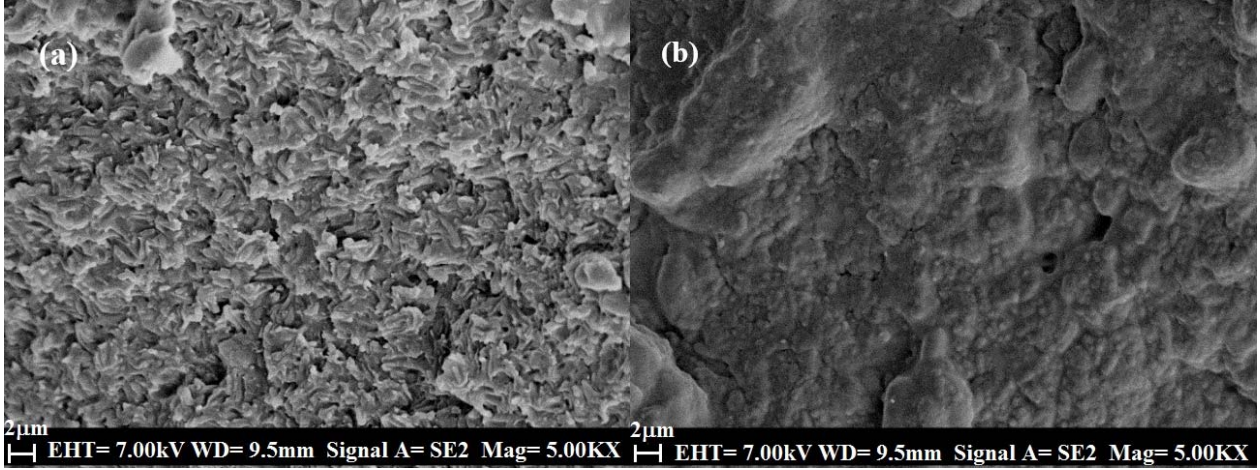
Langmuir		Freundlich		Temkin	
K _L (L/mg)	0,33	K _F (mg ^{1-1/n} L ^{1/n} g ⁻¹)	42,33	K _T (L/mg)	15,11
q _m (mg/g)	109,9	n	5,04	b _T (J g/mol mg)	172,1
S	0,002	S	0,16	S	6,26
r	0,97	r	0,96	r	0,99

sonucunda yüzeyin pürüzsüz hale geldiği ve tüm biyokütle yüzeyinin boyar madde ile kaplandığı görülmektedir. Canlı biyoküteller tarafından boyar madde giderimi biyosorpsiyon ve/veya biyolojik bozunma yolu ile gerçekleştirilmektedir. Boyar maddelerin biyosorpsiyonu durumunda hücre biyokütellerinin çalşılan renge boyandığı, biyolojik

bozunma durumunda ise hücrelerin herhangi bir renk değişimi göstermediği bilinmektedir [26]. Elde edilen SEM görüntüleri kefir biyokütellerinin boyar madde ile kaplandığını göstermiştir. Ayrıca deneylerden sonra kefir biyokütellerinin yoğun olarak kırmızı renge boyandığı net olarak gözlemlenmiştir. Diğer yandan, boyar madde



Şekil 10. Deneysel verilerin (a) Temkin, (b) Langmuir ve (c) Freundlich izoterm modellerine uygunluğu (Fitness of the experimental data to the (a) Temkin, (b) Langmuir and (c) Freundlich isotherm models)



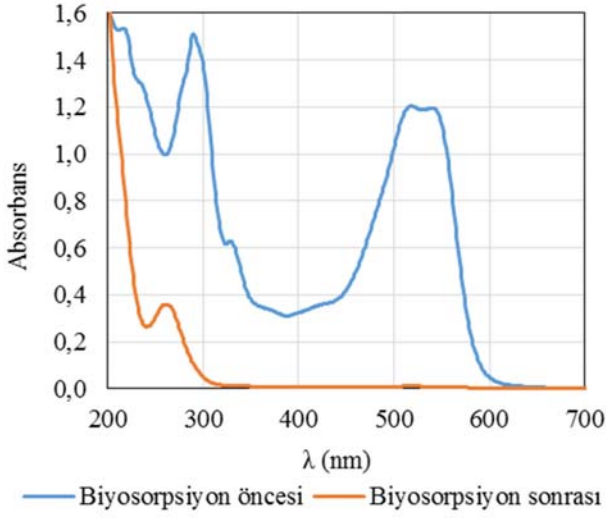
Şekil 11. Biyosorpsiyon (a) öncesi ve (b) sonrası kefir biyokütle yüzeyinin SEM görüntüleri (Sem images (a) before and (b) after biosorption)

giderimi için işlem öncesi ve sonrası çözeltilerin UV-vis spektral taramalarından elde edilen ana pikler karşılaştırıldığında, biyosorpsiyon durumunda; işlem sonrası elde edilen pikler işlem öncesi elde edilenler ile orantılı olarak (aynı dalga boyunda), azalmaktadır. Biyolojik bozunma durumunda ise, ana pik keskin olarak azalırken veya tamamen kaybolurken, bozunma sonrası ortaya çıkan

yeni metabolitler nedeniyle, bir ya da daha fazla yeni pikin oluştuğu gözlemlenebilmektedir [26]. 100 mg/L başlangıç boyar madde derişiminde, pH 2 ve 25°C'de, 2,4 g/L kefir biyokütlesi kullanılarak 24 saat süre ile gerçekleştirilen biyosorpsiyon işlemi öncesi ve sonrasında, boyar madde çözeltisi için elde edilen spektral tarama sonuçları Şekil 12'de gösterilmiştir.

Tablo 5. Karışık mikrobiyal kültürler ile gerçekleştirilen boyar madde giderim çalışmaları
(Dye removal studies with mixed microbial cultures)

Mikrobiyal Kültür Bileşimi	Boyar Madde	Deney Şartları	B. Madde Giderimi	Kaynak
<i>Zobellella taiwanensis</i> , <i>Bacillus pumilus</i>	Rektif Yeşil-19	Boyar madde der.: 100 mg/L Sıcaklık: 32°C, pH: 8,3 Proses süresi: 24 saat	%97,1	[25]
<i>Aeromonas hydrophila</i> , <i>Citrobacter sp.</i>	Evans Mavi ve Brilliant Yeşili Karışımı	Boyar madde der.: 200 mg/L Sıcaklık: 26°C, pH: 6-6,8 Kültür miktarı: 15×10 ⁸ cfu/ml Proses süresi: 288 saat	%100	[26]
<i>Neisseria sp.</i> , <i>Vibrio sp.</i> , <i>Bacillus sp.</i> EK7, <i>Bacillus sp.</i> EK9, <i>Aeromonas sp.</i>	Novacron: -Turuncu FN-R (1*), -Brilliant Mavi FN-R (2*) -Süper Siyah G (3*) Bezema Sarı S8-G (4*) Bezema Kırmızı S2-B (5*)	Boyar madde der.: 100 mg/L Sıcaklık: 37°C, pH: 7 Çalkalama hızı: 160 rpm Proses süresi: 6 gün	%70 (1*) %80 (2*) %90 (3*) %65 (4*) %75 (5*)	[27]
<i>Brevibacillus laterosporus</i> , <i>Galactomyces geotrichum</i>	Farklı Renk Özelliklerinde: - Gerçek Atık Su-1 (1*) - Gerçek Atık Su -2 (2*) Sentetik Atık Su (3*) (Remazol Kırmızı, Malahit Yeşili, Dispers Kırmızı, Direkt Kırmızı ve Dispers Kahve karışımı)	Boyar madde der.: 50 mg/L (3*) Sıcaklık: 25°C Proses süresi: 48 saat	%89 (1*) %60 (2*) %96 (3*)	[28]
<i>Alcaligenes sp.</i> , <i>Bacillus sp.</i> BDN2, <i>Escherichia sp.</i> , <i>Pseudomonas sp.</i> , <i>Providencia</i> <i>sp.</i> , <i>Acinetobacter sp.</i> , <i>Bacillus sp.</i> BDN7, <i>Bacillus sp.</i> BDN8	Reaktif Mavi 160	Boyar madde der.: 100 mg/L Sıcaklık: 37°C, pH: 7 Çalkalama hızı: 120 rpm Proses süresi: 4 saat	%100	[46]
<i>Bacillus sp.</i> 1, <i>Bacillus sp.</i> 2, <i>Acinetobacter sp.</i> , <i>Citrobacter</i> <i>sp.</i> , <i>Klebsiella sp.</i>	Asit Mavi 25	Boyar madde der.: 200 mg/L Sıcaklık: 37°C, pH: 8 Proses süresi: 48 saat	%96	[52]
<i>Bacillus</i> , <i>Pseudomonas</i> , <i>Escherichia Coli</i>	Reaktif Sarı 15	Boyar madde der.: 40mg/L Proses süresi: 25 saat	%100	[53]
<i>Pleurotus ostreatus</i> , <i>Candida</i> <i>zeylanoides</i>	Reaktif Turuncu 16	Boyar madde der.: 150 mg/L Sıcaklık: 28°C Proses süresi: 11 gün	%87,5	[54]
<i>Acinetobacter</i> , <i>Comamonas</i> , <i>Aeromonadaceae</i> , <i>Pseudomonas</i> , <i>Flavobacterium</i> , <i>Porphyromonadaceae</i> , <i>Enterobacteriaceae</i>	Direkt Mavi 71	Boyar madde der.: 50 mg/L Sıcaklık: 22°C, pH: 6,75 Proses süresi: 4 gün	%94,9	[55]
<i>Dichotomomyces cejpaii</i> , <i>Phoma tropica</i>	Kongo Kırmızısı (1*) Metil Kırmızısı (2*) Reaktif Mavi (3*)	Boyar madde der.: 50 mg/L Sıcaklık: 30°C, pH: 6,5 Çalkalama hızı: 120 rpm Proses süresi: 4 gün	%97,4 (1*) %87,1 (2*) %90,6 (3*)	[56]
<i>Phlebia brevispora</i> , <i>Enterobacter sp.</i>	Kongo Kırmızısı (1*) Kristal Mor (2*)	Boyar madde der.: 100 mg/L Sıcaklık: 25°C, pH: 4,5 Proses süresi: 15 gün	%90 (1*) %80 (2*) %58 (1*+ 2*)	[57]
Kefir Biyokütlesi	Reaktif Remazol Ultra Kırmızı RGB	Boyar madde der.: 100 mg/L Sıcaklık: 25°C, pH: 2 Çalkalama hızı: 140 rpm Proses süresi: 3 saat (1*) 24 saat (2*)	%93 (1*) %99,6 (2*)	Bu Çalışma



Şekil 12. Biyosorpsiyon öncesi ve sonrası Remazol Ultra Kırmızı RGB boyar madde çözeltisinin UV-Vis spektral taraması (UV-Vis spectra of Remazol Ultr Red RGB dye solutions before and after biosorption)

Şekil 12’den, görünür bölgede 520 nm’de işlem görmemiş boyar madde çözeltisi için gözlemlenen ana pikin biyosorpsiyon sonrası kaybolduğu görülmektedir. İşlem sonrası oluşan yeni pikler gözlemlenmemiştir. Spektral tarama sonuçları ve elde edilen SEM görüntüleri boyar madde gideriminin (çalışılan işlem süresinde ve koşullarında) esas olarak biyosorpsiyon ile gerçekleştiğini göstermektedir. Diğer yandan işlem görmemiş boyar madde çözeltisi için 289 nm’de gözlemlenen pik, işlem sonrası 261 nm’ye kaymıştır. Bu giderimde çok az da olsa biyolojik bozunmanında bir etkisinin olabileceğine işaret etmektedir.

Remazol ultra Kırmızı RGB boyar maddesinin, canlı formda kefir biyokütelleri ile gideriminin incelendiği bu çalışmada; 100 mg/L başlangıç boyar madde derişiminde, pH 2’de, 25°C sıcaklıkta, 180 dakikalık işlem sonunda %93, 24 saatlik işlem sonunda %99,6 boyar madde giderimi elde edilmiştir. Farklı mikrobiyal kültür karışımları ile yakın zamanda gerçekleştirilen bazı boyar madde giderim çalışmalarına ait maksimum giderim değerleri ve bu değerlerin elde edildiği deneysel koşullar Tablo 5’de verilmiştir. Tablo 5’de verilen giderim değerleri ve işlem süreleri ile karşılaştırıldığında, bu çalışmadan elde edilen sonuçlar, kefir biyokütellerinin boyar madde gideriminde etkin ve ekonomik olarak kullanılabilceğini göstermektedir.

4. SİMGELER (SYMBOLS)

b_T (J/g/mol mg)	: Biyosorpsiyon ısısına bağlı Temkin izoterm sabiti
C (mg/g)	: Parçacık içi difüzyon modeli denklem sabiti
C_e (mg/L)	: Denge anındaki boyar madde derişimi
C_0 (mg/L)	: Başlangıç boyar madde derişimi
C_t (mg/L)	: t anındaki boyar madde derişimi
k_1 (1/min)	: Yalancı birinci mertebeye kinetik hız sabiti

k_2 (g/mg min)	: Yalancı ikinci mertebeye kinetik hız sabiti
k_p (mg/g min ^{1/2})	: Partikül içi difüzyon hız sabiti
K_F (mg ^{1-1/n} L ^{1/n} /g)	: Freundlich izoterm sabiti
K_L (L/mg)	: Langmuir izoterm sabiti
K_T (L/mg)	: Temkin izoterm sabiti
n^{-1} (-)	: Biyosorpsiyon yoğunluğuna bağlı Freundlich sabiti
M (g)	: Biyosorbent miktarı
q_e (mg/g)	: Dengede birim biyosorban başına adsorplanan madde miktarı
q_m (mg/g)	: Maksimum biyosorpsiyon kapasitesi
q_t (mg/g)	: t anında birim biyosorban başına adsorplanan madde miktarı
R (J/mol K)	: Gaz sabiti
r (-)	: Korelasyon katsayısı
S (-)	: Standart hata
t (min)	: Zaman
T (K)	: Sıcaklık
V (L)	: Hacim
α (mg/g dak)	: Başlangıç biyosorpsiyon hızı
β (g/mg)	: Desorpsiyon sabiti

5. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Canlı formda kefir biyokütelleri kullanılarak Remazol Ultra Kırmızı RGB reaktif boyar maddesinin sulu çözeltilerden biyosorpsiyon yöntemi ile giderimi ilk olarak bu çalışmada gerçekleştirilmiştir. Farklı proses koşullarında deneyler yapılarak pH, sıcaklık, çalkalama hızı ve başlangıç boyar madde derişiminin biyosorpsiyon üzerine etkileri incelenmiştir. %Boyar madde gideriminin başlangıç pH’nın ve başlangıç boyar madde derişiminin artması ile azaldığı, sıcaklık ile arttığı belirlenmiş, çalkalama ile boyar madde gideriminin hızlandığı gözlemlenmiştir. Maksimum boyar madde giderimi pH 2’de, 25°C sıcaklıkta, 100 mg/L başlangıç boyar madde derişiminde, 2,4 g/L kefir biyokütlesi kullanıldığında 180 dakikalık biyosorpsiyon işlemi sonunda %93, 24 saat sonunda %99,6 olarak elde edilmiştir. Ardışık olarak gerçekleştirilen biyosorpsiyon deneyleri kefir biyokütellerinin tekrar kullanılabilir olduğunu göstermiştir. Kinetik ve denge verileri analiz edilmiş, kefir biyokütelleri ile boyar madde biyosorpsiyon kinetiğinin yalancı birinci derece kinetik modeli ile, biyosorpsiyon dengesinin ise Temkin izoterm modeli ile ifade edilebileceği belirlenmiştir.

Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar, kefir biyokütellerinin sulu çözeltilerden boyar madde gideriminde, etkin, çevre dostu ve ekonomik bir biyosorban olarak kullanılabilceğini göstermiştir ve kefir biyokütelleri ile daha farklı koşullarda, farklı boyar madde ve toksik bileşenlerin gideriminin incelenebileceği gelecekteki çalışmalara basamak teşkil edecektir.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Mona S., Kaushik A., Kaushik C.P., Biosorption of reactive dye by waste biomass of Nostoc linckia, Ecological Eng., 37, 1589-1594, 2011.
2. Kousha M., Daneshvar E., Sohrabi M.S., Koutahzadeh N., Khataee A.R., Optimization of CI Acid Black 1

- biosorption by *Cystoseira indica* and *Gracilaria persica* biomasses from aqueous solutions, *Int. Biodeter. Biodegr.*, 67, 56-63, 2012.
3. Drumond Chequer F.M., Rodrigues de Oliveira G.A., Anastácio Ferraz E.R., Carvalho Cardoso J., Boldrin Zanoni M.V., Palma de Oliveira D., *Textile Dyes: Dyeing Process and Environmental Impact*, Editör: Melih Gunay, Eco-Friendly Textile Dyeing and Finishing, Intech Open Limited, London., 151-176, 2013.
 4. O'Mahony T., Guibal E., Tobin J.M., Reactive dye biosorption by *Rhizopus arrhizus* biomass, *Enzyme Microb. Technol.*, 31, 456-463, 2002.
 5. Ooi J., Lee L.Y., Hiew B.Y.Z., Thangalazhy-Gopakumar S., Lim S.S., Gan S., Assessment of fish scales waste as a low cost and eco-friendly adsorbent for removal of an azo dye: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Bioresour. Technol.*, 245, 656-664, 2017.
 6. Puvaneswari N., Muthukrishnan J., Gunasekaran P., Toxicity assessment and microbial degradation of azo dyes, *Indian J. Exp. Biol.*, 44, 618-26, 2006.
 7. 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.
 8. Esmaeli A., Jokar M., Kousha M., Daneshvar E., Zilouei H., Karimi K., Acidic dye wastewater treatment onto a marine macroalga, *Nizamuddina zanardini* (Phylum: *Ochrophyta*), *Chem. Eng. J.*, 217, 329-336, 2013.
 9. Büyükkada M., Kinetic and thermodynamic investigation of removal of different model dyes using hazelnut shells, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 34 (4), 2033-2044, 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. Naresh B., Jaydip J., Prabhat B., Rajkumar P., Recent Biological Technologies for Textile Effluent Treatment, *Int. Res. J. Biological Sci.*, 2 (6), 77-82, 2013.
 12. Du L.N., Zhao M., Li G., Zhao X.P., Zhao Y.H., Highly efficient decolorization of Malachite Green by a novel *Micrococcus sp* strain BD15, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 19, 2898-2907, 2012.
 13. Saratale R.G., Gandhi S.S., Purankar M.V., Kurade M.B., Govindwar S.P., Oh S.E., Saratale G.D., Decolorization and detoxification of sulfonated azo dye C.I. Remazol Red and textile effluent by isolated *Lysinibacillus sp.* RGS, *J. Biosci. Bioeng.*, 115, 658-667, 2013.
 14. Araghi M.S., Olya M.E., Marandi R., Siadat S.D., Investigation of enhanced biological dye removal of colored wastewater in a lab-scale biological activated carbon process, *Appl. Biol. Chem.*, 59 (3), 463-470, 2016.
 15. Buntic A.V., Pavlovic M.D., Antonovic D.G., Siler-Marinkovic S.S., Dimitrijevic-Brankovi S.I., A treatment of wastewater containing basic dyes by the use of new strain *Streptomyces microflavus* CKS6, *J. Clean. Prod.*, 148, 347-354, 2017.
 16. Kuppasamy S., Sethurajan M., Kadarkarai M., Aruliah R., Biodecolorization of textile dyes by novel, indigenous *Pseudomonas stutzeri* MN1 and *Acinetobacter baumannii* MN3, *J. Environ. Chem. Eng.*, 5, 716-724, 2017.
 17. Kumar N., Sinha S., Mehrotra T., Singh R., Tandon S., Thakur I.S., Biodecolorization of azo dye Acid Black 24 by *Bacillus pseudomycoloides*: Process optimization using Box Behnken design model and toxicity assessment, *J. Bioresour. Technol. Reports*, 8, 100311, 2019.
 18. Wang Y., Jiang L., Shang H., Li Q., Zhou, W., Treatment of azo dye wastewater by the self-flocculating marine bacterium *Aliiglaciecola lipolytica*, *J. Environ. Technol. Inno.*, 19, 100810, 2020.
 19. Wang B., Guo X., Reuse of waste beer yeast sludge for biosorptive decolorization of Reactive Blue 49 from aqueous solution, *World J. Microbiol. Biotechnol.*, 27, 1297-1302, 2011.
 20. Erdem F., Tosun A., Ergun M., Biosorption of Remazol Yellow (RR) by *Saccharomyces cerevisiae* in a batch system, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 31 (4), 971-978, 2016.
 21. Bankolea P.O., Adekunle A.A., Obidic O.F., Olukannid O.D., Govindware S.P., Degradation of indigo dye by a newly isolated yeast, *Diutina rugosa* from dye wastewater polluted soil, *J. Environ. Chem. Eng.*, 5, 4639-4648, 2017.
 22. Martorell M.M., Pajot H.F., Ahmed P.M., Figueroa L.I.C., Biodecoloration of Reactive Black 5 by the methylotrophic yeast *Candida boidinii* MM 4035, *J. Environ. Sci.*, 53, 78-87, 2017.
 23. Okur M., Saraçoğlu N., Aksu Z., Removal of metal-complex dye with *Candida tropicalis* from aqueous solutions: growth and inhibition kinetics, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 35 (3), 1399-1408, 2020.
 24. Song L., Shao Y., Ning S., Tan L., Performance of a newly isolated salt-tolerant yeast strain *Pichia occidentalis* G1 for degrading and detoxifying azo dyes, *Bioresour. Technol.*, 233, 21-29, 2017.
 25. 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.
 26. Zablocka-Godlewska E., Przysłaś W., Fed-Batch Decolorization of Mixture of Brilliant Green and Evans Blue by Bacteria Species Applied as Pure and Mixed Cultures: Influence of Growth Conditions, *Water Air Soil Pollut.*, 231 (75), 1-23, 2020.
 27. Karim E., Dhar K., Hossain T., Decolorization of Textile Reactive Dyes by Bacterial Monoculture and

- Consortium Screened from Textile Dyeing Effluent, *J. Genet. Eng. Biotechnol.*, 16 (2), 375-380, 2018.
28. Kurade M.B., Waghmode T.R., Patil S.M., Jeon B.H., Govindwar S.P., Monitoring the gradual biodegradation of dyes in a simulated textile effluent and development of a novel triple layered fixed bed reactor using a bacterium-yeast consortium, *Chem. Eng. J.*, 307, 1026–1036, 2017.
 29. Ferreira I.M.P.L.V.O., Pinho O., Monteiro D., Faria S., Cruz S., Perreira A., Effect of kefir grains on proteolysis of major milk protein, *J. Dairy Sci.*, 93, 27-31, 2010.
 30. Papavasiliou G., Kourkoutas Y., Rapti A., Sipsas V., Soupioni M., Koutinas A.A., Production of freeze-dried Kefir culture using whey, *Int. Dairy J.*, 18, 247–254, 2008.
 31. Magalhães K.T., Pereira M.A., Nicolau A., Dragone G., Domingues L., Teixeira J.A., de Almeida Silva J.B., Schwan R.F., Production of fermented cheese whey-based beverage using kefir grains as starter culture: Evaluation of morphological and microbial variations, *Bioresour. Technol.*, 101, 8843–8850, 2010.
 32. Leite A.M.O., Miguel M.A.L., Peixoto R.S., Rosado A.S., Silva J.T., Paschoalin V.M.F., Microbiological, technological and therapeutic properties of kefir: a natural probiotic beverage, *Braz. J. Microbiol.*, 44, 341-349, 2013.
 33. Pogačić T., Šinko S., Zamberlin S., Samaržija D., Microbiota of kefir grains, *Mljekarstvo* 63 (1), 3-14, 2013.
 34. Kaur S., Rani S., Mahajan R.K., Adsorption kinetics for the removal of hazardous dye Congo Red by biowaste materials as adsorbents, *J. Chem.*, 628582, 2013.
 35. 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.
 36. Robati D., Pseudo-second-order kinetic equations for modeling adsorption systems for removal of lead ions using multi-walled carbon nanotube, *J. Nanostruct. Chem.*, 3, 55, 1-6, 2013.
 37. Wang J., Guo X., Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods, *J. Hazard. Mater.*, 390, 122156, 2020.
 38. Apar D.K., Demirhan E., Özel 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.
 39. Pop C., Apostu S., Salanță L., Rotar A.M., Sindic M., Mabon N., Socaciu C., Influence of Different Growth Conditions on the Kefir Grains Production, used in the Kefiran Synthesis, *Bull. UASVM Food Sci. Technol.*, 71, 2, 2014.
 40. Çolak F., Atar N., Olgun A., Biosorption of acidic dyes from aqueous solution by *Paenibacillus macerans*: kinetic, thermodynamic and equilibrium studies, *Chem. Eng. J.*, 150, 122-130, 2009.
 41. Castro K.C., Cossolin A.S., Reis H.C.O., Morais E.B., Biosorption of anionic textile dyes from aqueous solution by yeast slurry from brewery, *Braz. Arch. Biol. Technol.*, 60: e1716010, 2017.
 42. Mustafa M.M., Jamal P., Alkhatib M.F., Mahmud S.S., Jimat D.N., Ilyas N.N., Panus tigrinus as a potential biomass source for Reactive Blue decolorization: Isotherm and kinetic study, *Electron. J. Biotechnol.*, 26, 7-11, 2017.
 43. Hunter, R.J., Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Applications, Third Edition, Academic Press, Oxford, 219-254, 1988
 44. Aksu Z., Tatlı A.İ., Tunç Ö., A comparative adsorption/biosorption study of Acid Blue 161: Effect of temperature on equilibrium and kinetic parameters, *Chem. Eng. J.* 142, 23–39, 2008.
 45. Vantamuri A.B., Kaliwal B.B., Decolorization and biodegradation of Navy blue HER (Reactive Blue 171) dye from *Marasmius* sp. BBKAV79, 3 *Biotech*, 7, 48, 2017.
 46. Balapure K.H., Jain K., Chattaraj S., Bhatt N.S., Madamwar D., Co-metabolic degradation of diazo dye—Reactive blue 160 by enriched mixed cultures BDN, *J. Hazard. Mater.*, 279, 85–95, 2014.
 47. Karim E., Dhar K., Hossain T., Co-metabolic decolorization of a textile reactive dye by *Aspergillus fumigatus*, *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 14, 177–186, 2017.
 48. Barão C.E., Klososki S.J., Pinheiro K.H., Marcolino V.A., Junior O.V., Cruz A.G., Silva T.T., Pimentel T.C., Growth Kinetics of Kefir Biomass: Influence of the Incubation Temperature in Milk, *Chem. Eng. Trans.*, 75, 499-504, 2019.
 49. Zajšek K., Goršek A., Kolar M., Cultivating conditions effects on kefir production by the mixed culture of lactic acid bacteria imbedded within kefir grains, *Food Chem.*, 139, 970–977, 2013.
 50. Najim A.A., Mohammed A.A., Biosorption of Methylene Blue from Aqueous Solution Using Mixed Algae, *Iraqi J. Chem. Petrol. Eng.*, 19 (4), 1-11, 2018.
 51. Wong V.L., Tay S.Y., Lim S.S., Enhanced removal of Methyl Orange from aqueous solution by Chitosan-CaCl₂ beads, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 736, 02204, 2020.
 52. Aruna B., Silviya L.R., Kumar E.S., Rani P.R., Prasad D.V.R., Lakshmi D.V., Decolorization of Acid Blue 25 dye by individual and mixed bacterial consortium isolated from textile effluents, *Int. J. Curr. Microbiol. App. Sci.*, 4 (5), 1015-1024, 2015.
 53. 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, *Environ. Technol.*, doi: 10.1080/09593330.2020.1720306, 2020.
 54. 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.

55. Zin K.M., Halmi M.I.E., Gani S.S.A., Zaidan U.H., Samsuri A.W., Shukor M.Y.A., Microbial Decolorization of Triazo Dye, Direct Blue 71: An Optimization Approach Using Response Surface Methodology (RSM) and Artificial Neural Network (ANN), *BioMed Res. Int.*, doi: 10.1155/2020/2734135, 2020.
56. Krishnamoorthy R., Jose P.A., Ranjith M., Anandham R., Suganya K., Prabhakaran J., Thiyageshwari S., Johnson J., Gopal N.O., Kumutha K., Decolourisation and degradation of azo dyes by mixed fungal culture consisted of *Dichotomomyces cejpilii* MRCH 1-2 and *Phoma tropica* MRCH 1-3, *J. Environ. Chem. Eng.*, 6, 588–595, 2018.
57. Harry-asobara J.L., Kamei I., Characteristics of White-rot Fungus *Phlebia brevispora* TMIC33929 and its Growth-Promoting Bacterium *Enterobacter* sp. TN3W-14 in the Decolorization of Dye-Contaminated Water, *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 189, 1183–1194, 2019.

