



Zostera marina L. İLE SUCUL ORTAMDAN MODEL BİR SENTETİK AZO BOYANIN BİYOLOJİK GİDERİMİ: BİYOSORPSİYON SİSTEM MODELLEME ÇALIŞMALARI

Fatih DENİZ *

Çevre Koruma Teknolojileri Bölümü, Bozova Meslek Yüksekokulu, Harran Üniversitesi, Şanlıurfa, Türkiye

ÖZET

Bu çalışmada, *Zostera marina* L. atık biyoması ile sucul ortamdan model bir sentetik azo boyanın (basic red 46) biyosorpsiyonu ilk kez araştırılmıştır. Deneysel veriler, boya gideriminin önemli bir şekilde pH, biyosorbent miktarı, boya konsantrasyonu ve temas süresine bağlı olduğunu göstermiştir. Optimal biyosorpsiyon koşulları, pH 8, 10 mg biyosorbent dozajı, 30 mg L⁻¹ boya konsantrasyonu ve 360 dakika temas süresi olarak belirlenmiştir. Biyosorpsiyon kinetik verileri, yalancı birinci merteye, yalancı ikinci merteye, Elovich ve parçacık içi difüzyon modelleri kullanılarak analiz edilmiştir. Freundlich, Langmuir ve Dubinin-Radushkevich modelleri, deneysel izoterm verilerini modellemek için kullanılmıştır. Modelleme çalışmaları sonuçları, Elovich ve Freundlich modellerinin, biyosorpsiyon kinetik ve izoterm verilerine en iyi uyumu sağladığını göstermiştir. Langmuir denge modeline bağlı olarak biyosorbentin maksimum boya biyosorpsiyon kapasitesi, 160,882 mg g⁻¹ olarak tahmin edilmiştir. Termodinamik çalışmalar, biyosorpsiyon prosesinin doğasını ortaya koymak için yapılmıştır ve elde edilen sonuçlar, biyosorpsiyon sisteminin, spontan ve fiziksel bir doğaya sahip olduğuna işaret etmiştir ($\Delta G^\circ = -8,604 - -5,926 \text{ kJ mol}^{-1}$). Elde edilen tüm bulgular, bu doğal biyolojik atığın, su ortamından böyle kirletici ajanların uzaklaştırılması için uygun maliyetli bir biyosorbent materyali olarak etkili bir şekilde kullanılabilceğini göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Biyosorpsiyon, Sentetik boya, *Zostera marina* L., Doğal biyolojik atık

BIOREMOVAL OF A MODEL SYNTHETIC AZO DYE FROM AQUATIC MEDIUM BY *Zostera marina* L.: BIOSORPTION SYSTEM MODELING STUDIES

ABSTRACT

In this study, the biosorption of a model synthetic azo dye (basic red 46) from aquatic medium by the residual biomass of *Zostera marina* L. was first investigated. The experimental data revealed that the removal of dye significantly depended on pH, quantity of biosorbent, dye concentration and contact time. The optimal biosorption conditions were determined as pH of 8, biosorbent dosage of 10 mg, dye concentration of 30 mg L⁻¹ and contact time of 360 min. The biosorption kinetic data were analyzed using the pseudo-first-order, pseudo-second-order, Elovich and intra-particle diffusion models. Freundlich, Langmuir and Dubinin-Radushkevich models were used to model the experimental isotherm data. The results of modeling studies showed that Elovich and Freundlich models provided the best conformity to the biosorption kinetic and isotherm data. The maximum dye biosorption capacity of biosorbent based on Langmuir equilibrium model was predicted as 160.882 mg g⁻¹. Thermodynamic studies were performed to clarify the nature of biosorption process and the obtained results revealed that this biosorption system has a spontaneous and physical nature ($\Delta G^\circ = -8.604 - -5.926 \text{ kJ mol}^{-1}$). All obtained findings showed that this natural bio-waste could be effectively employed as a low-cost biosorbent material for the removal of such pollutant agents from water medium.

Keywords: Biosorption, Synthetic dye, *Zostera marina* L., Natural biowaste

1. GİRİŞ

Sentetik azo grubu boyalar, kağıt, tekstil, deri ve gıda gibi birçok endüstriyel faaliyetlerde renklendirici ajan olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. Boyama işlemi sırasında, proses sularında önemli oranlarda (% 10-15) bağlanmamış formda boya kaldığı tahmin edilmektedir ve bu yüzden de büyük hacimlerde renkli endüstriyel atıksu oluşturulmaktadır. Sentetik boyalar, genellikle kompleks aromatik moleküler yapıya sahip organik bileşiklerdir ve hem biyota hem de çevre sağlığına ciddi zararlı etkileri olan kararlı

*Sorumlu Yazar: fdeniz@harran.edu.tr

Geliş: 13.02.2019 Yayın: 31.01.2020

kirletici kaynaklarından biri olarak kabul edilmektedirler. Fotosentetik aktivitenin azalması, çeşitli hastalıkların oluşumu, su kaynağının kalite ve estetik görünümünün bozulması, suda gaz çözünürlüğünün azalması ve sucul ortama güneş ışığının girmesinin engellenmesi bu etkilerden bazılarıdır [1]. Bu nedenle, sentetik boyaların alıcı su sistemlerine deşarj edilmeden önce atıksulardan arındırılması, oldukça önemli bir konudur.

Biyosorpsiyon teknolojisi, yüksek performansı, düşük işletme maliyeti ve tasarım ve işletim kolaylığı nedeniyle renkli atıksular için en başarılı arıtım yaklaşımı olarak kabul edilmektedir. Geliştirilmiş gözenek yapısı ve geniş yüzey alanı gibi yapısal özellikleri nedeniyle aktif karbon, bu arıtım teknolojisinde dünyanın en yaygın kullanılan materyalidir. Bununla birlikte, yüksek üretim maliyeti ve düşük rejenerasyon kapasitesi, geniş çaplı arıtım uygulamalarında kullanımını kısıtlamaktadır [2]. Aktif karbon kullanımındaki bu tür problemler, bilim insanlarını, alternatif biyosorbent materyali geliştirmeye yönlendirmiştir. Bu nedenle, son zamanlarda, renkli endüstriyel atıksuların biyoremediasyonu için düşük maliyetli ve aynı zamanda yüksek verimli biyosorbent malzemeleri üzerine araştırmalar hız kazanmıştır [3].

Zostera marina L., kuzey yarım kürenin ılıman sığ kıyı bölgelerinde bulunan en yaygın deniz çayırı türüdür. Ekolojik mühendisler olarak da bilinen *Z. marina* L. deniz çayırları, biyomonitör özellikleri sayesinde su kalitesini yansıtmaya, tüketiciler için doğrudan bir besin kaynağı olma, birçok deniz türüne habitat sağlama, sediment stabilitesini artırarak kıyısız erozyonu önleme, biyolojik çeşitliliğin korunması ve geliştirilmesi, dalga zayıflatma ve su kalitesini iyileştirme gibi birçok ekolojik ve ekonomik işleve sahiptir [4, 5]. Diğer taraftan, *Z. marina* L. çayırlık alanlarından kaynaklanan yapraklı atıklar, kıyı şeridi boyunca büyük miktarlarda birikmekte ve özellikle turistik bölgelerde, çevresel, estetik, hijyenik ve sosyoekonomik problemlere neden olmaktadır. Bu nedenle, bu bitkisel atıklar, genellikle toplanmakta ve yakılmaktadır ki bu da önemli ölçüde kaynak kaybına ve potansiyel çevre kirliliğine neden olmaktadır. Bu çalışmada amacımız, bu atık biyomateryalin, renkli endüstriyel atıksuların biyolojik arıtımı için yeşil nesil alternatif bir biyosorbent materyali olarak kullanılmasıdır. Biyosorbent malzemesinin boya biyosorpsiyon yeteneği, kinetik, izoterm, termodinamik ve karakterizasyon çalışmaları ile araştırılmıştır.

2. MATERYAL VE METOT

2.1. Deney Materyalleri ve Proses Karakterizasyonu

Basic red 46, lokal bir tekstil fabrikasından (Gaziantep) temin edilmiş ve renkli bir endüstriyel atıksuyu simüle etmek için tipik bir model sentetik azo boya olarak kullanılmıştır. Distile su kullanılarak bir stok boya çözeltisi (1 g L^{-1}) hazırlanmış ve karanlık bir ortamda muhafaza edilmiştir. Deney çözeltileri, stok solüsyonun dilüsyonuyla hazırlanmıştır. Her bir test çözeltisinin başlangıç pH'sı, hidroklorik asit ve sodyum hidroksit çözeltileri ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) kullanılarak istenen değerlere ayarlanmıştır. Kullanılan tüm kimyasallar, analitik saflığa sahiptir.

Z. marina L. deniz çayırının doğal atıkları, Sinop kıyı şeridinden toplanmıştır. Bu atık biyolojik materyaller, üzerlerindeki yabancı maddelerin uzaklaştırılması için önce musluk suyuyla, ardından da birkaç kez distile su ile yıkanmıştır. Daha sonra sabit bir ağırlığa ulaşana kadar bir fırında kurutulmuştur. Materyaller, bir laboratuvar öğütücüsü kullanılarak parçalanmış ve $0,5 \text{ mm}$ 'lik standart bir elekten geçirilmiştir. Elde edilen final ürün, biyosorpsiyon analizleri için bir cam şişede muhafaza edilmiştir.

Biyosorpsiyon prosesinde görev alan başlıca fonksiyonel grupları belirlemek için Fourier transform infrared (FTIR) spektroskopisi analizi yapılmıştır. Doğal ve boya yüklü biyosorbent örneklerinin spektrumları, $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında çalıştırılan bir FTIR cihazı (Spectrum 400, PerkinElmer) yardımıyla elde edilmiştir. Biyosorbent materyalinin boya biyosorpsiyonundan önce ve sonra sahip olduğu yüzey özellikleri, Taramalı elektron mikroskobu (SEM, Evo Ls 10, Zeiss) ile karakterize edilmiştir.

2.2. Deneysel Çalışmalar

Biyosorpsiyon çalışmaları, kesikli deney tekniği kullanılarak 100 mL basic red 46 solüsyonu içeren bir seri konik deney şişesi ile gerçekleştirilmiştir. Şişeler, oda sıcaklığında istenen temas süreleri için bir orbital çalkalayıcı kullanılarak 150 rpm'lik sabit bir hızla çalkalanmıştır. Daha sonra, deney ortamından yaklaşık 1-2 mL numune alınmış ve santrifüjlenmiştir. Numunelerdeki boya konsantrasyonu, 530 nm dalga boyunda bir UV-vis spektrofotometre (Genesys 10 S, Thermo) yardımıyla belirlenmiştir. Biyosorbent tarafından tutulan boya miktarı (q_t ve q_e , mg g⁻¹), aşağıda belirtilen kütle denkliği eşitlikleri kullanılarak belirlenmiştir:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{M} \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{M} \quad (2)$$

Burada, C_0 , C_t ve C_e (mg L⁻¹), sırası ile başlangıçta, herhangi bir t zamanında ve denge durumundaki boya konsantrasyonlarını, V (L), solüsyon hacmini ve M (g), biyosorbent kütlelerini göstermektedir. Biyosorpsiyon prosesi üzerine, pH (4-8), biyosorbent miktarı (10-30 mg), boya konsantrasyonu (10-30 mg L⁻¹) ve temas süresi (0-360 dk.) gibi işletme değişkenlerin etkileri, bu deney sistemi kullanılarak incelenmiş ve klasik optimizasyon yöntemi ile optimize edilmiştir.

2.3. Biyosorpsiyon Sisteminin Modellenmesi

Biyosorpsiyon sisteminin kinetiksel modellenmesi, yalancı birinci merteye [6], yalancı ikinci merteye [7], Elovich [8] ve parçacık içi difüzyon [9] modelleriyle yapılmıştır. Bu modellerin matematiksel formları sırası ile şöyledir:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (4)$$

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \beta t) \quad (5)$$

$$q_t = k_p t^{1/2} + C \quad (6)$$

Burada, k_1 (dk.⁻¹), k_2 (g mg⁻¹ dk.⁻¹) ve k_p (mg g⁻¹ dk.^{-1/2}), sırasıyla yalancı birinci merteye, yalancı ikinci merteye ve parçacık içi difüzyon modellerinin biyosorpsiyon hız sabitlerini, α (mg g⁻¹ dk.⁻¹), başlangıç biyosorpsiyon hızını, β (g mg⁻¹) desorpsiyon sabitini ve C (mg g⁻¹), sınır tabaka kalınlığı ile ilgili bir sabiti ifade etmektedir.

Biyosorpsiyon denge verileri, Freundlich [10], Langmuir [11] ve Dubinin-Radushkevich [12] izoterm modelleri kullanılarak modellenmiştir. Kullanılan modellerin matematiksel ifadeleri sırası ile aşağıdaki gibidir:

$$q_e = K_F C_e^{1/n_F} \quad (7)$$

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (8)$$

$$q_e = q_m e^{-B e^2} \quad (9)$$

Burada, K_F ($\text{mg g}^{-1} (\text{L mg}^{-1})^{1/n_F}$) ve n_F (-), sırasıyla biyosorpsiyon kapasitesi ve yoğunluğu ile ilgili Freundlich model sabitlerini, q_m (mg g^{-1}), biyosorbent maksimum boya biyosorpsiyon kapasitesini, K_L (L mg^{-1}), biyosorpsiyon enerjisi ile ilgili Langmuir denge sabitini, B ($\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$), biyosorpsiyon ortalama serbest enerjisi ile ilgili bir sabiti, \mathcal{E} , $RT \ln (1 + (1/C_e))$ 'ye eşit olan Polanyi potansiyelini, R ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), evrensel gaz sabitini ve T (K), mutlak sıcaklığı göstermektedir.

Biyosorpsiyon prosesinin uygunluğu ve doğası, Langmuir ve Dubinin-Radushkevich izoterm modellerine bağlı olarak separasyon faktörü (R_L) ve biyosorpsiyon ortalama serbest enerjisi (E , kJ mol^{-1}) ile açıklanabilmektedir. İlgili denklemler şöyledir:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (10)$$

$$E = \frac{1}{\sqrt{2B}} \quad (11)$$

Standart Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG° , kJ mol^{-1}), biyosorpsiyon sisteminin termodinamik fizibilitesini ortaya koymak için aşağıdaki denklem aracılığıyla hesaplanmıştır:

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

Burada, K_D (C_s/C_e), dağılım katsayısını göstermektedir. C_s (mg L^{-1}), denge halinde biyosorbent üzerindeki boya konsantrasyonunu ifade etmektedir.

2.4. İstatistiksel Analizler

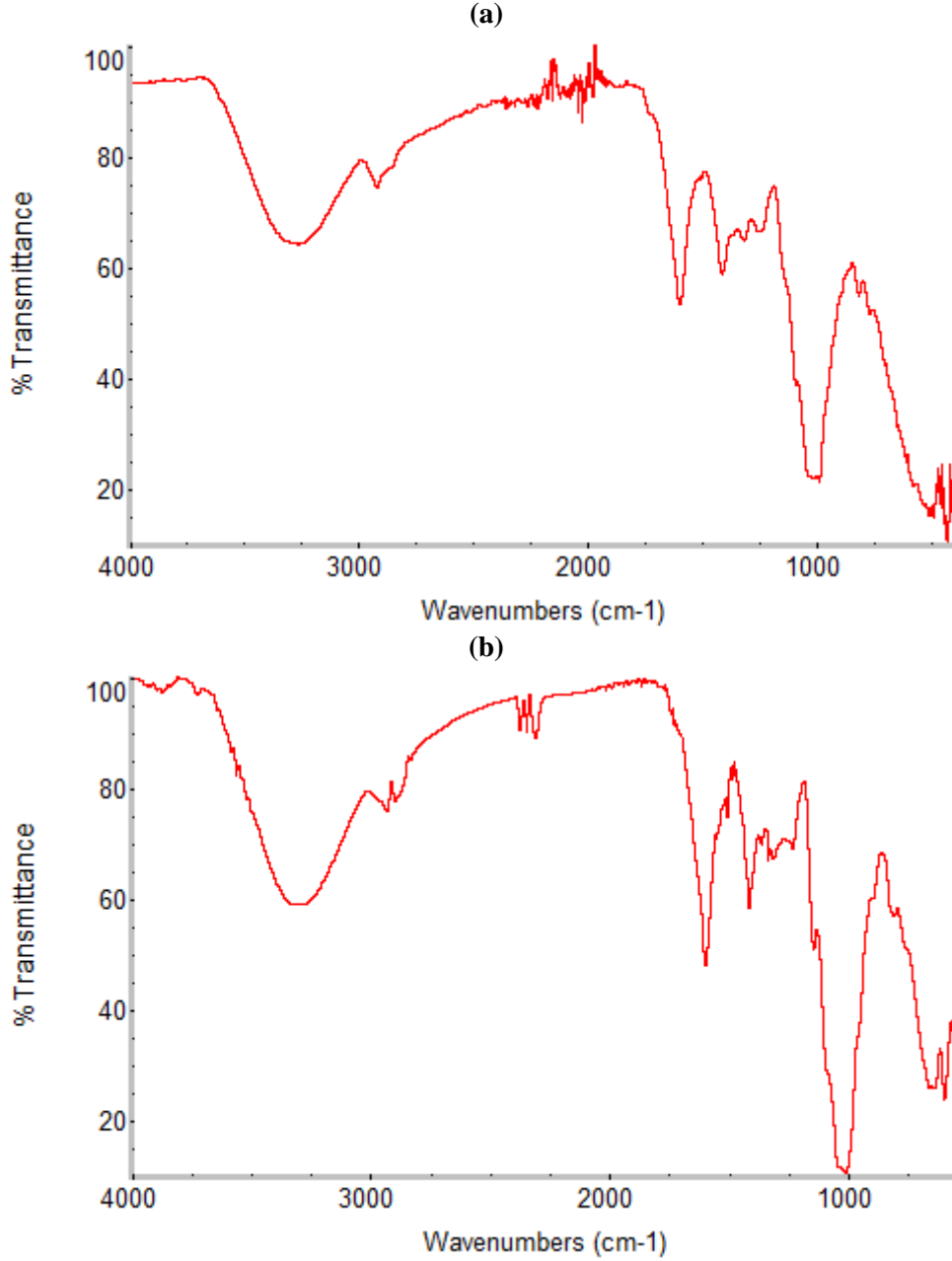
Biyosorpsiyon çalışmaları, doğru ve tekrarlanabilir deneysel veriler elde edebilmek için en az iki kez yapılmış ve elde edilen ortalama değerler kullanılmıştır. Biyosorpsiyon sistemi matematiksel modelleme çalışmaları, SigmaPlot yazılım paketi (v. 12.0, Systat Software) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kullanılan modellerin, deneysel verilere uygunluk derecesini belirlemek için determinasyon katsayısı (R^2) ve standart hata (SE) analizleri kullanılmıştır.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Karakterizasyon çalışmaları

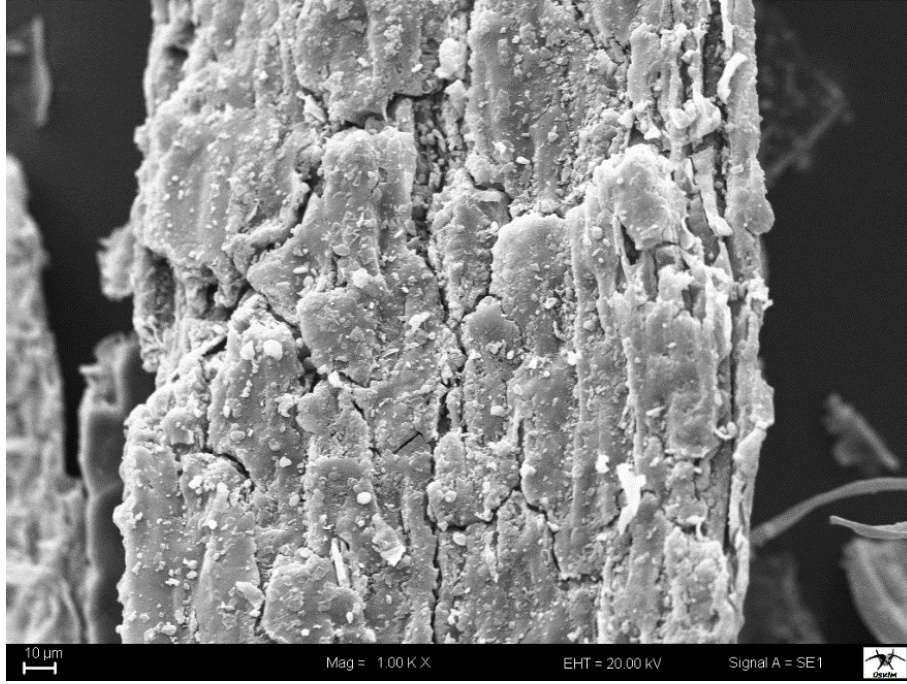
Z. marina L. atık biyoması, ağırlıklı olarak selüloz, hemiselüloz ve ligninden oluşan bir lignoselülozik materyaldir. Bu makromoleküller, kirletici molekülleri tutabilen birçok fonksiyonel gruba sahiptir. Şekil 1, biyosorbent materyalinin, biyosorpsiyon işlemi öncesine ve sonrasına ait FTIR spektrumunu göstermektedir. İşlem görmemiş biyosorbent başlıca karakteristik FTIR pikleri, 3264, 2925, 2858,

1599, 1416, 1320, 1258, 1035, 873 ve 818 cm^{-1} olarak bulunmuştur (Şekil 1a). Biyosorbent yüzeyine boya biyosorpsiyonundan sonra bu piklerin pozisyonlarında ve yoğunluklarında çeşitli değişiklikler gözlemlenmiştir (Şekil 1b). Bu sonuçlar, biyosorbent yüzeyinde bulunan O-H, N-H, C-H, C=O, C=C, C-N ve C-O gibi farklı fonksiyonel grupların, elektrostatik çekim mekanizması yoluyla su ortamından boya moleküllerinin gideriminde önemli bir rol oynayabileceğini göstermiştir [13, 14].

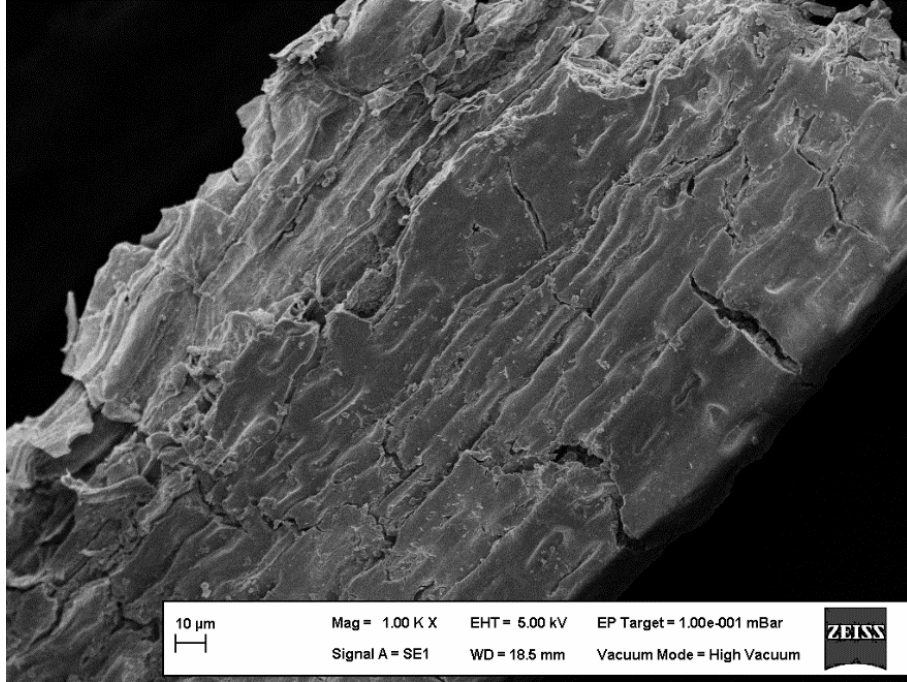


Şekil 1. Biyosorbentin biyosorpsiyon işlemi öncesi (a) ve sonrası (b) FTIR spektrumu

Biyosorbent materyalinin SEM görüntüleri, Şekil 2'de gösterilmektedir. Doğal biyosorbent, üst üste plakalar halinde, heterojen ve gözenekli bir yüzey morfolojisine sahiptir (Şekil 2a). Diğer taraftan, boya biyosorpsiyonundan sonra daha yalın bir yüzey morfolojisi gözlemlenmiştir (Şekil 2b). Bu, biyosorbent yüzeyinin, boya molekülleri tarafından kaplanmasından kaynaklanmaktadır [15].



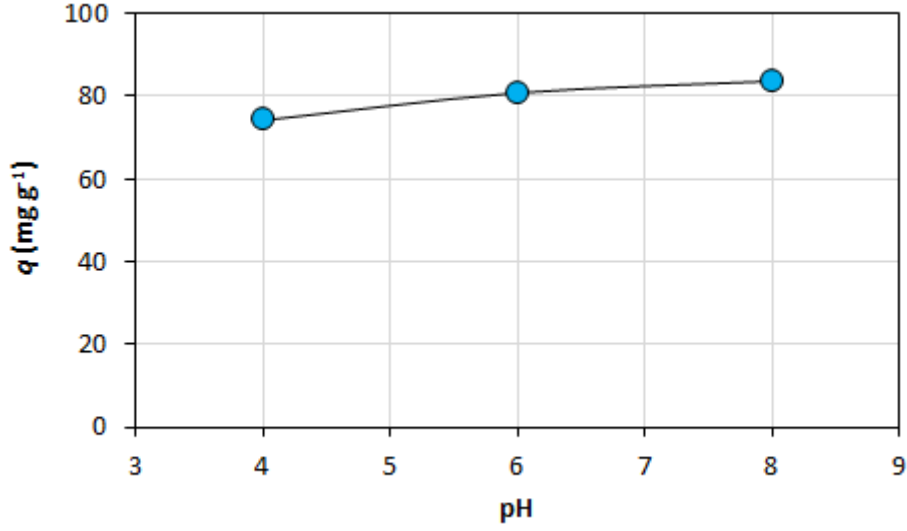
(b)



Şekil 2. Biyosorbentin boya biyosorpsiyonu öncesi (a) ve sonrası (b) SEM görüntüsü

3.2. pH'nın biyosorpsiyon prosesi üzerine etkisi

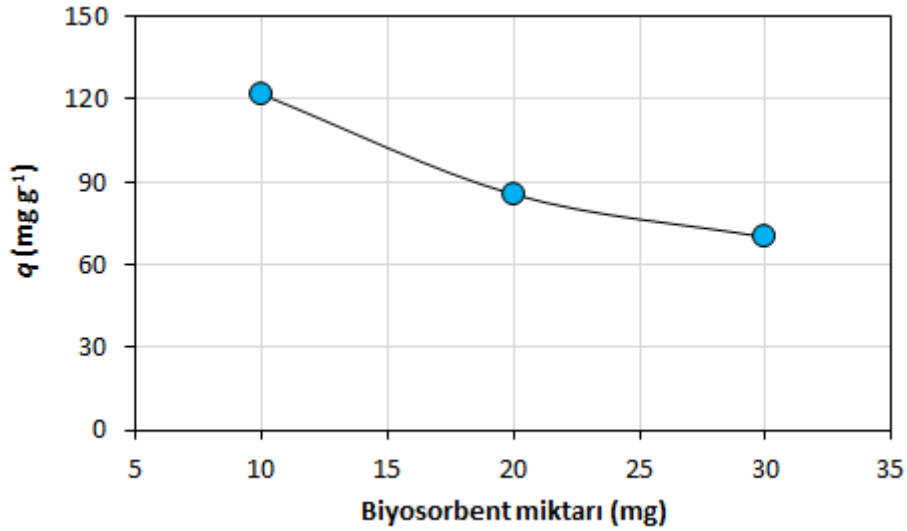
Şekil 3, pH'nın biyosorpsiyon işlemi üzerine etkisini göstermektedir. Görüldüğü gibi ortam pH'sı, boya biyosorpsiyonunda önemli bir role sahiptir ve maksimum boya giderimi, pH 8 seviyesinde gözlenmiştir. Bu etki, biyosorbentin negatif yüklü biyosorpsiyon alanları ile pozitif yüklü boya molekülleri arasındaki elektrostatik çekim ile açıklanmaktadır. pH arttıkça, biyosorbent yüzeyindeki pozitif yük azalmakta ve negatif yüklü bölgelerin sayısı artmaktadır. Bu durum, elektrostatik çekim gücüne bağlı olarak biyosorbentin, boya biyosorpsiyon potansiyelini artırmaktadır [16].



Şekil 3. pH'nın biyosorpsiyon prosesi üzerine etkisi

3.3. Biyosorbent Miktarının Biyosorpsiyon İşlemi Üzerine Etkisi

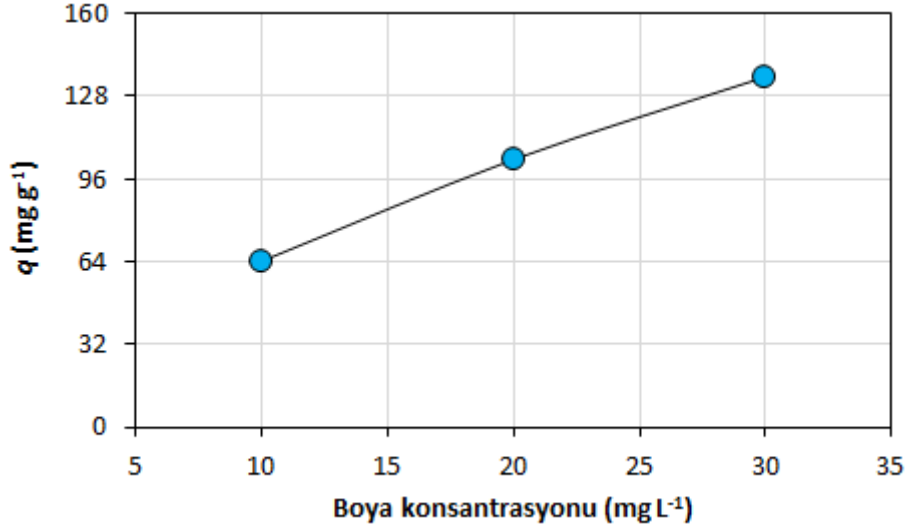
Biyosorbent materyalinin boya biyosorpsiyon verimi, miktarının bir fonksiyonu olarak Şekil 4'te gösterilmiştir. Biyosorpsiyon kapasitesi, artan biyosorbent miktarı ile azalmıştır. Bu azalma, biyosorpsiyon bölgelerinin doymamasına ve/veya biyosorbentün partikül agregasyonuna bağlanmaktadır [17, 18].



Şekil 4. Biyosorbent miktarın biyosorpsiyon prosesi üzerine etkisi

3.4. Boya Konsantrasyonunun Biyosorpsiyon Prosesi Üzerine Etkisi

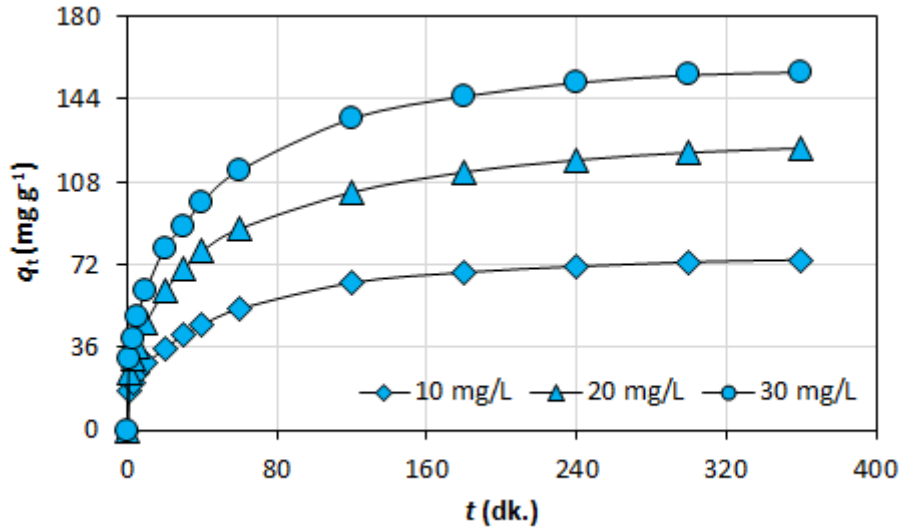
Şekil 5'te görüldüğü gibi, biyosorbentün boya giderim potansiyeli, artan boya konsantrasyonu ile artmıştır. Bunun nedeni, yüksek boya konsantrasyonunun, biyosorpsiyon ortamı ile biyosorbent arasındaki boya moleküllerinin kütle transfer direncinin üstesinden gelmek için daha büyük bir itici güç sağlamasıdır [13].



Şekil 5. Boya konsantrasyonunun biyosorpsiyon prosesi üzerine etkisi

3.5. Temas süresinin biyosorpsiyon işlemi üzerine etkisi

Şekil 6, değişik boya konsantrasyonlarında boya biyosorpsiyon süreci üzerine temas süresinin etkisini göstermektedir. Biyosorbentın boya biyosorpsiyon kapasitesi, zamanla artmış ve daha sonra hemen hemen sabit kalmıştır. İlk aşamalarda, yüksek boya biyosorpsiyonu, yüksek konsantrasyon gradientinin varlığı ve biyosorbent yüzeyinde bulunan çok sayıda boş alanın yüksek erişilebilirliği ile açıklanmaktadır. Son aşamalarda, düşük biyosorpsiyon hızı, aktif bölgelerin doygunluğuna ve biyosorbent üzerinde ve biyosorpsiyon ortamında bulunan boya molekülleri arasındaki itici kuvvetlerin artışına bağlanmaktadır [2, 15].



Şekil 6. Reaksiyon süresinin biyosorpsiyon prosesi üzerine etkisi

3.6. Kinetik modelleme çalışmaları

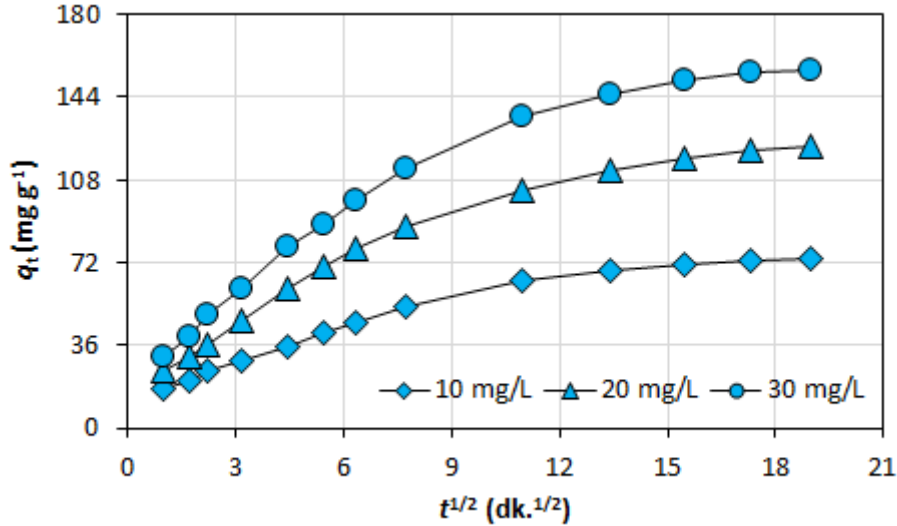
Boya biyosorpsiyon işleminin mekanizmasını ortaya koymak için kinetik veriler, yalancı birinci mertebe, yalancı ikinci mertebe, Elovich ve parçacık içi difüzyon kinetik modelleri kullanılarak modellenmiştir. Bu modellerin parametreleri ve istatistiksel veriler, Tablo 1'de sunulmuştur. Yüksek R^2

ve düşük SE değerleri göz önünde bulundurulduğunda, Elovich modeli, boya biyosorpsiyonu deneysel verilerine en iyi uygunluğu sağlamıştır. Bu model, kirletici moleküllerin, heterojen biyosorbent yüzeyine kimyasal olarak bağlandığını öne sürmektedir [13, 19].

Tablo 1. Biyosorpsiyon kinetik modelleme verileri

Model	Parametre	Değer
Yalancı birinci mertebe	q_e (mg g ⁻¹)	145,382
	k_1 (dk. ⁻¹)	0,037
	R^2	0,9157
	SE	15,594
Yalancı ikinci mertebe	q_e (mg g ⁻¹)	157,496
	k_2 (g mg ⁻¹ dk. ⁻¹)	0,000361
	R^2	0,9598
	SE	10,773
Elovich	α (mg g ⁻¹ dk. ⁻¹)	24,070
	β (g mg ⁻¹)	0,042
	R^2	0,9829
	SE	7,024
Parçacık içi difüzyon	C (mg g ⁻¹)	33,742
	k_p (mg g ⁻¹ dk. ^{-1/2})	7,668
	R^2	0,9020
	SE	16,815

Boya biyosorpsiyon prosesi üzerine difüzyon olayının etkisini araştırmak için parçacık içi kütle transfer modeli kullanılmıştır. Bu modelin teorisi, deneysel verileri kullanarak, q_t ile $t^{1/2}$ arasında çizilen şeklin doğrusal olması ve elde edilen bu doğrunun orijinden geçmesi durumunda, partikül içi difüzyonun, tek hız kontrol basamağı olmasıdır. Şekil 7’de görüldüğü gibi, bu çalışma için elde edilen şekiller, düz değildir ve orijinden geçmemiştir. Bu sonuçlar, biyosorpsiyon prosesinin, çok basamaklı mekanizmalar tarafından yönetilebileceğini göstermiştir [2, 3].



Şekil 7. Partikül içi difüzyon modeli

3.6. İzoterm Modelleme Çalışmaları ve Proses Termodinamiği

Biyosorbent yüzeyi ile boya molekülleri arasındaki etkileşimin doğasını ortaya koymak için deneysel biyosorpsiyon denge verileri, Freundlich, Langmuir ve Dubinin-Radushkevich izoterm modelleri ile modellenmiştir. Bu izoterm modellerinin parametreleri ve R^2 ve SE değerleri, Tablo 2’de

gösterilmektedir. İstatistiksel değerlendirme sonuçlarına göre, Freundlich modeli, boya biyosorpsiyonu denge verilerine en iyi uygunluğu göstermiştir. Freundlich izoterm modeli, kirletici biyosorpsiyonunun, biyosorbent heterojen yüzeyinde gerçekleştiğini ve kirletici arıtımının, çok basamaklı bir biyosorpsiyon işleminden kaynaklandığını ifade etmektedir [20]. Ayrıca, yüksek K_F değeri, biyosorbent materyalinin, su ortamından boya giderimi için büyük bir potansiyele sahip olduğunu ortaya koymuştur. n_F ve R_L değerleri, sırasıyla 2,444 ve 0,282 olarak bulunmuştur. 1 ile 10 aralığındaki n_F değerleri ve 0 ile 1 aralığındaki R_L değerleri, boya biyosorpsiyon sisteminin, uygun bir arıtım prosesi olduğunu göstermiştir [18]. Diğer taraftan, E değeri, 0,758 kJ mol⁻¹ olarak hesaplanmıştır. 8 kJ mol⁻¹'den küçük E değeri, biyosorpsiyon sürecinin, fiziksel mekanizmalar vasıtasıyla kontrol edilebileceğini göstermektedir [21]. ΔG° ise -8,604 - -5,926 kJ mol⁻¹ değer aralığında bulunmuştur. 0 ile -20 kJ mol⁻¹ aralığındaki bu negatif ΔG° değerleri, biyosorpsiyon prosesinin, fiziksel, spontan ve termodinamiksel açıdan uygun olduğunu ortaya koymaktadır [22].

Tablo 2. Boya biyosorpsiyon prosesi izoterm modelleme verileri

Model	Parametre	Değer
Freundlich	K_F (mg g ⁻¹ (L mg ⁻¹) ^{1/n_F})	52,326
	n_F (-)	2,444
	R^2	0,9983
	SE	2,366
	Langmuir	q_m (mg g ⁻¹)
Langmuir	K_L (L mg ⁻¹)	0,255
	R_L (-)	0,282
	R^2	0,9689
	SE	10,220
	Dubinin-Radushkevich	q_m (mg g ⁻¹)
E (kJ mol ⁻¹)		0,758
R^2		0,8913
SE		19,122

4. SONUÇ

Bu çalışmada, endüstride yaygın bir şekilde kullanılan model bir sentetik azo boya olan basic red 46'nın yeşil nesil alternatif bir biyosorbent materyali olarak *Z. marina* L. biyolojik atıklarıyla sucul ortamdan biyosorpsiyonu ilk kez araştırılmıştır. Biyosorpsiyon prosesi, işletme koşullarından önemli ölçüde etkilenmiştir. Elovich ve Freundlich modelleri, boya biyosorpsiyonu deneysel verilerine en iyi uygunluğu sağlamıştır. Termodinamik veriler, fiziksel ve spontan bir biyosorpsiyon prosesine işaret etmiştir. Karakterizasyon çalışmaları, biyosorbent boya biyosorpsiyonu için oldukça iyi kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip olduğunu göstermiştir. Tüm bu sonuçlar, biyosorbent malzemesinin, su ortamından boya giderimi için yüksek bir potansiyele sahip olduğunu ortaya koymuştur.

KAYNAKLAR

- [1] Santos SCR, Boaventura RAR. Adsorption of cationic and anionic azo dyes on sepiolite clay: Equilibrium and kinetic studies in batch mode. J Environ Chem Eng. 2016; 4: 1473-1483.
- [2] Li C, Wang X, Meng D, Zhou L. Facile synthesis of low-cost magnetic biosorbent from peach gum polysaccharide for selective and efficient removal of cationic dyes. Int J Biol Macromol. 2018; 107: 1871-1878.
- [3] Albadarin AB, Solomon S, Daher MA, Walker G. Efficient removal of anionic and cationic dyes from aqueous systems using spent Yerba Mate "*Ilex paraguariensis*". J Taiwan Inst Chem Eng. 2018; 82: 144-155.

- [4] Kuusemäe K, von Thenen M, Lange T, Rasmussen EK, Pothoff M, Sousa AI, et al. Agent Based Modelling (ABM) of eelgrass (*Zostera marina*) seedbank dynamics in a shallow Danish estuary. *Ecol Model.* 2018; 371: 60-75.
- [5] Sousa AI, Valdemarsen T, Lillebø AI, Jørgensen L, Flindt MR. A new marine measure enhancing *Zostera marina* seed germination and seedling survival. *Ecol Eng.* 2017; 104: 131-140.
- [6] Lagergren S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *K Sven Vetenskapsakad Handl.* 1898; 24: 1-39.
- [7] Ho YS. Review of second-order models for adsorption systems. *J Hazard Mater.* 2006; 136: 681-689.
- [8] Chien S, Clayton W. Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils. *Soil Sci Soc Am J.* 1980; 44: 265-268.
- [9] Weber WJ, Morris JC. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *J Sanit Eng Div Am Soc Civ Eng.* 1963; 89: 31-60.
- [10] Freundlich HMF. Over the adsorption in solution. *Z Phys Chem.* 1906; 57: 385-470.
- [11] Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J Am Chem Soc.* 1918; 40: 1361-1403.
- [12] Dubinin MM, Radushkevich LV. Equation of the characteristic curve of activated charcoal. *Proc Acad Sci Phys Chem Sec USSR.* 1947; 55: 331-333.
- [13] Nayak AK, Pal A. Green and efficient biosorptive removal of methylene blue by *Abelmoschus esculentus* seed: Process optimization and multi-variate modeling. *J Environ Manage.* 2017; 200: 145-159.
- [14] Guo H, Bi C, Zeng C, Ma W, Yan L, Li K, et al. *Camellia oleifera* seed shell carbon as an efficient renewable bio-adsorbent for the adsorption removal of hexavalent chromium and methylene blue from aqueous solution. *J Mol Liq.* 2018; 249: 629-636.
- [15] Reck IM, Paixão RM, Bergamasco R, Vieira MF, Vieira AMS. Removal of tartrazine from aqueous solutions using adsorbents based on activated carbon and *Moringa oleifera* seeds. *J Clean Prod.* 2018; 171: 85-97.
- [16] Konicki W, Hełminiak A, Arabczyk W, Mijowska E. Adsorption of cationic dyes onto Fe@graphite core-shell magnetic nanocomposite: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Chem Eng Res Des.* 2018; 129: 259-270.
- [17] dos Santos A, Viante MF, Pochapski DJ, Downs AJ, Almeida CAP. Enhanced removal of p-nitrophenol from aqueous media by montmorillonite clay modified with a cationic surfactant. *J Hazard Mater.* 2018; 355: 136-144.
- [18] Rangabhashiyam S, Sujata L, Balasubramanian P. Biosorption characteristics of methylene blue and malachite green from simulated wastewater onto *Carica papaya* wood biosorbent. *Surf Interfaces.* 2018; 10: 197-215.

- [19] Arris S, Bencheikh Lehocine M, Meniai A-H. Sorption study of chromium sorption from wastewater using cereal by-products. *Int J Hydrogen Energy*. 2016; 41: 10299-10310.
- [20] Mokhtar N, Aziz EA, Aris A, Ishak WFW, Mohd Ali NS. Biosorption of azo-dye using marine macro-alga of *Euchema spinosum*. *J Environ Chem Eng*. 2017; 5: 5721-5731.
- [21] Agarwal S, Gupta VK, Ghasemi M, Azimi-Amin J. *Peganum harmala*-L Seeds adsorbent for the rapid removal of noxious brilliant green dyes from aqueous phase. *J Mol Liq*. 2017; 231: 296-305.
- [22] Krishna LS, Yuzir A, Yuvaraja G, Ashokkumar V. Removal of Acid Blue25 from aqueous solutions using Bengal gram fruit shell (BGFS) biomass. *Int J Phytorem*. 2017; 19: 431-438.