

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ



**BİLECİK ŞEYH EDEBALI
ÜNİVERSİTESİ**

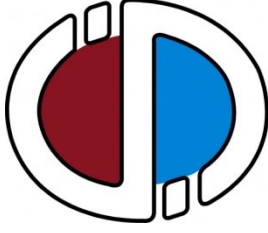
**Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı**

**BİYOSORBENTLER KULLANILARAK TRİAZİN GRUBU
PESTİSİTLERİN SULU ORTAMDAN GİDERİMİNİN
İNCELENMESİ**

**Esra ÖZLÜ
Yüksek Lisans Tezi**

**Tez Danışmanı
Yrd. Doç. Dr. Hülya SİLAH**

**BİLECİK, 2016
Ref. No: 10122532**



ANADOLU ÜNİVERSİTESİ



**BİLECİK ŞEYH EDEBALI
ÜNİVERSİTESİ**

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

**BİYOSORBENTLER KULLANILARAK TRİAZİN GRUBU
PESTİSİTLERİN SULU ORTAMDAN GİDERİMİNİN
İNCELENMESİ**

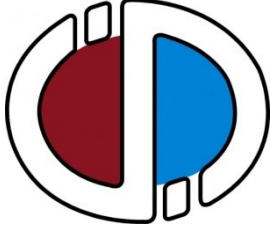
Esra ÖZLÜ

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı

Yrd. Doç. Dr. Hülya SİLAH

BİLECİK, 2016



ANADOLU UNIVERSITY



**BILECIK SEYH EDEBALI
UNIVERSITY**

**Graduate School of Sciences
Department of Chemistry**

**INVESTIGATION OF REMOVAL OF TRIAZINE GROUP
PESTICIDES FROM AQUEOUS SOLUTIONS USING BY
BIOSORBENTS**

**Esra ÖZLÜ
Master's Thesis**

**Thesis Advisor
Assist. Prof. Hülya SİLAH**

BILECIK, 2016



BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YÜKSEK LİSANS
JÜRİ ONAY FORMU**

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun 13/07/2016 tarih ve 38 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 22/07/2016 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Esra ÖZLÜ'nün "BIYOSORBENTLER KULLANILARAK TRIAZİN GRUBU PESTİSİTLERİN SULU ORTAMDAN GİDERİMİNİN İNCELENMESİ" başlıklı tez çalışması Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak oy birliği/ oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Yrd. Doç.Dr. Hülya SİLAH

ÜYE : Yrd. Doç. Dr. Derya Koyuncu ZEYBEK

ÜYE : Yrd. Doç.Dr. Zerrin PAT

KİMYA ANABİLİM DALI BAŞKANI: Yrd. Doç.Dr. Hülya SİLAH

ONAY

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun tarih ve sayılı kararı.

İMZA/ MÜHÜR

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmalarım boyunca bilimsel ve manevi desteği ile yanımda olan ve tez çalışmamı büyük özveri ile yürüten değerli danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Hülya SİLAH'a teşekkürlerimi sunarım.

Bilgi ve tecrübeleri ile tez çalışmama büyük katkı sağlayan Doç. Dr. Ülküye DUDU GÜL'e teşekkür ederim.

Hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen annem Sevim ve merhum babam Günan DAĞDELEN'e, kardeşim Murat DAĞDELEN'e ve merhume babaannem Remziye DAĞDELEN'e teşekkürlerimi sunarım.

Bu süreçte benden desteğini esirgemeyen eşim Samet ÖZLÜ'ye ve yanımda olan arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

ÖZET

Cyromazinin sulu ortamlardan giderim deneyleri sıcaklık kontrollü çalkalamalı su banyosunda kesikli sistem kullanılarak gerçekleştirildi. Tez çalışması kapsamında ilk olarak pH ve temas süresinin cyromazinin giderimi üzerine etkisi araştırıldı. Elde edilen veriler cyromazinin *Rhizopus arrhizus*, *Aspergillus versicolor* ve *Xanthoria parietina* tarafından etkin bir şekilde giderildiğini göstermektedir ve 5 mg/L'lik başlangıç cyromazin derişimi, pH 2 ve 480 dakikalık temas süresinde en yüksek yüzde giderim değerleri sırası ile % 84,60; % 91,60 ve % 84,60'dir. Başlangıç pestisit derişimi çalışmalarından elde edilen veriler Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modellerine göre hesaplanmıştır. Kinetik incelemeler yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve parçacık içi difüzyon modelleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Biyosorpsiyon, Cyromazin, *Rhizopus arrhizus*, *Aspergillus versicolor*, *Xanthoria parietina*

ABSTRACT

Experiments of cyromazine removal from aqueous solutions were performed using by batch system with a temperature controlled water bath shaker. In this thesis study effects of pH and contact time on removal of cyromazine were investigated. The obtained data shown that cyromazine were removed effectively by *Rhizopus arrhizus*, *Aspergillus versicolor* and *Xanthoria parietina* and the maximum removal percentage were % 84,60; % 91,60 and % 84,60 respectively, at initial cyromazine concentration of 5 mg/L and optimum contiditions of pH 2 and contact time of 480 minute. The obtained data from initial pesticide concentration studies were calculated according to Langmuir, Freundlich and Temkin isotherm models. The kinetic investigations were carried out using by pseudo first order, pseudo second order and intra particle diffusion kinetic models.

Key Words: Biosorption, Cyromazine, *Rhizopus arrhizus*, *Aspergillus versicolor*, *Xanthoria parietina*

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

JÜRİ ONAY FORMU

TEŞEKKÜR

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xi
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİ	3
2.1. Pestisitler.....	4
2.2. Adsorpsiyon ve Biyosorpsiyon.....	8
2.3. İzoterm ve Kinetik Modelleri.....	14
2.4. Biyosorbentler ve Adsorbentler.....	18
2.5. Literatür Taraması.....	24
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	27
3.1. Cyromazin Çözeltisi.....	27
3.2. Britton-Robinson (B-R) Tampon Çözeltisi.....	27
3.3. <i>Rhizopus arrhizus</i> ve <i>Aspergillus versicolor</i> Fungal Biyokütlelerinin Hazırlanması.....	27
3.4. <i>Xanthoria parietina</i> Biyokütlesinin Hazırlanması.....	28
3.5. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar.....	28
3.6. Kullanılan Yöntem.....	29
3.7. FTIR Analizi.....	30
4. DENEYSEL BULGULAR	31
4.1. Cyromazinin Elektrokimyasal Tayini.....	31
4.2. Cyromazinin Giderimi Üzerine pH ve Temas Süresinin Etkisi.....	37
4.3. Cyromazinin Giderimi Üzerine Biyosorbent Miktarının Etkisi.....	47

4.4. Cyromazinin Giderimi Üzerine Başlangıç Derişiminin Etkisi.....	48
4.5. İzoterm İncelemeleri.....	50
4.6. Kinetik İncelemeler.....	53
4.7. Adsorpsiyon Termodinamik İncelenmesi.....	58
4.8. FTIR Analizi Değerlendirilmesi.....	58
KAYNAKLAR	61
ÖZGEÇMİŞ	65

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa No
Çizelge 2.1: Hedef organizma temel alınarak pestisitlerin sınıflandırılması.....	5
Çizelge 2.2: Pestisitlerin gideriminde kullanılan temel yöntemlerin avantajları ve dezavantajları.....	7
Çizelge 2.3: Biyosorpsiyon ve adsorpsiyon araştırmalarında kullanılan analitik yöntemler.....	12
Çizelge 2.4: Biyosorpsiyon ve biyobirikim yöntemlerinin karşılaştırılması.....	13
Çizelge 2.5: Langmuir ve Freundlich izoterm ifadeleri.....	15
Çizelge 2.6: Kinetik modelleme eşitlikleri.....	16
Çizelge 2.7: Temel termodinamik parametreler.....	17
Çizelge 2.8: Sulardan organik kirleticilerin giderimi için biyosorbentlerin kullanımındaki avantajlar ve kısıtlamalar.....	19
Çizelge 2.9: Biyosorbentlerin hazırlanmasında kullanılan doğal biyokütle türleri.....	20
Çizelge 2.10: Metal, inorganik veya organik bileşikler gibi kirleticilerin biyosorpsiyon yolu ile gideriminde kesikli proses faktörlerin etkisi	22
Çizelge 2.11: Ham biyokütlenin daha etkin biyosorbentlere dönüştürülmesinde kullanılan modifikasyon yöntemleri.....	23
Çizelge 4.1: Camsı karbon elektrot yüzeyinde 30,0 mg/L cyromazin için elde edilen pik akımının pH ile değişimi.....	34
Çizelge 4.2: Farklı pH'larda cyromazinin <i>Rhizopus arrhizus</i> yüzeyine biyosorpsiyonunda C_e , C_{ads} , q_e ve % giderim değerlerinin zamanla değişimi	40
Çizelge 4.3: Farklı pH'larda cyromazinin <i>Aspergillus versicolor</i> yüzeyine biyosorpsiyonunda C_e , C_{ads} , q_e ve % giderim değerlerinin zamanla değişimi.....	43
Çizelge 4.4: Farklı pH'larda cyromazinin <i>Xanthoria parietina</i> yüzeyine biyosorpsiyonunda C_e , C_{ads} , q_e ve % giderim değerlerinin 480	46

	dakika sonra değişimi.....	
Çizelge 4.5:	Cyromazin pestisitinin giderimi üzerine biyosorbent miktarının etkisi.....	47
Çizelge 4.6:	Cyromazinin <i>Aspergillus versicolor</i> üzerine biyosorpsiyonunda farklı başlangıç derişimleri için C_e , C_{ads} , q_e ve % giderim değerlerinin zamanla değişimi.....	48
Çizelge 4.7:	Cyromazinin <i>Rhizopus arrhizus</i> üzerine biyosorpsiyonunda farklı başlangıç derişimleri için C_e , C_{ads} , q_e ve % giderim değerlerinin zamanla değişimi	49
Çizelge 4.8:	Cyromazinin <i>Xanthoria parietina</i> üzerine biyosorpsiyonunda farklı başlangıç derişimleri için C_e , C_{ads} , q_e ve % giderim değerlerinin zamanla değişimi.....	49
Çizelge 4.9:	Cyromazinin <i>Aspergillus versicolor</i> ile biyosorpsiyonu için elde edilen izoterm sabitleri	51
Çizelge 4.10:	Cyromazinin <i>Rhizopuss Arrhizus</i> ile biyosorpsiyonu için elde edilen izoterm sabitleri	51
Çizelge 4.11:	Cyromazinin <i>Xanthoria parietina</i> ile biyosorpsiyonu için elde edilen izoterm sabitleri	52
Çizelge 4.12:	Farklı derişimlerdeki cyromazinin <i>Aspergillus versicolor</i> üzerine biyosorpsiyonundan elde edilen yalancı birinci dereceden kinetikleri	54
Çizelge 4.13:	Farklı derişimlerdeki cyromazinin <i>Aspergillus versicolor</i> üzerine biyosorpsiyonundan elde edilen yalancı ikinci dereceden kinetikleri	55
Çizelge 4.14:	Farklı derişimlerdeki cyromazinin <i>Aspergillus versicolor</i> üzerine biyosorpsiyonundan elde edilen parçacık içi difüzyon modeli	55
Çizelge 4.15:	Farklı derişimlerdeki cyromazinin <i>Rhizopus arrhizus</i> üzerine biyosorpsiyonundan elde edilen yalancı birinci dereceden kinetikleri.....	56
Çizelge 4.16:	Farklı derişimlerdeki cyromazinin <i>Rhizopus arrhizus</i> üzerine biyosorpsiyonundan elde edilen yalancı ikinci dereceden	56

kinetikleri	
Çizelge 4.17: Farklı derişimlerdeki cyromazinin <i>Rhizopus arrhizus</i> üzerine biyosorpsiyonundan elde edilen parçacık içi difüzyon modeli.....	56
Çizelge 4.18: Farklı derişimlerdeki cyromazinin <i>Xanthoria parietina</i> üzerine biyosorpsiyonundan elde edilen yalancı birinci dereceden kinetikleri	57
Çizelge 4.19: Farklı derişimlerdeki cyromazinin <i>Xanthoria parietina</i> üzerine biyosorpsiyonundan elde edilen yalancı ikinci dereceden kinetikleri.....	57
Çizelge 4.20: Farklı derişimlerdeki cyromazinin <i>Xanthoria parietina</i> üzerine biyosorpsiyonundan elde edilen parçacık içi difüzyon modeli.....	57
Çizelge 4.21: <i>Aspergillus versicolor</i> , <i>Rhizopus arrhizus</i> ve <i>Xanthoria parietina</i> yüzeyine cyromazinin biyosorpsiyonunda hesaplanan ΔG° değeri.....	58

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa No
Şekil 2.1: Çevresel kirleticilerin türleri.....	3
Şekil 2.2: Veglio ve Beolchini tarafından sınıflandırılan biyosorpsiyon mekanizması.....	10
Şekil 2.3: Düşük maliyetli adsorbentler.....	18
Şekil 2.4: Daha iyi biyosorbentler üretmek için modifikasyon yöntemleri.....	21
Şekil 3.1: Cyromazinin molekül formülü.....	27
Şekil 3.2: BAS marka elektrokimyasal hücre standı ve Iviumstat elektrokimyasal analiz cihazı.....	28
Şekil 3.3: Camsı karbon elektrot, Platin tel ve Ag /AgCl (3 M NaCl) elektrot.....	29
Şekil 4.1: H ₂ SO ₄ ve B-R tampon çözeltilerinde cyromazin için elde edilen kare dalga voltamogramları (a; 0,1 M H ₂ SO ₄ çözeltisi, b; pH 2,0 B-R tamponu, c; pH 3,0 B-R tamponu ve d; pH 4,0 B-R tamponu).....	32
Şekil 4.2: B-R tampon çözeltilerinde cyromazin için elde edilen kare dalga voltamogramları (e; pH 5,0 B-R tamponu, f; pH 6,0 B-R tamponu, g; pH 7,0 B-R tamponu ve h; pH 8,0 B-R tamponu).....	33
Şekil 4.3: B-R tampon çözeltilerinde cyromazin yükseltgenme pik akımının pH ile değişimi.....	34
Şekil 4.4: B-R tampon çözeltilerinde cyromazin yükseltgenme pik potansiyelinin pH ile değişimi.....	35
Şekil 4.5: Cyromazin pestisiti için farklı derişimlerde 0,1 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde elde edilen kare dalga voltamogramları (a:0,1 M H ₂ SO ₄ , b: 1,99 mg/L, c: 3,98 mg/L, d: 5,96 mg/L, e: 7,94 mg/L, f:14,78 mg/L, g: 24,39 mg/L, h: 29,13 mg/L, ı: 33,82 mg/L, i:38,46 mg/L, j: 43,06 mg/L).....	36

Şekil 4.6:	Cyromazin pestisitinin camsı karbon elektrot ile elde edilen kalibrasyon denklemi ve grafiği	37
Şekil 4.7:	<i>Rhizopus arrhizus</i> kullanılarak farklı pH'larda gerçekleştirilen cyromazin giderim deneylerine ait kare dalga voltamogramları a) C ₀ (5 mg/L) Başlangıç pestisit derişimine b) 120 dakika sonra çözeltide kalan cyromazine derişimine c) 240 dakika sonra çözeltide kalan cyromazine derişimine ait kare dalga voltamogramları.....	39
Şekil 4.8:	<i>Rhizopus arrhizus</i> ile cyromazinin % giderimine pH'nın etkisi (C ₀ : 5 mg/L, t: 20 °C, m: 0,1 g, V: 0,1 L).....	41
Şekil 4.9:	<i>Aspergillus versicolor</i> kullanılarak farklı pH'larda gerçekleştirilen cyromazin giderim deneylerine ait kare dalga voltamogramları a) C ₀ (5 mg/L) :Başlangıç pestisit derişimine b) 120 dakika sonra çözeltide kalan cyromazin derişimine c) 240 dakika sonra çözeltide kalan cyromazin derişimine ait kare dalga voltamogramları.....	42
Şekil 4.10:	<i>Aspergillus versicolor</i> ile cyromazinin % giderimine pH'nın etkisi (C ₀ : 5 mg/L, t: 20 °C, m: 0,1 g, V: 0,1 L).....	44
Şekil 4.11:	<i>Xanthoria parietina</i> kullanılarak farklı pH'larda gerçekleştirilen cyromazin giderim deneylerine ait kare dalga voltamogramları a) C ₀ (5 mg/L) :Başlangıç pestisit derişimine b) 480 dakika sonra çözeltide kalan cyromazin derişimine ait kare dalga voltamogramları.....	45
Şekil 4.12:	Deneyisel çalışmalarda kullanılan farklı biyosorbentler ile farklı pH'larda elde edilen % giderim değerleri (A.v: <i>Aspergillus versicolor</i> , R.a: <i>Rhizopus arrhizus</i> X.p: <i>Xanthoria parietina</i>).....	46
Şekil 4.13:	Biyosorpsiyondan önce (a) ve sonra (b) <i>Rhizopus arrhizus</i> 'a ait FTIR spektrumları.....	59
Şekil 4.14:	Biyosorpsiyondan önce (a) ve sonra (b) <i>Aspergillus versicolor</i> 'a	60

ait FTIR spektrumları.....

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
A_T	Temkin izoterm denge bağlanma sabiti
b_T	Temkin izoterm sabiti
C	Adsorbent ile adsorbat arasında oluşan tabakanın kalınlığı hakkında bilgi veren sabit
$^{\circ}C$	Santigrad derece
C_{ads}	Adsorplanan maddenin denge derişimi
C_0	Başlangıç pestisit derişimi
C_e	Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan madde derişimi
dak	Dakika
% G	% Giderim
ΔG	Serbest enerji değişimi (Gibbs serbest enerjisi)
g	Gram
q_e	Dengede adsorbentin birim kütlesi başına adsorplanan madde miktarı
q_m	Adsorpsiyon kapasitesi
q_t	t zamanında adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı
ΔH	Entalpi değişimi
K_e	Adsorpsiyon denge sabiti
K_F	Freundlich izoterm sabiti
K_L	Langmuir izoterm sabiti
k_i	Partikül içi difüzyon hız sabiti
k_1	Hız sabiti
k_2	Hız sabiti
L	Litre
m	Adsorbent miktarı
mg	Miligram
n	Adsorpsiyon şiddeti
nm	Nanometre
ppb	Toplam madde miktarının milyarda biri

ppm	Toplam madde miktarının milyonda biri
R	İdeal gaz sabiti (8,314 J/molK)
R_L	Ayırma faktörü
t	Zaman
T	Mutlak sıcaklık
ΔS	Entropi değişimi
V	Çözelti hacmi

Kısaltmalar	Açıklama
FAO	Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü
FTIR	Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi
WHO	Dünya Sağlık Örgütü
B-R	Britton-Robinson

1. GİRİŞ

Su yeryüzü üzerinde canlılar için hayati öneme sahip doğal kaynaklardan biridir. Ancak hızlı sanayileşme ve kentleşme çeşitli kirleticileri içeren büyük miktardaki atık suların oluşumuna neden olmaktadır. Çevre bilincinin artması su ve atık su kalitesi üzerinde daha sıkı hukuksal düzenlemelerin oluşmasına ve kirleticilerin giderimi için uygun tekniklerin araştırılmasına yol açmıştır (Altaher, 2014).

Su kirliliği hala dünya çapında hassas bir sorundur. Yoğun endüstriyel ve tarımsal faaliyetler; toksik ağır metaller, boyalar, organik bileşikler, fenoller, pestisitler ve diğer kalıcı organik bileşikler gibi çeşitli kirleticiler ile atık suların kirlenmesine ve ciddi çevre sorunlarına yol açar. Bu tür kirlilikler gıda zincirine katılarak sucul ortamı ve insan sağlığını etkileyen toksik etkilere, kansere ve diğer hastalıklara neden olurlar (Anastopoulos ve Kyzas, 2015).

Organik kirleticiler sahip oldukları mutajenik, karsinojenik, teratojenik ve yüksek biyolojik birikim potansiyelleri nedeniyle giderek artan bir sorun haline gelmektedir. Özellikle fenolik bileşikler, polisiklikaromatik hidrokarbonlar ve tarım kimyasalları (organik pestisitler ve organik herbisitler) bunlara örnek olarak verilebilir. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) içme suyu kalitesi yönergesinde bu bileşikler için katı bir mevzuat oluşturmuştur (Tran, vd., 2015).

Günümüzde atık su konusunda çalışan araştırmacılar tarafından çeşitli teknikler geliştirilmektedir. Fotokatalitik bozunma, fotofenton, ileri oksidasyon, aerobik bozunma, filtrasyon, ozonlama, koagülasyon, flokülasyon, distilasyon, ekstraksiyon, çöktürme ve adsorpsiyon gibi çeşitli mevcut teknikler sulu ortamdan spesifik organik kirleticilerin uzaklaştırılması için kullanılmaktadır (Ahmad, vd., 2010). Ancak en etkili ve en ekonomik yöntemi seçmenin yanı sıra çevre açısından da en az olumsuz yöntemi belirlemek oldukça önemlidir. Son zamanlarda ham veya modifiye olmak üzere yeni adsorbent malzemeler sentezlenmekte ve çeşitli kirleticilerin giderimi için denenmektedir (Altaher, 2014).

Doğrudan tarımsal faaliyetler sonucu oluşan su kaynaklarındaki pestisit kalıntıları her geçen gün artmaktadır. Aynı zamanda hızlı nüfus artışının sonucu olarak, küreselleşme ve sosyal medeniyetin gelişmesi ve de tarımsal gıdanın sürdürülebilir

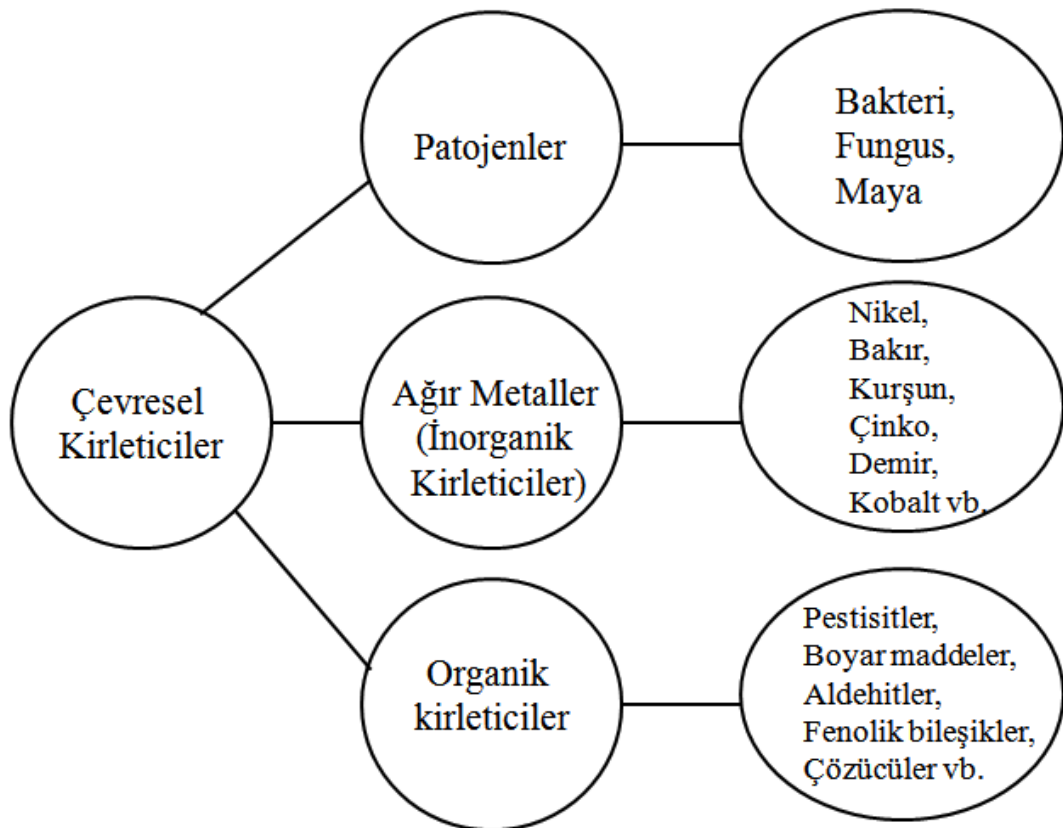
üretimi için pestisitlerin kullanımı kaçınılmazdır. Dünyayı çevreleyen içilebilir büyük su kaynakları olan yüzey sularında ve bazı durumlarda yer altı sularında pestisitlerin izlerine sıkça rastlanır. Avrupa Topluluğu İçme Suyu Yönergesine göre içme sularındaki pestisit seviyesi 0,1 µg/L'den daha az olmalıdır. Toksik etkilerinden ayrı olarak, endokrin işlev bozukluğu, östrojen ve androjen reseptörleri ile etkileşim pestisitlerin olası uzun süreli sağlık risklerini oluşturur (Cara ve Jitareanu, 2015). Ayrıca çoğu pestisit bozunmaya karşı kararlılıkları, toksisiteleri ve sahip oldukları mutajenik ve karsinogenik özelliklerinden dolayı sucul çevredeki pestisit kalıntılarının varlığı çevre ve insan sağlığı açısından büyük bir sorundur (Yang, vd., 2013). Tüm bu nedenlerden dolayı çevresel ortamlardan pestisitlerin ve pestisit kalıntılarının uygun yöntemler kullanılarak uzaklaştırılmaları oldukça önemlidir.

Cyromazin (N-siklopropil-1,3,5-triazin-2,4,6-triamin) triazin grubu bir insektisittir ve böcek büyüme düzenleyicisi olarak kullanılır. Özellikle sinek ve bazı kanatlı hayvan türlerinde oldukça etkilidir. 1975 yılında Amerika'da 1994 yılında da Çin'de larvasit olarak kullanılmaya başlanmıştır. Günümüzde cyromazin gübrelere kaynaklı sinek oluşumunu engellemek için hayvan yemlerine katılmaktadır (Wei, vd., 2009). Bu tez çalışmasında cyromazinin sulu ortamdan giderimi amacıyla biyosorbent olarak *Aspergillus versicolor* ve *Rhizopus arrhizus* fungusu ile *Xanthoria parietina* likeni kullanılmıştır. Yapılan literatür taraması sonucunda daha önce hiçbir liken türünün pestisit gideriminde araştırılmadığı görülmüştür. Ayrıca cyromazin giderimi için *Aspergillus versicolor* ve *Rhizopus arrhizus* fungusunun yer aldığı çalışmalara rastlanmamıştır. Tez çalışmaları kapsamında çözelti pH'sının, biyosorbent miktarının, başlangıç pestisit derişiminin ve temas süresinin biyosorpsiyon üzerine etkisi incelenmiştir.

2. GENEL BİLGİ

Genelde su kirleticileri organik ve inorganik olmak üzere iki sınıfa ayrılabilir. Organik su kirleticileri endüstriyel çözücüleri, uçucu organik bileşikleri, insektisitleri, pestisitleri, gıda işleme atıkları vb. gibi kirleticileri içerir. İnorganik su kirleticileri ise metalleri, gübreleri ve endüstriyel deşarjların neden olduğu asitliği kapsar (Altaher, 2014).

Organik kirlilikler mutajenik, kanserojenik, teratojenik özelliklere sahip olduklarından ve yüksek oranda biyobirikime neden olmalarından dolayı günümüzde önem taşımaktadırlar. Fenolik bileşikler, polisiklik aromatik hidrokarbonlar ve tarım kimyasalları (organik pestisitler) gibi organik kirlilikler çevre ve insan sağlığı açısından problem oluşturmaktadır (Tran, vd., 2015).



Şekil 2.1 Çevresel kirleticilerin türleri (Zaib, vd., 2015).

Dünya Sağlık Örgütü (WHO) bu bileşiklerin kullanımına yasal sınırlandırmalar getirmiştir. Fotokatalitik bozunma, fotofenton prosesi, oksidasyon, aerobik bozunma, filtrasyon, ozonlama, koagülasyon, flokülasyon, destilasyon, ekstraksiyon, çöktürme ve

adsorpsiyon gibi bazı mevcut yöntemler organik kirliliklerin sulardan giderimi için kullanılmaktadır (Tran, vd., 2015). Bu yöntemler arasında yer alan adsorpsiyon, çevre dostu, ekonomik ve yüksek verime sahip olduğu ve düşük derişimlerdeki çevresel kirlilikleri uzaklaştırabildiği için diğer yöntemlere göre daha üstündür.

2.1. Pestisitler

Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü (FAO) gereğince pestisit; üretim, işleme, depolama, taşıma sırasında veya gıda, tarımsal ürün, ahşap ve ahşap ürünleri pazarlama sürecinde zarar verebilecek olan istenmeyen bitki ve hayvan türlerinin veya insan ve hayvan hastalığı vektörleri de dahil olmak üzere herhangi bir zararlıının önlenmesi, yok edilmesi veya kontrolü için kullanılan herhangi bir madde veya karışımıdır (Ferro, vd., 2012). Hızla büyüyen nüfus ile birlikte dünya gıda üretiminde de artışa ihtiyaç duyulmaktadır. Kimyasal pestisitler zararlıların kontrolünü sağlayarak tarımda büyük ölçüde verim artışı sağlarken aynı zamanda böcek kaynaklı hastalıkları da (sıtma, dang humması, ensefaliz, filaryaz) önleyerek insan sağlığı sektörüne önemli katkılarda bulunmaktadırlar (Ahmad, vd., 2010).

Tarih boyunca böcekler, yabancı otlar, bakteriler, kemirgenler ve diğer biyolojik mikroorganizmalar gibi çeşitli zararlılara etki eden kimyasallar binlerce yıldan beri kullanılmaktadır. M.Ö. 1000 yılında Çinlilerin kükürdü fumigant olarak kullanımı pestisit uygulamasının ilk örneklerinden biridir. Aynı zamanda Çinliler civa ve arsenik bileşiklerini vücut bitlerinin ve diğer zararlıların kontrolü için kullanmışlardır. Yunanlılar ve Romalılar kendilerini, hayvanlarını ve ürünlerini çeşitli zararlılardan korumak için yağ, kül ve kükürt gibi malzemeleri kullanmışlardır. Bunlara ek olarak, farklı kültürlerde gıdaların muhafazası ve zararlılardan korunması için duman, tuz, baharat ve böcek kovucu bitkiler kullanılmıştır. On altıncı ve on yedinci yüzyılda, Japonlar böcekleri öldürmek için tütün yapraklarından elde ettikleri ekstratı bitkilere püskürtmüşlerdir. *Strychoros nuxvomica* (kargabüken) tohumları kemirgenlerin öldürülmesi için kullanılmıştır. İlk sentetik organik pestisitler; ticari üretimi 1943 yılında başlayan diklorodifeniltrikloroetan (DDT) gibi organoklorür bileşikleridir. 1940'lı yılların ortalarında sentetik organik pestisitlerin üretimi ve kullanımı hızla artmıştır. Bugün, pestisitlerin 500'den fazla farklı formülasyonu çevrede

kullanılmaktadır. Tarım sektörü pestisit kullanımında en büyük paya sahiptir (Ahmad, vd., 2010).

On dokuzuncu yüzyılın ikinci yarısında kimyasal üretim sektörünün hızla genişlemesi ile birlikte çevre kirliliği artmaya başlamıştır. 1984 yılında Bhopol'da Union Carbide fabrikasının karbamat pestisiti olarak bilinen metil izosiyonat gazını yanlışlıkla salması sonucu oluşan kaza çevresel afetlerin en kötü örneklerinden biridir. Yaban hayatını ve insan sağlığını tehdit eden pestisitlerin çevresel ortamlardaki varlığından dolayı özellikle son 25 yılda bu konuya olan ilgi artmaktadır (Ahmad, vd., 2010).

Pestisitler; etki ettikleri hedef organizmalar göz önüne alınarak sınıflandırılabilir. Çizelge 2.1'de hedef organizma temel alınarak pestisitlerin sınıflandırılması verilmiştir.

Çizelge 2.1. Hedef organizma temel alınarak pestisitlerin sınıflandırılması (Ferro, vd., 2012).

Pestisit türü	Hedef zararlı grup
Algisit	Alg
Avenisit	Kuş
Bakterisit	Bakteri
Fungusit	Mantar
İnsektisit	Böcek
Akarisitler	Akar
Mollusit	Salyangoz
Nemasitler	Nematotlar
Rodentisit	Kemirgenler
Herbisit	İstenmeyen bitki

Pestisitlerin uygunsuz bir şekilde kullanımı toprak, hava ve yüzey sularının kirlenmesi ve gıda zincirine pestisit kalıntılarının girmesi ile birlikte tüm ekosistemi olumsuz bir şekilde etkiler. Pestisitlerin uygun olmayan miktarlarda kullanımı sadece toprak kirliliğine neden olmakla kalmaz aynı zamanda doğal bitki örtüsündeki biyokontrol ajanlarının da zarar görmesine sebep olur. Çevresel pestisit kirliliği kuşları, yaban hayatını, evcil hayvanları ve balıkları da etkilemektedir. Dünya nüfusu havada, suda, toprakta ve gıdalarda meydana gelen kimyasal ve biyolojik parçalanma ürünlerini içeren pestisit kalıntılarına genellikle maruz kalmaktadır. Pestisitler genotoksik potansiyeli, karsinojenik ve üreme toksikolojisi gibi uzun süreli etkiler açısından birincil risk faktörüdür. Pestisitlerin çoğunluğu gen mutasyonu, kromozal değişiklik ve DNA hasarını kapsayan mutajenik deneyler ile test edilmiştir. Pestisitler potansiyel bir kimyasal mutajendir. İnsanlar pestisitlere solunum, sindirim ve deri teması gibi farklı yollar ile maruz kalabilirler. Pestisitlere maruz kalma bağışıklık sisteminin baskılanması, nörodavranışsal bozukluklar, gelişimsel toksisite, alerji, otoimmün hastalıklar, üreme bozuklukları, multiple miyelom, lösemi, malign lenfoma gibi kanser türleri, hayatı tehdit eden kanamalar, kas iltihapları, mide bulantısı, kusma, terleme, hiperventilasyon ve halsizlik gibi rahatsızlıklara sebep olabilir (Ahmad, vd., 2010).

Pestisitler nispeten kararlıdır. Canlı varlıklar için ağır zehirli etki yapabilirler. Çeşitli hastalıklara ve düzensizliklere neden olan birikmeye eğilimleri vardır. Sulardan pestisitlerin giderimi bugünlerde önem kazanan temel çevre sorunlarından biridir. Son yıllarda yeraltı su kaynaklarındaki pestisit varlığı önemli derecede artmıştır. Çevreye karışan tehlikeli tarım kimyasallarının giderimi için adsorpsiyon, oksidasyon, fotokimyasal bozulma, sedimentasyon, kimyasal koagülasyon gibi farklı muamele sistemleri mevcuttur. Bu geleneksel yöntemlerin çoğu yüksek maliyetlerinden dolayı büyük ölçekli sistemlere uygulanamamaktadır. Pestisitlerin gideriminde kullanılan temel yöntemler ile bu yöntemlerin avantajları ve dezavantajları Çizelge 2.2'de verilmiştir. Giderim prosesi boyunca kimyasal bozunmaya karşı dirençli olan atık çamur oluşumundan ve ayrıca bu yöntemlerin yüksek enerji ve kimyasal reaktif tüketiminden dolayı kimyasal yükseltgeme yöntemleri genellikle maliyetlidir. Fenton prosesi kullanımının kolay işletme maliyetinin düşük olması, organik ve inorganik pestisitleri hızla ayrıştırması gibi avantajlara sahiptir, ancak atık çamur üretimi yüksek miktarda kimyasal kullanımı gerektirir (Cara ve Jitareanu, 2015).

Çizelge 2.2. Pestisitlerin gideriminde kullanılan temel yöntemlerin avantajları ve dezavantajları.

Giderim Yöntemi	Avantaj	Dezavantaj
Biyolojik proses	Kimyasal arıtma veya membran teknolojileri kullanılarak giderilemeyen pestisitlerin kolaylıkla giderilebilmesi.	Geniş yüzey alanına ihtiyaç duyulması. Düşük parçalama hızı (günler veya haftalar süren proses).
İleri yükseltgenme yöntemleri	Tek basamakta birden fazla pestisit giderilebilmesi. Pestisit gideriminin güneş, UV-VIS ışınlar veya ultrasonik ışınla hızlandırılabilmesi.	Yan ürünlerin (klor veya hipoklorit) oluşumu. Geniş ölçekli prosesler için yüksek enerji maliyeti. Diğer enerji kaynaklarının gerekliliği (Güneş, UV-VIS ışınlar veya ultrasonik).
Membran teknolojileri	Kimyasal şartlandırma veya faz değişimi olmadan kullanılabilmesi. Düşük enerji tüketimi.	Membranın veya proses verimliliğinin ömrünün kısa olması.
Fenton prosesi	Biyolojik olarak bozunabilen veya bozunamayan organik ve inorganik pestisitlerin giderim hızının yüksek olması. Kullanım kolaylığı. Düşük işletim maliyeti.	Atık çamur oluşumu. Yüksek miktarda kimyasal kullanımının gerekliliği.

Triazin grubu kimyasallar dünyada en yaygın kullanılan herbisitlerdir. Bu grup atrazin, simazin, propazin, cyanazin, ametryn, pymetrozin, cyromazin, metolachlor ve hexazinon gibi bileşikler içerir (Ferro, vd., 2012).

2.2. Adsorpsiyon ve Biyosorpsiyon

21. yy'da çevre kirliliği ile ilgili çalışan bilim insanları açısından en büyük zorluklardan biri su arıtımı için temiz, sürdürülebilir, çevre dostu malzemelerin ve yöntemlerin geliştirilmesidir. Organik, inorganik bileşikler ve özellikle de metaller ile oluşan kirlenmelerin kimyasal ve biyolojik yollar ile arıtımı zordur ve bu türlerin çoğu bozunmaya karşı dirençli oldukları için belirli seviyelerde birikerek mutajenik, karsinojenik etkilere ve sinir sistemi hasarına neden olurlar. Dünya nüfusu hızla artmakta ve su kaynakları gittikçe azalmaktadır. Günümüzde kullanılan geleneksel arıtma yöntemleri özellikle gelişmekte olan ülkelerde ekonomik açıdan uygun değildir. Bu nedenle kirliliklerin uzaklaştırılması için kullanılacak uygun maliyetli ve çevre dostu yeni arıtım yöntemlerinin araştırılması gerekmektedir (Kumar, vd., 2016).

Ağır metaller, inorganik bileşikler ve organik bileşikler içeren endüstriyel atıkların arıtımı için abiyotik ve biyotik yöntemleri kapsayan çeşitli teknikler kullanılmaktadır. Abiyotik metotlar kimyasal çöktürme, iyon değişimi, evaporasyon geri kazanımı, membran teknolojileri, solvent ekstraksiyonu ve aktif karbon üzerine adsorpsiyon gibi fizikokimyasal yöntemleri içerirken, biyotik metotlar canlı organizmalar ve onlardan elde edilen ürünleri içerir. Özellikle sulu çözeltilerdeki metal iyon derişimi 1-100 mg/L arasında ise kimyasal çöktürme ve elektrokimyasal giderim yöntemleri yetersizdir. Bu yöntemler ayrıca arıtımı zor olan büyük miktarda çamur oluşmasına neden olurlar. Ayrıca düşük miktarlarda ağır metal içeren atık suların arıtımında iyon değişimi, membran teknolojileri ve aktif karbon adsorpsiyonu oldukça maliyetlidir. Bu yüzden bu yöntemler büyük ölçekli olarak kullanılmazlar. Yukarıda bahsedilen geleneksel fizikokimyasal yöntemler yetersiz kirlenici giderimi, yüksek maliyet, yüksek reaktif ve/veya enerji gereksinimi ve toksik çamurun veya diğer atık ürünlerin ortadan kaldırılması açısından önemli dezavantajlara sahiptir. Bu dezavantajlar alternatif arıtma teknolojilerinin gelişmesine neden olmuştur.

Ayrıca kimyasal/biyolojik oksidasyon, elektroliz, iyon değişimi ve çözücü ekstraksiyonu gibi yöntemlerin kullanılması durumunda eser miktardaki kirletici derişimlerinin uzaklaştırılmasında gözlenen verim düşüktür. Bunun yanı sıra koagülasyon ve çöktürme yöntemleri pH kontrolü gerektirir ve büyük miktarda çamur oluşumuna neden olur. Ayrıca ozonlama yöntemi atık sudan renkli kirleticilerin giderilmesini sağlar ancak KOİ değerini düşürmez. Membran kullanımı durumunda ise membranın kirlenme ve tıkanma sorunu ile karşılaşılır. Diğer taraftan adsorpsiyon yukarıda adı geçen yöntemlere göre oldukça avantajlıdır. Süreç tasarımı basit ve işletimi kolaydır. Farklı türdeki kirleticilerin giderimi için geniş bir uygulama alanına sahiptir ve çevre dostudur. Adsorpsiyon sürecinin işletim maliyeti düşüktür, otomasyonu kolaydır. Toksik kirliliklere karşı oldukça hassastır ve düşük derişimlerdeki kirleticilerin gideriminde yüksek bir etkinlik gösterir (Altaher, 2014).

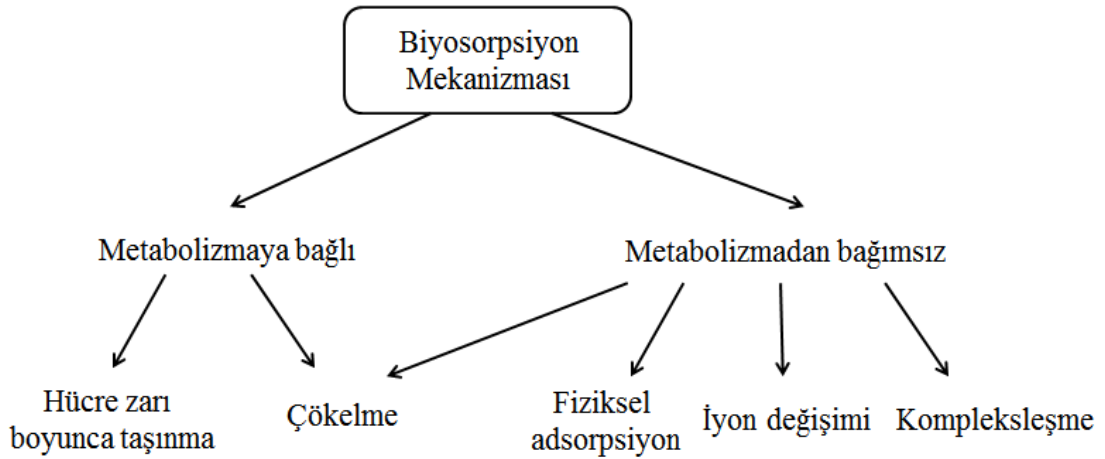
Kirleticilerin sulu ortamlardan uzaklaştırılmasında kullanılan en etkili fiziksel tekniklerden biri olarak kabul edilen adsorpsiyon ucuz ve süreç açısından kolay bir yöntemdir (Liu, vd., 2015). Geleneksel yöntemlerin dışında, adsorpsiyon atık sulardan kirleticilerin giderimi için etkili bir yöntem olarak görülmektedir. Adsorpsiyon sürecinde yüzeyde tutunan (biriken) maddeye adsorbat, katı yüzeye ise adsorbent adı verilir.

Biyosorpsiyon sulu ortamda bulunan kirleticilerin temizlenmesi için düşük maliyetli ve çevre dostu yeşil bir teknolojidir. Biyosorpsiyon basit olarak biyolojik malzemeler ile çözeltiden kirliliklerin giderilmesi olarak tanımlanabilir. Bu kirlilikler organik ve inorganik, gaz halinde, çözünür veya çözünmeyen türde olabilir. Biyosorpsiyon fizikokimyasal bir süreçtir ve absorpsiyon, adsorpsiyon, iyon değişimi yüzey kompleksleşmesi ve çökme olayları gibi mekanizmaları içerir. Biyosorpsiyon işleminde ölü ve canlı mikroorganizmalar kullanılabilir. Biyosorpsiyon diğer geleneksel arıtma yöntemlerine göre daha basit ve daha verimli olması nedeniyle son yıllarda kirliliklerin çözelti ortamından uzaklaştırılması ve uzaklaştırılan kirleticilerin geri kazanımından dolayı biyoteknolojik açıdan umut verici bir yöntem olarak lanse edilmektedir (Gadd, 2009).

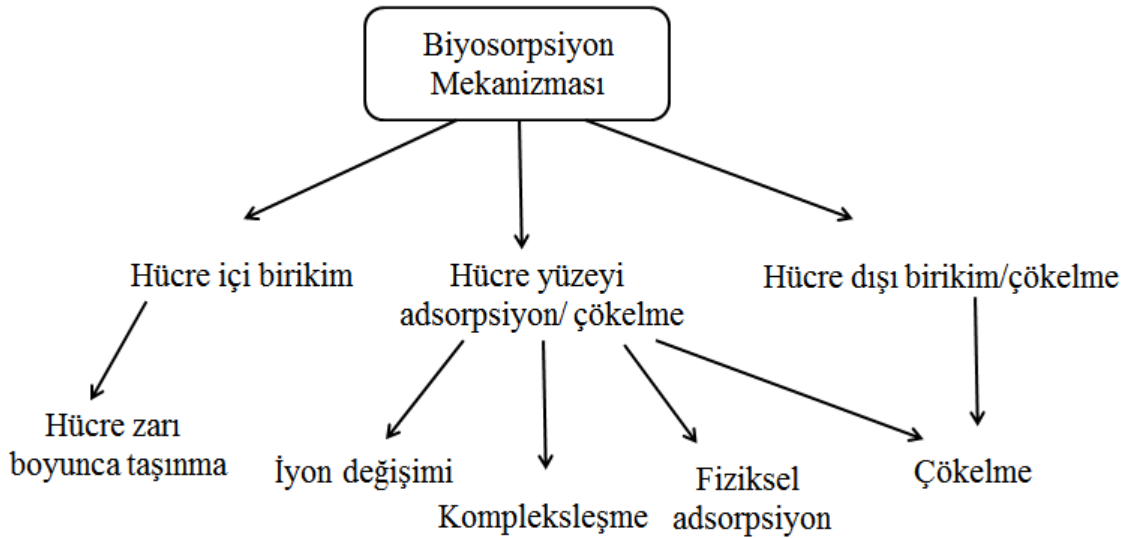
Biyosorpsiyon süreci adsorplanacak çözünmüş türleri (adsorbat) içeren sıvı bir faz ve katı bir yüzeyden (adsorbent) oluşur.

Canlı, ölü ve kimyasal olarak ön işleme tabi tutulmuş biyolojik hücrelerin yer aldığı biyosorpsiyon işlemi sulardan endüstriyel atıkların uzaklaştırılması amacıyla kullanılan geleneksel giderim yöntemlerine göre alternatif bir yöntem haline gelmiştir (Akar, vd., 2005).

a)



b)



Şekil 2.2. Veglio ve Beolchini tarafından sınıflandırılan biyosorpsiyon mekanizması.

- Hücre metabolizmasına bağlı sınıflandırma.
- Biyosorpsiyonun gerçekleştiği bölgeye göre sınıflandırma.

Biyosorpsiyon mekanizması biyosorbentin özelliklerine ve adsorbatların doğasına bağlıdır. Veglio ve Beolchini tarafından önerilen biyosorpsiyon mekanizması

Şekil 2.2’de verilmiştir (Veglio ve Beolchini, 1997). Biyosorbentler ile sudan spesifik organik kirleticilerin uzaklaştırılmasında rol oynayan mekanizmalar ile ilgili Van der Waals, dipol-dipol etkileşimleri, elektrostatik kuvvetler ve zayıf molekül içi etkileşimler gibi bazı etkileşimler söz konusudur. Biyosorbentlerin yüzeyinde organik toksik maddelerin adsorpsiyon mekanizması günümüzde hala tartışmalıdır. Çünkü adsorpsiyon karakteristiklerini yeterli bir şekilde açıklayabilen basit bir teori henüz bulunmamaktadır. Bu yüzden FTIR, SEM, adsorpsiyon enerji modeli (Dubinin-Radushkevich), pH ve bunun gibi parametreler çok önemlidir (Tran, vd., 2015). Çizelge 2.3’de biyosorpsiyon ve adsorpsiyon araştırmalarında kullanılan analitik yöntemler verilmektedir.

Çizelge 2.3. Biyosorpsiyon ve adsorpsiyon araştırmalarında kullanılan analitik yöntemler (Park, vd., 2010).

Analitik Yöntem	Kullanım Amacı
Atomik absorpsiyon spektrokopisi (AAS)	Sulu ortamda metal tayini
Atomik emisyon spektroskopisi (AES)	Sulu ortamda metal tayini
İndüktif eşleşmiş plazma (ICP)	Sulu ortamda metal tayini
UV-Vis spektrofotometri	Renk şiddetinin ölçülmesi ile sulu ortamda metal veya organik bileşik tayini
Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	Biyosorbentın yüzey morfolojisinin aydınlatılması
Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)	Biyosorbentın özellikle hücrelerin iç morfolojisinin aydınlatılması
X-ışını kırınımı (XRD) analizi	Biyosorbent yüzeyine bağlanan adsorbatın kimyasal bileşiminin ve kristal yapısının aydınlatılması
Elektron spin rezonans spektroskopisi (ESR)	Biyosorbentın aktif birimlerinin belirlenmesi
Nükleer manyetik rezonans (NMR)	Biyosorbentın aktif birimlerinin belirlenmesi
Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR)	Biyosorbentın aktif birimlerinin belirlenmesi
Potansiyometrik titrasyon	Biyosorbentın aktif birimlerinin ve miktarlarının belirlenmesi
X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS)	Biyosorbent yüzeyine bağlı metalin yükseltgenme basamağının ve ligand etkisinin belirlenmesi
X-ışını absorpsiyon spektroskopisi	Biyosorbent yüzeyine bağlı metalin yükseltgenme basamağının ve koordinasyon çevresinin belirlenmesi
Termogravimetrik analiz (TGA)	Biyosorbentın termal kararlılığının karakterize edilmesi
Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)	Biyosorbentın termal kararlılığının karakterize edilmesi

Biyosorpsiyon ve biyobirikim tüm biyolojik atık su arıtım süreçlerinde ve tüm biyoremediasyon teknolojilerinde meydana gelebilir. Biyosorpsiyon ve biyobirikim birbirinden farklı kavramlardır. Biyosorpsiyonda kirleticiler hücre duvarının yüzeyine bağlanırken, biyobirikimde hücre içinde birikirler. Biyosorpsiyon pasif bir süreç iken biyobirikim aktif bir süreçtir. Aşağıda verilen Çizelge 2.4'te biyosorpsiyon ve biyobirikim süreçleri karşılaştırılmıştır.

Çizelge 2.4. Biyosorpsiyon ve biyobirikim yöntemlerinin karşılaştırılması.

Özellikler	Biyosorpsiyon	Biyobirikim
pH	Metal giderimi pH tarafından güçlü bir şekilde etkilenir. Bununla birlikte, proses geniş bir pH aralığında uygulanabilir.	Metal gideriminin yanı sıra, canlı hücrelerin kendisi de bazı pH şartlarından önemli ölçüde etkilenir.
Sıcaklık	Önemli bir etkisi yoktur.	Önemli derecede etkilidir.
Sürdürülebilirlik (devamlılık)	Biyokütle ölü olduğu için proses kolaydır.	Kültürün devamlılığı için dışarıdan metabolik enerjiye ihtiyaç duyulur.
Seçicilik	Zayıftır, ancak biyokütlenin modifikasyonu ile arttırılabilir.	Biyosorpsiyondan daha iyidir.
Biyokütle türü	Ölü	Canlı
Giderim hızı	Genellikle hızlıdır.	Hücre içi birikim zaman gerektirdiğinden dolayı genellikle biyosorpsiyondan daha yavaştır.

Adsorpsiyonu ve biyosorpsiyonu etkileyen faktörler

Substratın türü ve kimyasal yapısının yanı sıra, fizikokimyasal etkenler de adsorpsiyon ve biyosorpsiyon verimini etkiler. Bunlardan en önemlileri:

1. Adsorbatın çözünürlüğünü ve adsorbent yüzeyindeki alım kapasitesini değiştirmesinden dolayı çözelti pH'ının sorpsiyon kapasitesi üzerinde belirgin bir etkisi vardır.
2. Çözelti sıcaklığı arttığında genellikle adsorbatın çözünürlüğünün artması ile giderim verimi azalmaktadır.
3. Adsorbent ve biyosorbent yapısı, spesifik yüzey alanı, gözenek boyutu dağılımı ve yüzeyde bulunan fonksiyonel gruplar sulu çözeltilerden kirleticilerin uzaklaştırılmasında büyük önem taşımaktadır.
4. Belirli bir başlangıç derişiminde sorpsiyon kapasitesini belirlemesinden dolayı adsorbent veya biyosorbent miktarı diğer bir önemli parametredir.
5. Adsorbentlerin veya biyosorbentlerin modifikasyonu ve aktivasyonu sorpsiyon kapasitesini önemli ölçüde etkileyen spesifik yüzey alanını, gözenek boyut dağılımını, gözenek hacmini ve yüzeydeki fonksiyonel grupları değiştirir (Cara ve Jitareanu, 2015).

2.3. İzoterm ve Kinetik Modelleri

Sulu ortamdan kirleticilerin giderimi konusunda etkili ve kesin bir model tasarımı geliştirmek için sorpsiyon kinetikleri, termodinamik ve deney verileri gereklidir (Anastopoulos ve Kyzas, 2015).

Bir adsorbentin etkinliği; bir adsorbat partikülünü adsorplayabilme kapasitesine bağlıdır. Bu yüzden adsorbat-adsorbent arasındaki etkileşimi anlayabilmek için farklı izoterm modellerinden elde edilen deneysel verilerin analizi önemlidir (Bagchi ve Ray, 2015).

Genellikle adsorpsiyon izotermi olarak bilinen denge verileri adsorbent ve adsorbat arasındaki etkileşimin nasıl olduğunu tanımlar ve etkileşimin doğasının kapsamlı bir şekilde anlaşılmasını sağlar. Bir adsorpsiyon sisteminin dizaynının optimize edilmesi açısından önemlidir. Farklı modellerden elde edilen parametreler adsorbent yüzey özellikleri ve adsorbata karşı afinitesini (yakınlığı) ile ilgili önemli bilgiler sunar (Chen, vd., 2010).

Adsorpsiyon izoterm modeli adsorbentler ve adsorbat arasındaki olası etkileşimler ve teorik maksimum adsorpsiyon kapasitesi hakkında bilgi veren yararlı bir modeldir. Langmuir ve Freundlich modelleri yaygın olarak bilinmektedir. Langmuir izoterm modeli adsorbat yüzeyindeki tüm bağlayıcı birimlerin eşit afiniteye sahip olduğunu ve bunun bir sonucu olarak da moleküllerin tek tabaka halinde adsorplandığını varsayar. Diğer taraftan, Freundlich izotermi temel olarak heterojen yüzey enerjilerine sahip adsorbentler üzerindeki adsorpsiyonu tanımlar. Langmuir ve Freundlich izoterm ifadeleri Çizelge 2.5'de verilmiştir (Anastopoulos ve Kyzas, 2015).

Çizelge 2.5. Langmuir ve Freundlich izoterm ifadeleri.

	Eşitlik	Eğim	
Nonlineer Langmuir	$Q_e = \frac{Q_m b_L C_e}{1 + b_L C_e}$		Q_m (mg/g) doymuş tek tabaka adsorpsiyon
Lineer Langmuir-1	$\frac{C_e}{Q_e} = \left(\frac{1}{Q_m}\right) C_e + \frac{1}{b_L Q_m}$	C_e 'ye karşı $\frac{C_e}{Q_e}$	Q_m (mg/g) ve Q_e (mg/g) sırası ile adsorplanan türün denge durumunda sıvı fazdaki derişimi ve denge durumunda adsorplanan miktarıdır. K_F ; adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili sabit ve n; adsorpsiyon
Lineer Langmuir-2	$\frac{1}{Q_e} = \left(\frac{1}{b_L Q_m}\right) \frac{1}{C_e} + \frac{1}{Q_m}$	$\frac{1}{C_e}$ 'ye karşı $\frac{1}{Q_e}$	yoğunluğu veya adsorpsiyon elverişliliği derecesi ile ilgili sabit.
Lineer Langmuir-3	$Q_e = Q_m - \left(\frac{1}{b_L}\right) \frac{Q_e}{C_e}$	$\frac{Q_e}{C_e}$ 'ye karşı Q_e	
Lineer Langmuir-4	$\frac{Q_e}{C_e} = (b_L Q_m) - (b_L Q_e)$	Q_e 'ye karşı $\frac{Q_e}{C_e}$	
Nonlineer Freundlich	$Q_e = K_F C_e^{1/n}$		
Lineer Freundlich	$\ln(Q_e) = \ln(K_F) + \frac{1}{n} \ln(C_e)$	$\ln(C_e)$ 'ye karşı $\ln(Q_e)$	

Kinetik çalışmalar kesikli adsorpsiyon proseslerinde optimum koşulların tahmin edilmesi açısından önemlidir. Kinetik modeller adsorpsiyon mekanizmaları ve kütle transferi veya kimyasal tepkime prosesleri gibi olası hız kontrol edici basamaklar hakkında bilgi verir. Yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden, Weber-Moris ve Elovich modelleri gibi çeşitli kinetik modeller yaygın olarak kullanılmaktadır. En yaygın kullanılan eşitlikler ise yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden eşitliklerdir. Bu modellerin linear ve nonlinear eşitlikleri Çizelge 2.6'da verilmiştir (Anastopoulos ve Kyzas, 2015).

Çizelge 2.6. Kinetik modelleme eşitlikleri (Anastopoulos ve Kyzas, 2015).

	Eşitlik		
Nonlinear yalancı birinci dereceden kinetik	$Q_t = Q_e(1 - e^{-k_1 t})$		Q_t (mg/g); t(dak) zamanında adsorplanan miktar, k_1 (dak ⁻¹)
Linear yalancı birinci dereceden kinetik	$\ln(Q_e - Q_t) = \ln(Q_e) - k_1 t$	t' ye karşı $\ln(Q_e - Q_t)$	yalancı birinci dereceden hız sabiti; k_2 (g/mgdak)
Nonlinear yalancı ikinci dereceden kinetik	$Q_t = \frac{k_2 Q_e^2 t}{1 + k_2 Q_e t}$		yalancı ikinci dereceden hız sabiti.
Linear yalancı ikinci dereceden kinetik	$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \left(\frac{1}{Q_e}\right) t$	t' ye karşı $\frac{t}{Q_t}$	

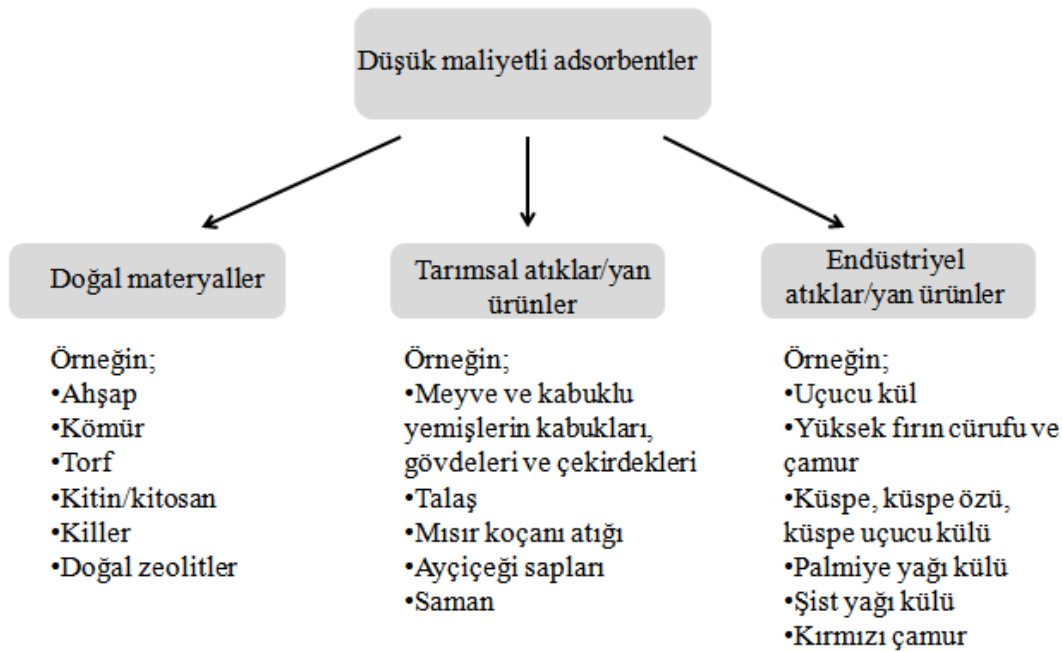
Termodinamik çalışmalar, kendiliğinden gerçekleşen adsorpsiyon, adsorbent ve denge koşullarındaki adsorbat yapısının tahmin edilmesi için kullanılır. Aynı zamanda, termodinamik veriler adsorpsiyonun çalışılan sıcaklık aralığında elverişli olup olmadığı hakkında da bilgi sağlar. Gibbs enerjisi (ΔG°), adsorpsiyon entalpisi (ΔH°) ve entropi (ΔS°) değişimi temel termodinamik parametrelerdir. Bu parametreler farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinden elde edilen veriler yardımı ile hesaplanabilir (Çizelge 2.7) (Anastopoulos ve Kyzas, 2015).

Çizelge 2.7. Temel termodinamik parametreler.

	Eşitlik		
Gibbs	$\Delta G^\circ = -RT \ln(b_L)^a$ $\Delta G^\circ = -RT \ln\left(\frac{Q_e}{C_e}\right)^b$ $\Delta G^\circ = -RT \ln(K)^c$ $\Delta G^\circ = -RT \ln(K_0)^d$		Serbest enerji değişimi
Van't Hoff	$\ln(b_L) = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$	$\frac{1}{T}$ 'ye karşı $\ln(b_L)$	Entalpi değişimi
	$\ln\left(\frac{Q_e}{C_e}\right) = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$	$\frac{1}{T}$ 'ye karşı $\ln\left(\frac{Q_e}{C_e}\right)$	Entropi değişimi
	$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$	$\frac{1}{T}$ 'ye karşı $\ln(K)$	
	$\ln(K_0) = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$	$\frac{1}{T}$ 'ye karşı $\ln(K_0)$	
Clausius-Clapeyron	$\Delta H^\circ = R \frac{T_1 \times T_2}{T_2 - T_1} \left(\frac{\ln(C_{e1})}{\ln(C_{e2})} \right)$		Entalpi değişimi

2.4. Biyosorbentler ve Adsorbentler

Literatürde turba, bentonit, uçucu kül, kaolin, mısır koçanı, talaş, silika, aktif alümina, zeolit ve metal oksitler gibi düşük maliyetli adsorbentlerin kullanıldığı çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Son yıllarda genellikle aktif karbon veya alüminanın kullanıldığı sulu atıklardan ağır metallerin adsorptif giderimi için çalışmalar dikkat çekmektedir.



Şekil 2.3. Düşük maliyetli adsorbentler.

Katı ürünler ve tarımsal atıklardan elde edilen düşük maliyetli adsorbentler son yıllarda giderim çalışmalarında yaygınlaşmıştır. Ağır metaller kadar boyaların gideriminde de etkin sonuçlar elde edilmiştir. Bununla birlikte, düşük maliyet ile elde edilen bu adsorbentlerin çoğu mikro partiküllerdir. Aynı zamanda nanopartiküller olarak da adlandırılan nanomalzemeler parçacık boyutu 1-100 nm arasında karşılık gelir. Genellikle iyi bilinen nanomalzemeler yüksek kararlılıkları, yüzeyde sahip oldukları aktif birimler ve düşük kütleli olmaları nedeniyle değerlidirler (Tan, vd., 2015). Hem nanomalzemeler hem de aktif karbon geniş yüzey alanına sahip olmasına rağmen, bazı nanomalzemeler adsorbent olarak aktif karbona göre daha avantajlıdır. Çünkü; düşük maliyet ile kolaylıkla üretilebilirler ve kirliliklerin etkin bir şekilde giderimi için daha

küçük parçacık boyutlarında elde edilebilir. Bu yüzden adsorpsiyon çalışmalarında, nanomalzemeler aktif karbona nazaran daha ekonomiktirler (Tran, vd., 2015).

Kuru biyokütle uzun süre saklanabilir ve kontaminasyon riski oldukça düşüktür (Bagchi ve Ray, 2015).

Çizelge 2.8. Sulardan organik kirleticilerin giderimi için biyosorbentlerin kullanımındaki avantajlar ve kısıtlamalar (Tran, vd., 2015).

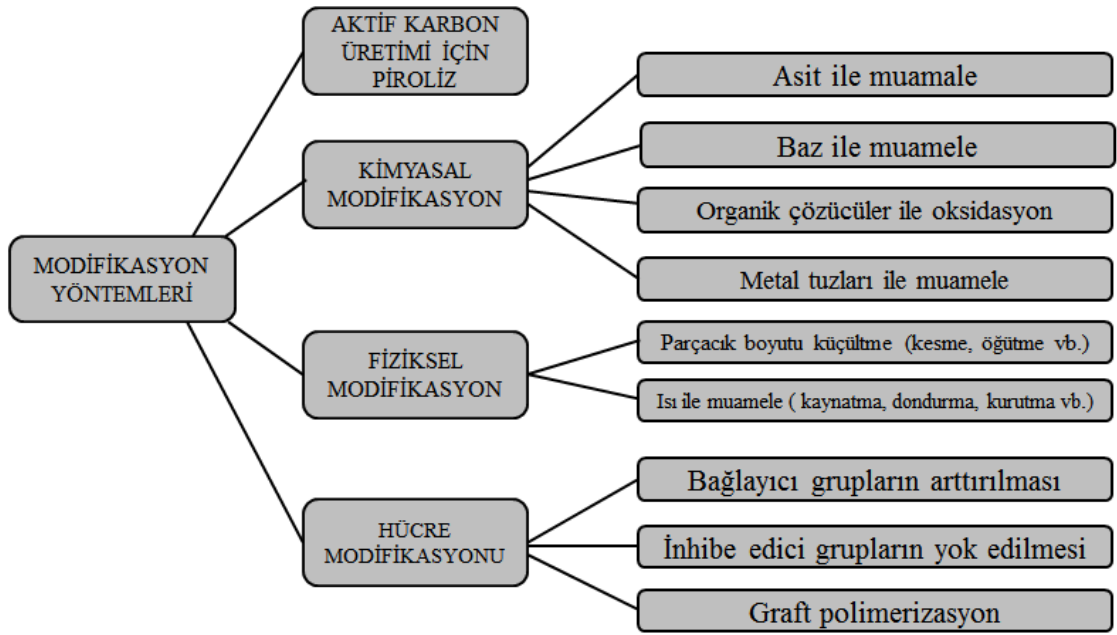
Avantaj	Kısıtlamalar
<ul style="list-style-type: none"> • Katı atık miktarında azalma • Büyük miktarda ve düşük maliyet ile biyosorbent eldesi • Modifikasyon yöntemleri ile daha yüksek giderim kapasitesine sahip biyosorbentlerin eldesi • Giderim sisteminin kolay işletilmesi ve devamlılığının sağlanması • Biyosorbentlerin uygun yöntemler ile rejenerasyonu 	<ul style="list-style-type: none"> • Çoklu organik kirleticilerin bulunduğu sular ve gerçek atık sularda yapılmış yeterli çalışma bulunmaması • Biyosorbentlerin ticari üretimi konusunda yeterince araştırma ve uygulama bulunmaması • Gerçek atık sulardaki farklı şartların (pH, sıcaklık, iyonik şiddet vb.) biyosorbent kararlılığını nasıl etkilediği üzerine yeterli çalışmanın bulunmaması • Suların arıtımı için biyosorbent kullanımı konusunda yeterli kamuoyu bilgisinin oluşmaması

Seçilen adsorbentın yüksek adsorpsiyon kapasitesine ve giderim hızına sahip olması aynı zamanda da düşük maliyet ile elde edilmesi en önemli kriterlerden biridir. Biyosorbentler temel olarak; bakteri, mantar, alg, endüstriyel atıklar, tarımsal atıklar ve diğer biyomalzemeler olarak sınıflandırılabilirler (Park, vd., 2010) (Çizelge 2.9).

Çizelge 2.9. Biyosorbentlerin hazırlanmasında kullanılan doğal biyokütle türleri (Park, vd., 2010).

Sınıf	Örnekler
Bakteri	Gram pozitif bakteriler (<i>Bacillus sp.</i> , <i>Corynebacterium sp.</i> , vb.), gram negatif bakteriler (<i>Escherichia sp.</i> , <i>Pseudomonas sp.</i> vb.), siyanobakteriler (<i>Anabaena sp.</i> , <i>Synechorystis sp.</i> , vb.)
Mantar	Küf (<i>Aspergillus sp.</i> , <i>Rhizopus sp.</i> vb.), şapkallı mantarlar (<i>Agaricus sp.</i> , <i>Trichaptum sp.</i> vb.) ve mayalar (<i>Saccharomyces sp.</i> , <i>Candida sp.</i> vb.)
Alg	Mikro alg (<i>Clorella sp.</i> , <i>Chlamydomonas sp.</i> vb.), makro alg (<i>Enteromorpha sp.</i> , <i>Geildium sp.</i> , <i>Porphyra sp.</i> vb.)
Endüstriyel atıklar	Fermentasyon atıkları, yiyecek/içecek atıkları, aktif çamur, anaerobik çamur vb.
Tarımsal atıklar	Sebze/meyve atıkları, buğday kepeği, soya gövdesi vb.
Doğal atıklar	Bitki atıkları, talaş, ağaç kabukları, tohumlar vb.
Diğerleri	Kitosan türevi malzemeler, selüloz türevi malzemeler vb.

Seçilen biyosorbente bağlı olarak yüzeyde birçok kimyasal fonksiyonel grup bulunur. Bunlara örnek olarak amid, amin, karbonil, karboksil, hidroksil, imin, imidazol, sülfonat, sülfidril, tiyoeter, fenolik, fosfat ve fosfodiester grupları verilebilir. Biyosorbent kullanılarak kirleticilerin uzaklaştırılmasında rol oynayan mekanizmanın anlaşılması sulu çözeltilerden kirleticilerin uzaklaştırılması ve gerektiğinde geri kazanılmasında kullanılacak olan biyosorpsiyon prosesinin geliştirilmesi açısından önemlidir (Park, vd. 2010).



Şekil 2.4: Daha iyi biyosorbentler üretmek için modifikasyon yöntemleri (Nguyen, vd., 2013).

Çizelge 2.10. Metal, inorganik veya organik bileşikler gibi kirleticilerin biyosorpsiyon yolu ile gideriminde kesikli proses faktörlerinin etkisi (Park, vd., 2010).

Proses faktörü	Kirleticilerin biyosorpsiyonuna etkisi
Çözelti pH ↑	Katyonik metallerin veya bazik boyaların giderimi artar ancak anyonik metallerin veya asidik boyaların giderimi azalır.
Sıcaklık ↑	Yüzey aktivitesinin ve adsorbatın kinetik enerjisinin artması ile birlikte giderim genellikle artar ancak biyosorbent fiziksel yapısı zarar görebilir.
Başlangıç derişimi ↑	Biyosorbentin birim kütlesi başına biyosorplanan (adsorplanan) kirletici miktarı artar ancak giderim etkinliği azalır.
Biyosorbent miktarı (dozu) ↑	Biyosorbentin birim kütlesi başına adsorplanan kirletici miktarı azalır ancak giderim etkinliği artar.
Biyosorbent büyüklüğü ↓	Biyosorbentin yüzey alanının artmasından dolayı kesikli proses için uygundur ancak, düşük mekanik direnç ve kolonu tıkaşından dolayı kolon prosesi için uygun değildir.
Çalkalama hızı ↑	Adsorplanan kirleticinin giderim hızını artırır ancak biyosorbentin fiziksel yapısına zarar verebilir.

↑; arttıkça ↓; azaldıkça

Çizelge 2.11. Ham biyokütlenin daha etkin biyosorbentlere dönüştürülmesinde kullanılan modifikasyon yöntemleri (Park, vd., 2010).

Sınıf		Ayrıntılı yöntem
Fiziksel modifikasyon		Otoklavlama, buhar, termal kurutma, kesme, öğütme, liyofilizasyon
Kimyasal modifikasyon	Ön muamele (yıkama)	Asitler (HCl, H ₂ SO ₄ , HNO ₃ , H ₃ PO ₄ , sitrik asit vb.) Bazlar (NaOH, KOH, NH ₄ OH, Ca(OH) ₂ vb.) Organik çözücüler (metanol, etanol, aseton, toluen, formaldehit, salisilik asit, EDTA, SDS, L-sistein, Triton x-100 vb.) ve diğer kimyasallar (NaCl, CaCl ₂ , ZnCl ₂ , Na ₂ CO ₃ , NaHCO ₃ , K ₂ CO ₃ , (NH ₄) ₂ SO ₄ , H ₂ O ₂ , NH ₄ CH ₃ COO vb.)
	Bağlayıcı grupların artırılması	Hidroksil gruplarının aminasyonu, hidroksil gruplarının karboksilasyonu, hidroksil gruplarının fosforilasyonu, amin gruplarının karboksilasyonu, karboksil gruplarının aminasyonu, ester gruplarının sabunlaşması, halojenasyon, yükseltgenme vb.
	İnhibe edici grupların eliminasyonu	Karboksil grubunun dekarboksilasyonu/eliminasyonu, amin gruplarının deaminasyonu/eliminasyonu vb.
Hücre modifikasyonu (büyüme süresince)	Kültür optimizasyonu	Hücrelerin biyosorpsiyon kapasitesini arttırmak için hücre şartlarının optimizasyonu
	Genetik mühendisliği	Sistin açısından zengin peptidlerin

2.5. Literatür Taraması

Gupta ve çalışma arkadaşları atık kauçuk lastiklerden hazırlanan aktif karbonu kullanarak metoksiklor, metil paration ve atrazin pestisitlerinin giderimini araştırmışlardır. Çalışmada kesikli yöntem kullanılmış ve 12 mg/L'lik başlangıç derişiminde pH=2'de 60 dakikalık temas süresinde metoksiklor, atrazin ve metil paration için maksimum adsorpsiyon kapasitesi sırası ile 112,0 mg/g, 104,9 mg/g ve 88,9 mg/g olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyon denge verileri Langmuir izoterm modeline ve yalancı birinci dereceden kinetik modele uymaktadır (Gupta, vd., 2011).

Salam ve Das kurutulmuş ve ön işleme tabi tutulmuş *Cintractia Sorghi* VITjzNO2 mayasını kullanarak lindan pestisitinin giderimini incelemiştir. Kurutulmuş maya etilendiamin tetra asetik asit (EDTA), sitrik asit, fosforik asit ve süksinik asit ile muamele edilerek biyokütlenin yüzeyi modifiye edilmiştir. Sitrik asit ile modifiye edilen biyokütle en iyi lindan giderimini sağlamıştır. 500 mg/L'lik başlangıç lindan derişiminde 330 dakikalık temas süresi sonunda ve asidik pH ortamında kurutulmuş doğal biyokütleyle göre 3-4 kat daha iyi biyosorpsiyon giderimi elde edilmiştir. Adsorpsiyon izotermi Langmuir modeline, kinetik veriler ise yalancı birinci dereceden kinetik modeline uymaktadır (Salam ve Das, 2013).

Aungpradit ve arkadaşları sulu titanyum dioksit süspansiyonunda triazophos pestisitinin fotokatalitik bozunmasını incelemiştir. Yaptıkları çalışma sonucunda 10 mg/L'lik TiO₂ derişiminde güneş ışını ile birlikte yarılanma ömrü 4,76±0,42 saat olarak hesaplanmış ve triazophos derişimindeki azalmanın birinci dereceden kinetiğe uyduğu görülmüştür. Açığa çıkan parçalanma ürünleri HPLC-UV, HPLC/MS/MS ve GC/MS/MS ile tayin edilmiştir. TiO₂ ile gerçekleştirilen fotokataliz işlemleri 25 yılı aşkın süredir su arıtma uygulamalarında kullanılmaktadır. Yöntem ucuz ve yenilenebilir bir enerji kaynağı olan güneş enerjisini kullandığı için oldukça ilgi çekicidir. Ayrıca bazı bileşikler tam olarak mineralize oldukları için toksik ara ürünlerin etkilerini ortadan kaldırır (Aungpradit, vd., 2007).

Bagchi ve Ray kesikli sistemde *Rhizopus oryzae* kuru fungal biyokütlesini kullanarak yapısında triazin grubu bulunduran Reactive Blue 4 boyasının adsorpsiyon davranışını incelemiştir. Deneysel çalışmalarda sıcaklığın giderim üzerine herhangi bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Giderim için en uygun pH değeri 3 olarak

belirlenmiş, 50 ve 100 mg/L'lik başlangıç boya derişimi için denge süresi 5 saat, 200 mg/L'lik başlangıç boya derişimi için denge süresi 6 saat olarak gözlenmiştir. Elde edilen deneysel veriler adsorpsiyon işleminin yalancı ikinci dereceden kinetik modele ve Redlich-Peterson adsorpsiyon izotermine uygun olduğunu göstermiştir (Bagchi ve Ray, 2015).

Chen ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada *Phraymites australis* (kamuş)'den elde edilen aktif karbon kullanılarak metil oranj ve metil viyolenin adsorpsiyonu araştırılmıştır. Deneysel çalışma kesikli sistemde yürütülmüş ve adsorbent miktarı metil oranj için 0,5 g/L; metil viyole için 0,4 g/L olarak belirlenmiştir. Alkali ve nötral şartlarda başlangıç pH'sı değişiminin metil oranjın adsorpsiyonu üzerine herhangi bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Denge süresi 240 dakika olarak gözlenmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda metil oranj için adsorpsiyon kapasitesi 437,86 mg/g, metil viyole için adsorpsiyon kapasitesi 147,2 mg/g olarak hesaplanmıştır. Elde edilen veriler hem metil oranj hem de metil viyole adsorpsiyonunun Temkin izotermine uyduğunu göstermiştir (Chen, vd., 2010).

Chen ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada canlı *Phanerochaete chrysosporium* beyaz kök mantarı kullanılarak sulu çözeltilerden Cd(II), Cu(II) ve Zn(II) iyonlarının giderimi incelenmiştir. Metal gideriminin deneysel şartlara bağlı olduğu görülmüştür. Cd(II), Cu(II) ve Zn(II) giderimi için en uygun pH değeri 5,5-6,5 ve sıcaklık 37°C'dir. 50 mg/L'lik başlangıç iyon derişimi için denge süresi 6 saat olarak belirlenmiştir. Bu şartlar altında Cd(II), Cu(II) ve Zn(II) için en yüksek giderim kapasitesi sırası ile 59,77 mg/g, 74,78 mg/g ve 54,12 mg/g olarak tespit edilmiştir. Yapılan çalışmada biyosorpsiyon verilerinin yalancı ikinci dereceden kinetik modele uygun olduğu görülmüştür (Chen, vd., 2012).

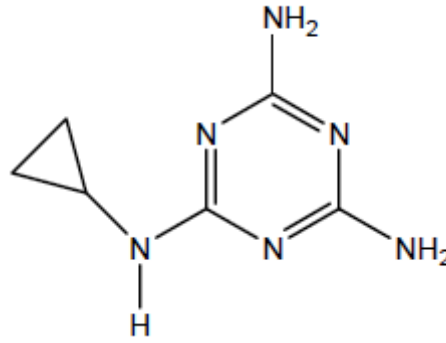
Akar ve çalışma arkadaşları, *Botrytis cinerea* fungal biyosorbentini kullanarak sulu çözeltilerden Pb(II) iyonunun giderimini incelemişlerdir. Çalışmada başlangıç iyon derişimi 350 mg/dm³, optimum pH=4 ve denge süresi 90 dakika olarak belirlenmiştir. Deneysel çalışmalarda canlı biyokütle ısı, deterjan, NaOH, DMSO ve asetik asit ile muamele edilmiş ve sorpsiyon kapasiteleri sırası ile 107,10±1,87; 57,50±2,42; 51,73±1,19; 46,63±3,22; ve 30,00±2,23 mg/g olarak hesaplanmıştır (Akar, vd., 2005).

Khambhaty ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada *Aspergillus niger*, *Aspergillus terreus*, *Aspergillus oryzae* ve *Aspergillus wentii* ölü fungal biyokütleri kullanılarak sulu çözeltiden Hg(II) iyonunun giderimi incelenmiştir. 24 saatlik denge süresi sonunda Hg (II) giderimi sırası ile %96,98; % 86,46; % 85,10 ve % 84,33 olarak hesaplanmıştır. *Aspergillus niger* en yüksek giderim kapasitesine sahip olduğu için daha sonraki çalışmalara bu fungal biyokütle ile devam edilmiş ve en uygun deneysel koşullar; pH=3, başlangıç derişimi 250 mg/L, biyokütle miktarı 0,8 g/L, sıcaklık 40°C ve denge süresi 2 saat olarak belirlenmiştir. Bu deneysel koşullar altında adsorpsiyon kapasitesi 40,53 mg/g olarak belirlenmiştir. Kinetik çalışmalar deneysel verilerin yalancı ikinci dereceden kinetik modele uygun olduğunu göstermiştir (Khambhaty, vd., 2008).

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Cyromazin Çözeltisi

Deneysel çalışmalarda kullanılan ve triazin grubu içeren Cyromazin Du Pont firmasından temin edilmiştir. Cyromazin stok çözeltisi (1000 mg/L) saf suda günlük olarak taze hazırlanmış ve çözeltiler buzdolabında saklanmıştır.



Şekil 3.1. Cyromazinin molekül formülü.

3.2. Britton-Robinson (B-R) Tampon Çözeltisi

Tampon çözeltinin hazırlanması amacıyla 2,5 g borik asit, 2,7 ml % 85'lik (k/k) fosforik asit ve 2,3 ml asetik asit karıştırılarak bir miktar saf suda çözülmüş ve hacmi saf su ile 1,0 L'ye tamamlanmıştır. Stok çözeltiden belirli hacimler alınarak 2,0 M HCl veya 2,0 M NaOH kullanılarak çözelti pH'ı ayarlanmış ve pH 2,0 ile pH 9,0 arasında B-R tampon çözeltileri hazırlanmıştır.

3.3. *Rhizopus arrhizus* ve *Aspergillus versicolor* Fungal Biyokütlelerinin Hazırlanması

Bu tez çalışmasında kullanılan *Rhizopus arrhizus* ve *Aspergillus versicolor* fungal suşları Ankara Üniversitesi Biyoloji Bölümü Biyoteknoloji Laboratuvarı kültür koleksiyonundan temin edilmiştir. Saf stok kültür 39,0 g/L patates dekstroz agar içeren besiyerine transfer edilmiş ve 4°C'de saklanmıştır. Mikroorganizmalar; maya ekstraktı (10 g/L), pepton (20 g/L) ve dekstroz (20 g/L)'dan oluşan ve pH'ı NaOH veya HCl ile 6,0'ya ayarlanmış olan yeast pepton dekstroz sıvı besiyerinde geliştirilmiştir. Gelişmiş olan mikroorganizmalar ortamdaki alandıktan sonra saf su ile 3 kez yıkanmış ve %1,0'lik formaldehit çözeltisi kullanılarak inaktive edilmiştir. İnaktive edilen biyokütleler 36

saat boyunca 100°C'de etüvde kurutulmuş ve ardından öğütülerek biyosorpsiyon çalışmalarında kullanılacak olan ölü fungal biyosorbentler hazırlanmıştır.

3.4. *Xanthoria parietina* Biyokütlesinin Hazırlanması

Deneysel çalışmalarda kullanılan ve bir liken türü olan *Xanthoria parietina* Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi kampüsünde bulunan at kestanesi ağaçlarının gövde kabuklarının üzerinden toplanmıştır. Toz ve diğer organizmaları uzaklaştırmak için saf su ile 3 defa liken tallusu zarar görmeyecek şekilde yıkanmıştır. Etüvde 36 saat boyunca 100°C'de kurutulduktan sonra öğütülerek biyosorbent olarak kullanılmıştır.

3.5. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar

Elektrokimyasal analizör: Cyromazinin sulu ortamdaki tayini elektrokimyasal yöntem kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal tayinler için bilgisayar kontrollü Ivium CompactStat elektrokimyasal analiz cihazı ve BAS (Bioanalytical Systems, IN 47906, USA) marka 5 girişli elektrokimyasal hücre standı kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar Ivium soft yazılımı ile okunmuştur. Elektrokimyasal analiz cihazının temel kısımları Şekil 3.2'de verilmiştir.



Şekil 3.2. BAS marka elektrokimyasal hücre standı ve Iviumstat elektrokimyasal analiz cihazı.

Elektrokimyasal tayinlerde üç elektrotlu hücre sistemi kullanılmıştır. Çalışma elektrodu olarak camsı karbon elektrot, karşıt elektrot olarak platin tel ve referans elektrot olarak Ag /AgCl (3 M NaCl) elektrot seçilmiştir (Şekil 3.3).



Şekil 3.3. Camsı karbon elektrot, Platin tel ve Ag /AgCl (3 M NaCl) elektrot.

Cyromazinin elektrokimyasal tayininde çalışma elektrodu olarak seçilen camsı karbon elektrodun yüzeyinin temizlenmesi için her analizden önce parlatma ön işlemi uygulanmıştır. Parlatma işlemi için BAS firması tarafından özel üretilmiş parlatma kiti (MF 2060) kullanılmıştır. Yumuşak parlatma malzemesi üzerine az miktarda alümina dökülerek su ile bulamaç haline getirilmiş ve camsı karbon elektrot yüzeyi bu bulamaç üzerinde dairesel hareketler yapılarak temizlenmiş ve parlatılmıştır.

Hassas terazi: Pestisit aktif maddesinin ve biyosorbentlerin tartım işlemlerinde Shimadzu marka hassas terazi kullanılmıştır.

pH metre: pH ölçümleri Hanna instruments HI 2211 pH / ORP model dijital pH metre kullanılarak yapılmıştır.

Santrifüj: Biyosorpsiyon süresi sonunda alınan örneklerdeki biyosorbentlerin çöktürülmesi ve sulu ortamdan uzaklaştırılması amacıyla kullanılmıştır.

Çalkalamalı su banyosu: Kesikli sistem ile yürütülen deneysel çalışmalarda Nüve marka sıcaklık kontrollü çalkalamalı su banyosu kullanılmıştır.

3.6. Kullanılan Yöntem

Cyromazinin sulu ortamlardan giderim deneyleri sıcaklık kontrollü çalkalamalı su banyosunda kesikli sistem kullanılarak gerçekleştirildi. Tez çalışması kapsamında ilk olarak pH ve temas süresinin cyromazinin giderimi üzerine etkisi araştırıldı. Bunun için pH 2, 4, 6, 8 ve 10 olacak şekilde 5 farklı pH'da 60, 120, 240, 360, 480 ve 1440 dakikalarda belirli hacimde numune alınarak elektrokimyasal analiz cihazında cyromazinin pik akımları ölçüldü. Biyosorpsiyon için pH ve dengeye gelme süresi belirlendikten sonra cyromazin giderimi üzerine biyosorbent miktarının incelenmesi amacıyla 0,50 g/L, 1,00 g/L ve 2,00 g/L olacak şekilde biyosorbent miktarı değiştirildi.

Başlangıç pestisit derişimi etkisinin incelenmesi amacıyla 5 mg/L ile 40 mg/L arasında değişen cyromazin çözeltileri kullanıldı. Derişim çalışmalarından elde edilen veriler yardımı ile adsorpsiyon izotermi ve kinetik modellere uygunluk incelendi.

3.7. FTIR Analizi

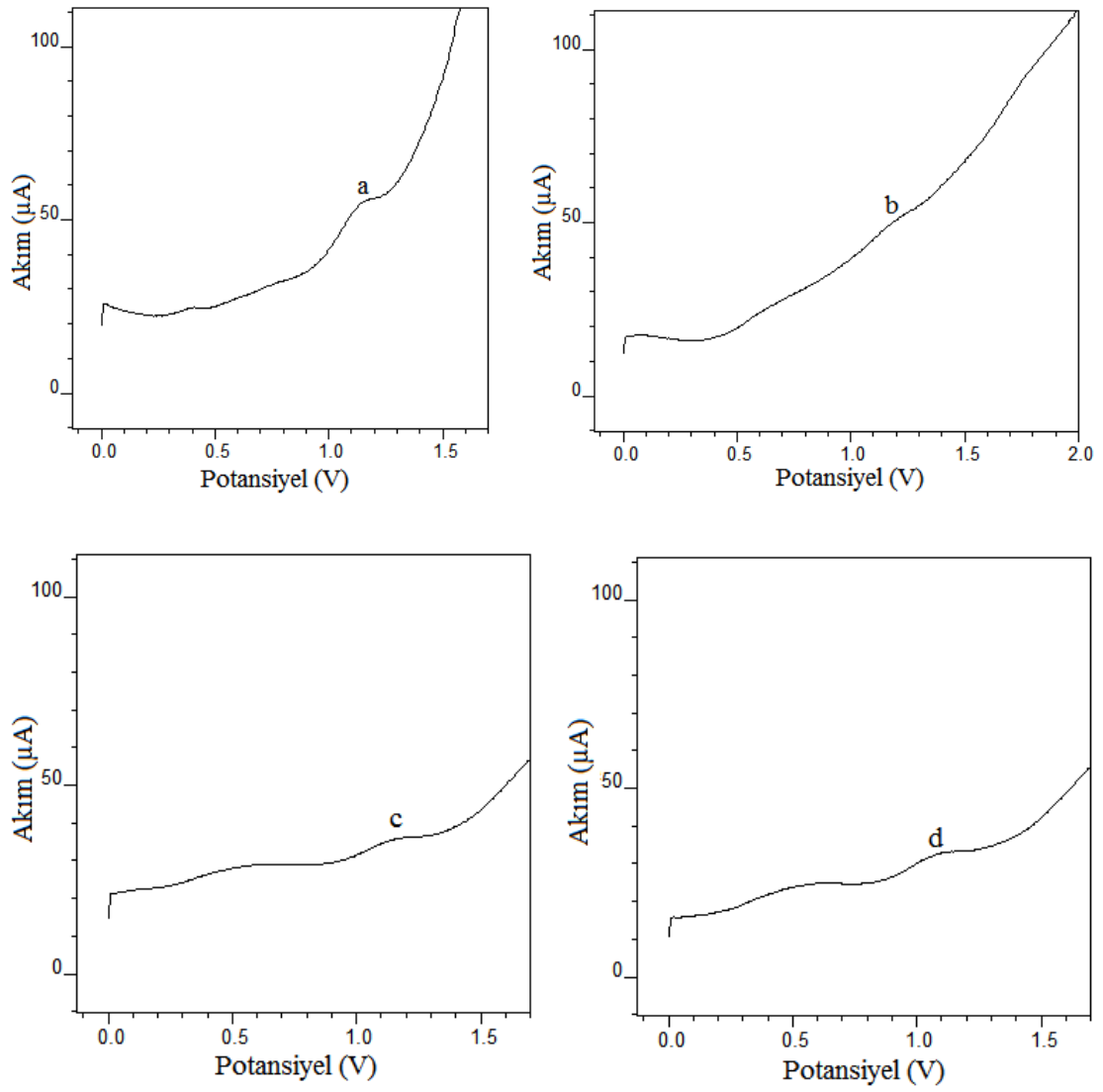
Cyromazin pestisitinin biyosorpsiyonundan önce ve biyosorpsiyonundan sonra *Aspergillus versicolor* ve *Rhizopus arrhizus* yüzeylerindeki fonksiyonel grupların tanımlanabilmesi ve biyosorpsiyondan sonraki değişimin gözlemlenebilmesi için FTIR tekniği kullanılmıştır. FTIR spektrumları Perkin Elmer (Spectrum 100) marka Fourier dönüşümlü infrared spektrofotometresi kullanılarak kaydedilmiştir.

4. DENEYSEL BULGULAR

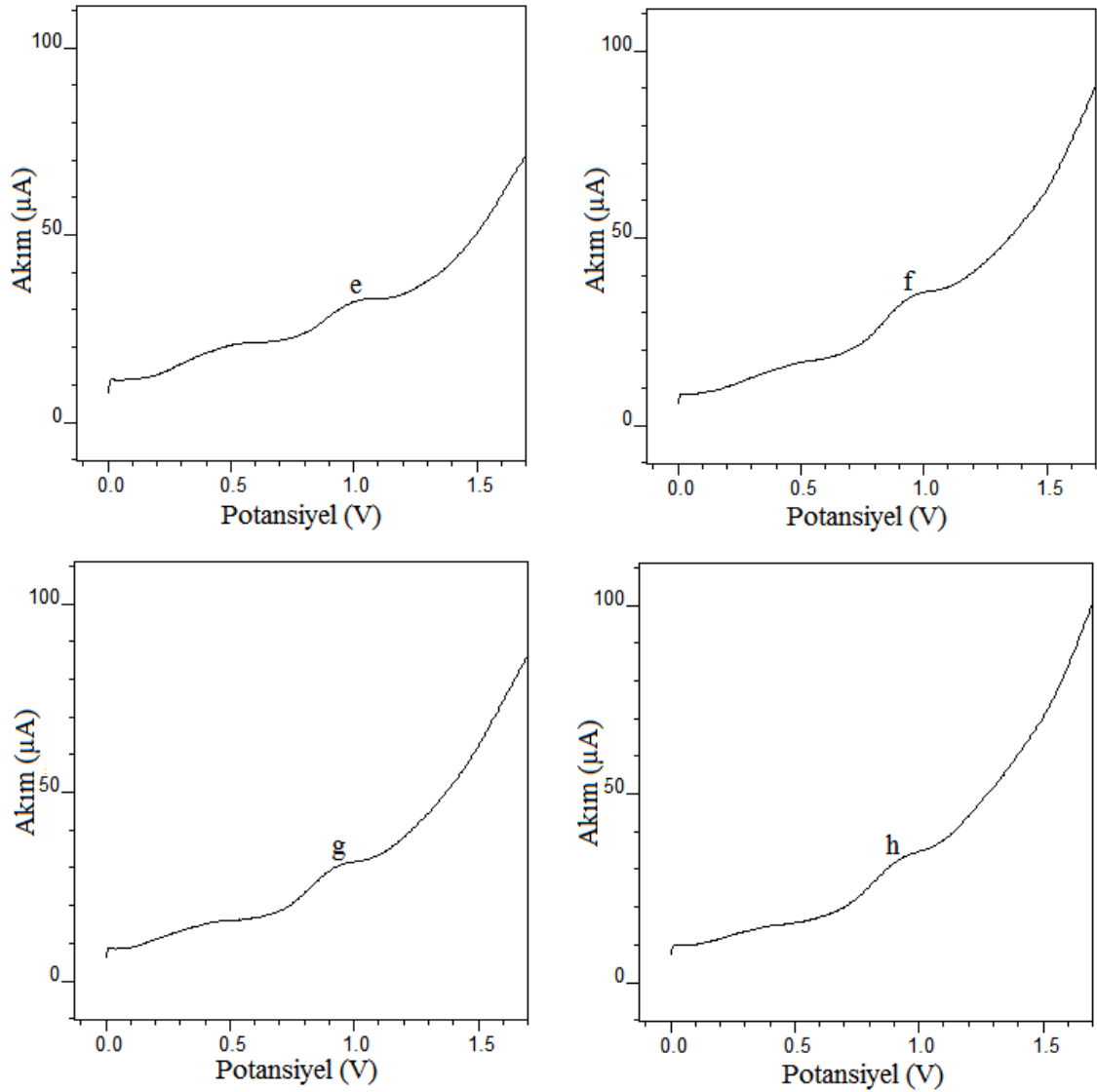
Bu tez çalışmasında, farklı türdeki biyosorbentler kullanılarak cyromazinin sulu çözeltiden giderimi incelenmiştir. Deneysel çalışmalarda bir fungus olan *Aspergillus versicolor*, *Rhizopus arrhizus* ve bir liken türü olan *Xanthoria parietina* kullanılmış ve giderim için en uygun koşullar belirlenmeye çalışılmıştır. İlk olarak cyromazinin tayini için elektrokimyasal analiz şartları belirlenmiştir. Daha sonra her bir biyosorbent için en uygun pH ve temas süresi belirlenmiş, biyosorbent miktarının ve cyromazinin başlangıç derişiminin % giderim üzerine etkisi araştırılmıştır. Elde edilen deneysel veriler yardımıyla cyromazinin sulu ortamdan giderimi için biyosorpsiyon izotermi Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri ile incelenmiştir. Yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve partikül içi difüzyon modelleri kullanılarak biyosorpsiyon kinetiği araştırılmıştır.

4.1. Cyromazinin Elektrokimyasal Tayini

Cyromazinin sulu ortamlardaki elektrokimyasal tayinine yönelik voltametik çalışmalar Mercan ve arkadaşları tarafından geliştirilen elektrokimyasal yöntem temel alınarak camsı karbon elektrot üzerinde kare dalga voltametrisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. İlk olarak cyromazinin yükseltgenme davranışı üzerine çözelti pH'sının etkisi 0,1 M H₂SO₄ ve Britton Robinson (B-R) tampon çözeltilerinde camsı karbon elektrot kullanılarak gösterilmiştir (Mercan, vd., 2011).



Şekil 4.1. H_2SO_4 ve B-R tampon çözeltilerinde cyromazin için elde edilen kare dalga voltamogramları (a; 0,1 M H_2SO_4 çözeltisi, b; pH 2,0 B-R tamponu, c; pH 3,0 B-R tamponu ve d; pH 4,0 B-R tamponu).



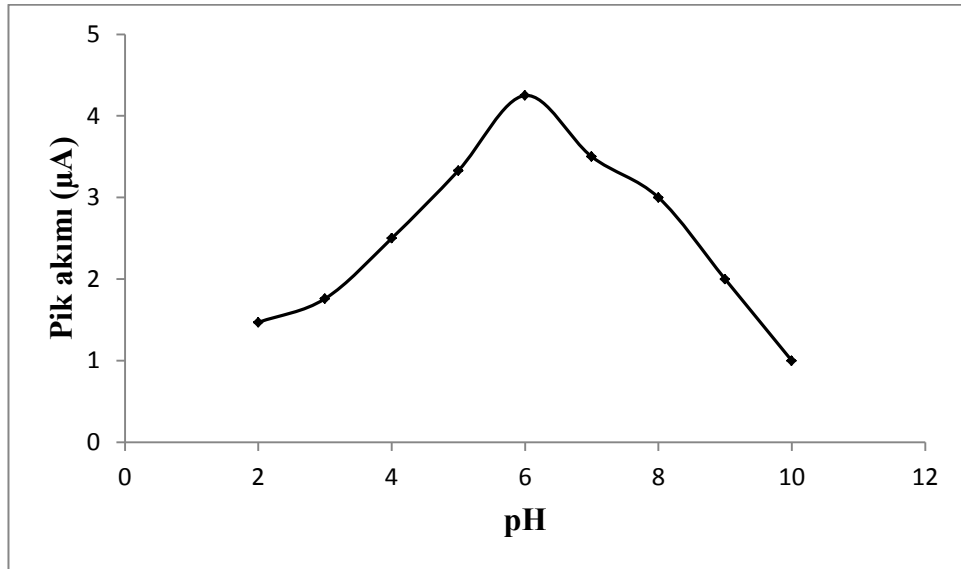
Şekil 4.2. B-R tampon çözeltilerinde cyromazin için elde edilen kare dalga voltamogramları (e; pH 5,0 B-R tamponu, f; pH 6,0 B-R tamponu, g; pH 7,0 B-R tamponu ve h; pH 8,0 B-R tamponu).

Şekil 4.1 ve 4.2'de farklı pH'larda cyromazin için elde edilen kare dalga voltamogramları verilmiştir. Elde edilen voltamogramlardan cyromazin pestisitinin yükseltgenmesinin pH'ya bağlı olduğu görülmüştür. Cyromazinin pik akımları ölçülerek pH ile değişimi incelenmiş ve sonuçlar Çizelge 4.1 ve Şekil 4.3'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Camsı karbon elektrot yüzeyinde 30,0 mg/L cyromazin için elde edilen pik akımının pH ile değişimi.

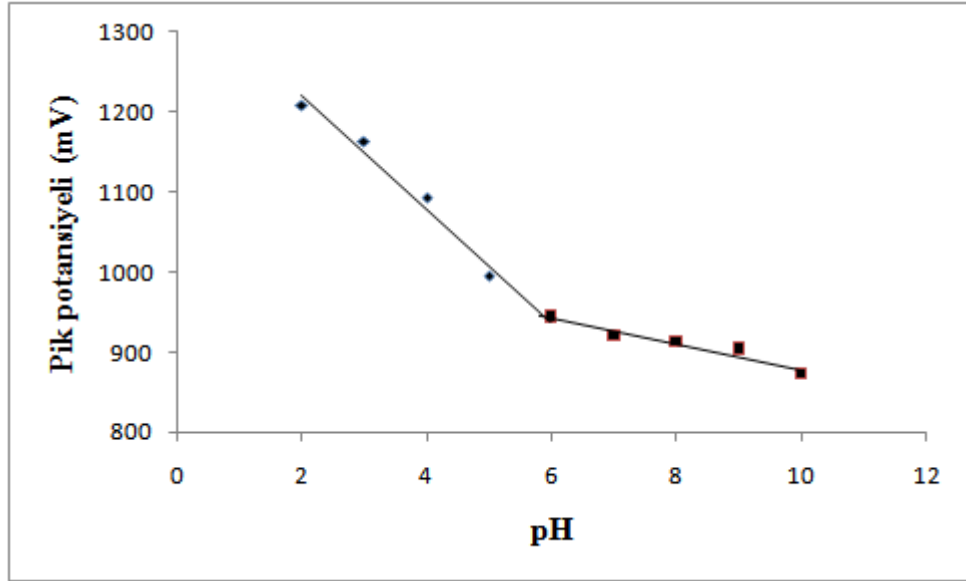
pH	Pik akımı (μA)
0,1 M H ₂ SO ₄	5,22
2,0	1,47
3,0	1,76
4,0	2,50
5,0	3,33
6,0	4,25
7,0	3,50
8,0	3,00
9,0	2,00
10,0	1,00

Çizelge 4.1'den de görüldüğü gibi en yüksek yükseltgenme pik akımı 0,1 M H₂SO₄ çözeltisinde elde edilmiştir. Bu nedenle cyromazin tayinine yönelik çalışmaların tümü için 0,1 M H₂SO₄ çözeltisi kullanılmıştır.



Şekil 4.3. B-R tampon çözeltilerinde cyromazin yükseltgenme pik akımının pH ile değişimi.

B-R tampon çözeltilerinde cyromazin yükseltgenme pik akımı pH arttıkça artmış ve pH 6,0 B-R tampon çözeltisinde en yüksek değere ulaşmıştır. Daha yüksek pH'larda ise pik akımı azalmaya başlamıştır.

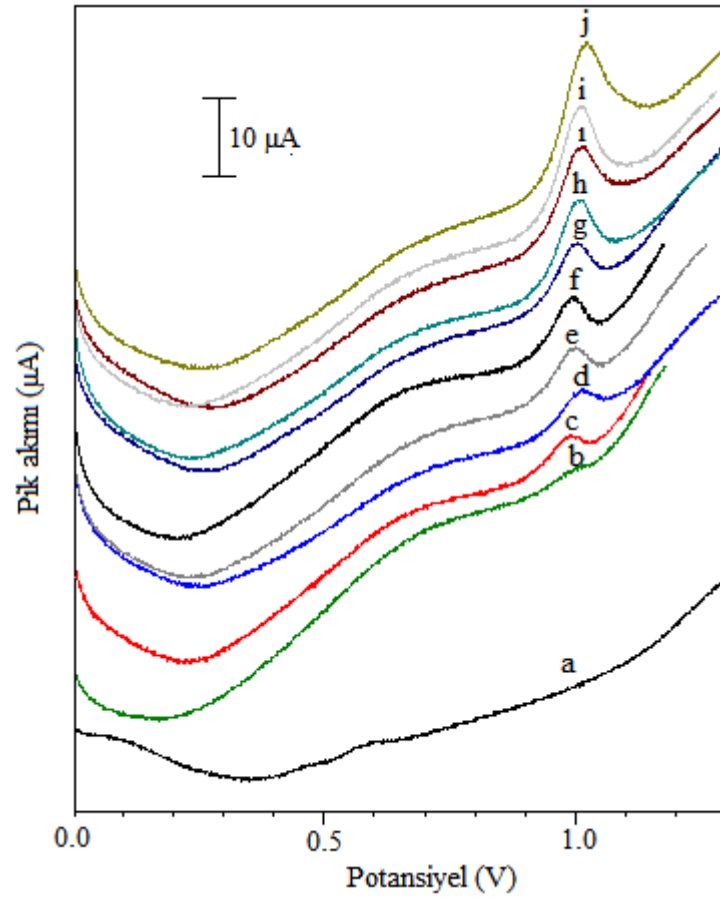


Şekil 4.4. B-R tampon çözeltilerinde cyromazin yükseltgenme pik potansiyelinin pH ile değişimi.

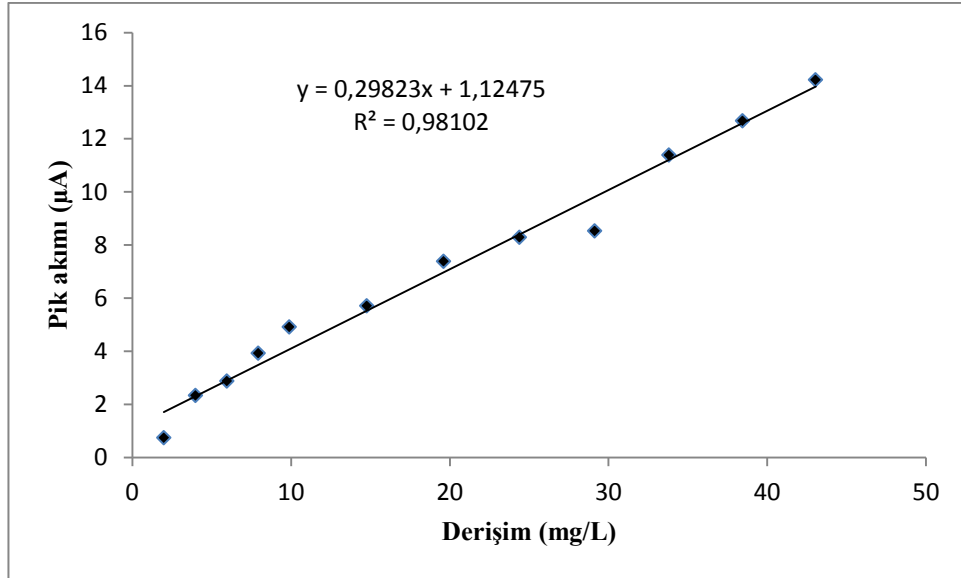
Camsı karbon elektrot kullanılarak gerçekleştirilen kare dalga çalışmalarında cyromazin için ölçülen yükseltgenme pik potansiyellerinin pH ile değişimi Şekil 4.4'de verilmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi pH arttıkça cyromazinin yükseltgenme pik potansiyelleri negatif değerlere kaymıştır; bu durum pH arttıkça yükseltgenmenin zorlaştığını ve cyromazinin yükseltgenmesinde hidrojen iyonlarının da yer aldığını göstermektedir. pH'ya karşı pik potansiyelleri grafiğe geçirildiğinde denklemleri aşağıda verilen iki farklı eğime sahip iki doğrusal kısım ve yaklaşık pH 5,5 civarında bir kırılma gözlenmektedir. Cyromazin için pKa değeri 5,22'dir ve gözlenen bu kırılma cyromazinin pKa±1 aralığına denk gelmektedir.

$$E_p(\text{mV}) = -71,2 \text{ pH} + 1364,2 \quad (\text{pH } 2,0 - 5,0) \quad (r = 0,974)$$

$$E_p(\text{mV}) = -16,0 \text{ pH} + 1038,4 \quad (\text{pH } 6,0 - 8,0) \quad (r = 0,935)$$



Şekil 4.5. Cyromazin pestisiti için farklı derişimlerde 0,1 M H₂SO₄ çözeltilisinde elde edilen kare dalga voltamogramları (a:0,1 M H₂SO₄, b: 1,99 mg/L, c: 3,98 mg/L, d: 5,96 mg/L, e: 7,94 mg/L, f:14,78 mg/L, g: 24,39 mg/L, h: 29,13 mg/L, ı: 33,82 mg/L, i:38,46 mg/L, j: 43,06 mg/L).



Şekil 4.6. Cyromazin pestisitinin camısı karbon elektrot ile elde edilen kalibrasyon denklemleri ve grafiğı.

Cyromazinin elektrokimyasal tayini için belirlenen deneysel şartlarda ve 0,1 M H₂SO₄ çözeltilinde cyromazin standart çözeltileri kullanılarak kalibrasyon grafiğı ve denklemleri oluşturulmuştur. Farklı cyromazin derişimleri için elde edilen kare dalga voltamogramları Şekil 4.5'te görölmektedir. Pestisit derişimine karşı pik akımı grafiğı geçirildiğinde elde edilen doğru denklemleri aşağıda verilmektedir.

$$I_p(\mu A) = 0,298 C (\mu A/mg L^{-1}) + 1,125 (r= 0,990)$$

4.2. Cyromazinin Giderimi Üzerine pH ve Temas Süresinin Etkisi

Sulu bir çözeltide bulunan pestisit ve fungal biyokütlenin kimyası ve yüzey yapısı çözelti pH'ından etkilenir. Çözeltinin pH'ı biyosorbentin yüzey yükünü ve ona bağlanacak olan yüklü pestisit grubunun biyosorpsiyonunu etkiler. Bu amaçla tez çalışması kapsamında ilk olarak cyromazinin sulu çözeltiden *Aspergillus versicolor* ve *Rhizopus arrhizus* ölü fungal biyokütlesi ve bir liken türü olan *Xanthoria parietina* kullanılarak uzaklaştırılması üzerine yapılan çalışmalarda pH'nın etkisi; pH 2, 4, 6, 8 ve 10 olacak şekilde 5 farklı pH'da incelenmiştir.

Sorpsiyon dinamiklerinde temas süresi oldukça önemlidir ve sulu çözeltiden metallerin, inorganik ve organik bileşiklerin uzaklaştırılmasında incelenmesi gereken diğer önemli parametrelerden biridir. Cyromazinin giderimi üzerine temas süresinin etkisini belirlemek için; 60, 120, 240, 360, 480 ve 1440. dakikalarda numuneler alınarak cyromazin ölçümleri yapılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda her üç biyosorbent içinde

C_e (mg/L), C_{ads} (mg/L), q_e (mg/g) ve % giderim (% G) değerleri aşağıda verilen formüllere göre hesaplanarak elde edilen değerler Çizelge 4.2, 4.3 ve 4.4'de verilmiştir.

$$\% \text{ Giderim} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (4.1)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (4.2)$$

% Giderim ve q_e değerlerinin hesaplanması için yukarıda verilen formüllerde;

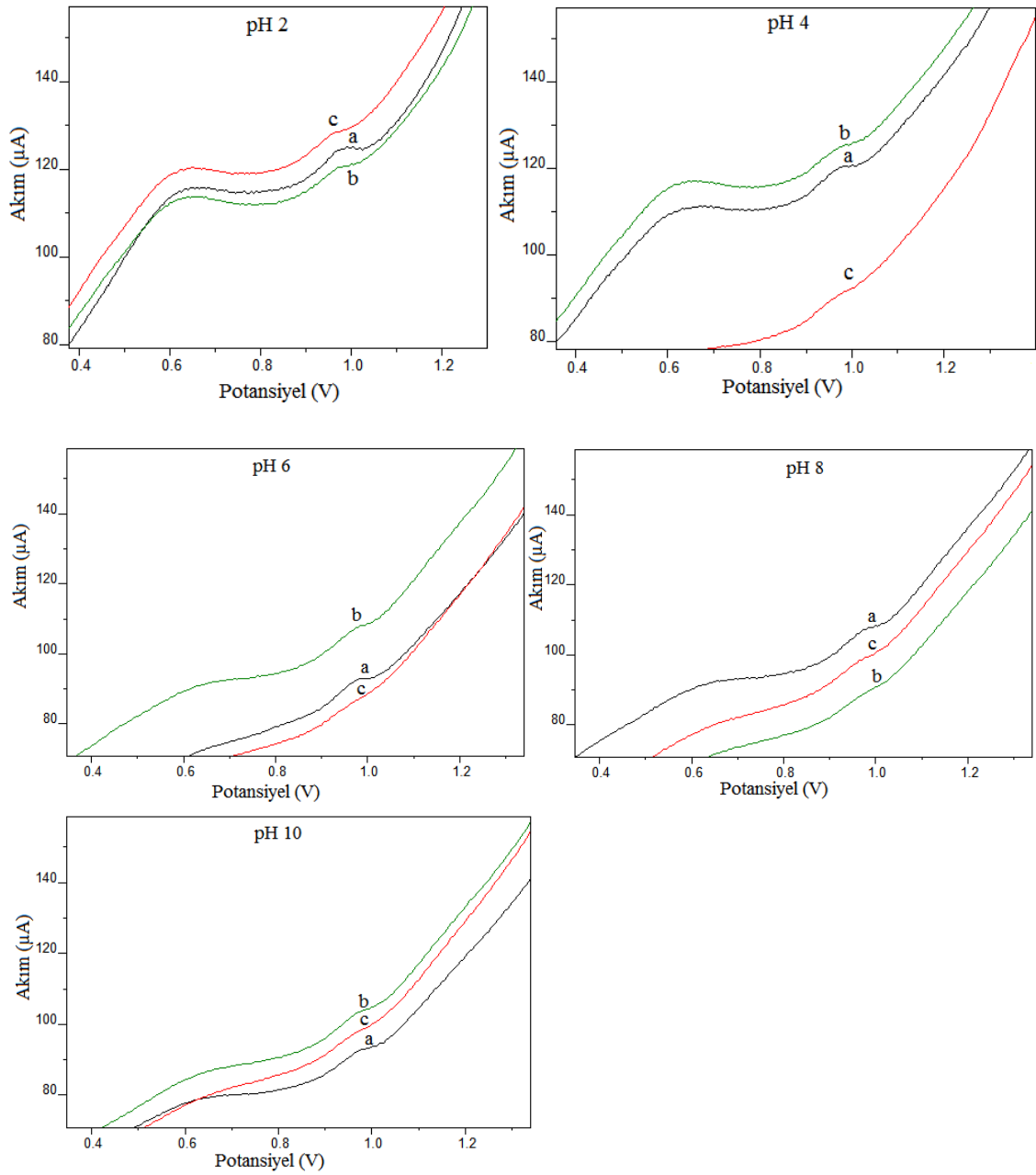
C_0 : Başlangıç cyromazin derişimini (mg/L, ppm)

C_e : Biyosorpsiyon işleminden sonra çözeltide kalan cyromazin derişimini (mg/L, ppm)

q_e : Adsorbentin birim kütlesi başına adsorplanan cyromazin miktarını (mg/g)

m : Adsorbentin miktarını (g), V : Çözelti hacmini (L) göstermektedir.

Şekil 4.7'de *Rhizopus arrhizus* kullanılarak farklı pH'larda gerçekleştirilen cyromazin giderim deneylerine ait kare dalga voltamogramları verilmiştir.



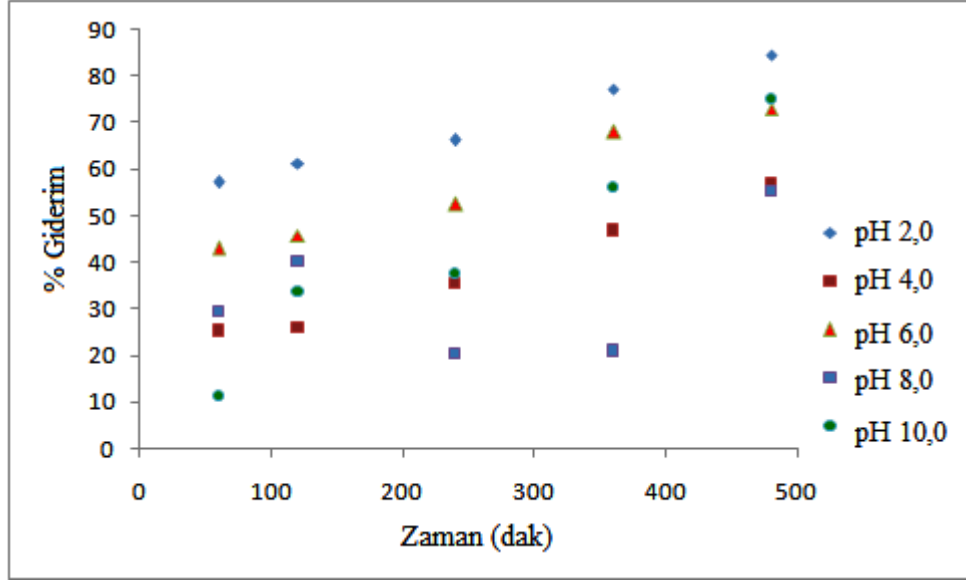
Şekil 4.7. *Rhizopus arrhizus* kullanılarak farklı pH'larda gerçekleştirilen cyromazin giderim deneylerine ait kare dalga voltamogramları a) C_0 (5 mg/L) Başlangıç pestisit derişimine b) 120 dakika sonra çözeltide kalan cyromazine derişimine c) 240 dakika sonra çözeltide kalan cyromazine derişimine ait kare dalga voltamogramları.

Tüm pH'larda verilen voltamogramlar incelendiğinde başlangıç derişimine ait pik akımı ve voltamogramı (a) ile 240 dakikalık biyosorpsiyon sürecinden sonra çözeltide kalan cyromazin için elde edilen pik akımı ve voltamogramı (c) kıyaslandığında pik akımında önemli bir azalma görülmektedir. İncelenen tüm temas sürelerinde pik akımları ölçülmüş ve elde edilen değerler başlangıç cyromazin

derişimine ait pik akımı ile kıyaslanarak yüzde giderim ve q_e değerleri hesaplanmıştır. Farklı pH'larda cyromazinin *Rhizopus arrhizus* yüzeyine biyosorpsiyonunda C_e , C_{ads} , q_e ve % giderim değerlerinin zamanla değişimi Çizelge 4.2'de verilmektedir.

Çizelge 4.2. Farklı pH'larda cyromazinin *Rhizopus arrhizus* yüzeyine biyosorpsiyonunda C_e , C_{ads} , q_e ve % giderim değerlerinin zamanla değişimi (C_0 : 5 mg/L, t: 20 °C, m: 0,1 g, V: 0,1 L).

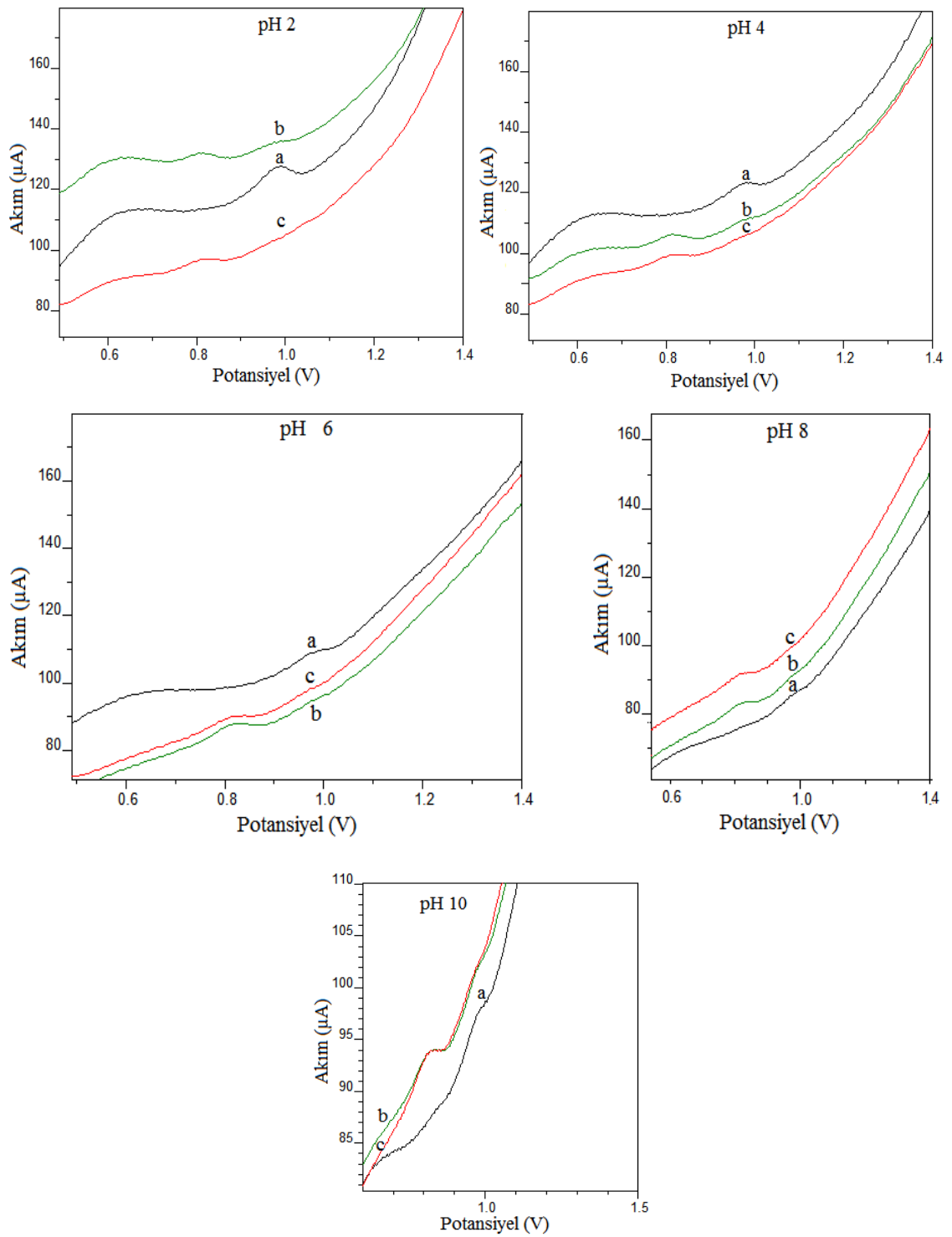
Zaman t (dak)	pH 2				pH 4			
	C_e (mg/L)	C_{ads} (mg/L)	q_e (mg/g)	% G	C_e (mg/L)	C_{ads} (mg/L)	q_e (mg/g)	% G
60	2,14	2,86	2,86	57,20	3,74	1,26	1,26	25,20
120	1,93	3,07	3,07	61,40	3,70	1,30	1,30	26,00
240	1,69	3,31	3,31	66,20	3,23	1,77	1,77	35,40
360	1,14	3,86	3,86	77,20	2,66	2,34	2,34	46,80
480	0,77	4,23	4,23	84,60	2,15	2,85	2,85	57,00
pH 6					pH 8			
60	2,85	2,15	2,15	43,00	3,53	1,47	1,47	29,40
120	2,71	2,29	2,29	45,80	2,99	2,01	2,01	40,20
240	2,38	2,62	2,62	52,40	3,98	1,02	1,02	20,40
360	1,60	3,40	3,40	68,00	3,95	1,05	1,05	21,00
480	1,35	3,65	3,65	73,00	2,24	2,76	2,76	55,20
pH 10								
60	4,44	0,56	0,56	11,20				
120	3,32	1,68	1,68	33,60				
240	3,12	1,88	1,88	37,60				
360	2,20	2,80	2,80	56,00				
480	1,25	3,75	3,75	75,00				



Şekil 4.8. *Rhizopus arrhizus* ile cyromazinin % giderimine pH'nın etkisi (C_0 : 5 mg/L, t: 20 °C, m: 0,1 g, V: 0,1 L).

Çizelge 4.2 ve Şekil 4.8'den de görüldüğü gibi yapılan pH çalışması sonucunda elde edilen deneysel veriler incelendiğinde *Rhizopus arrhizus* ile cyromazin pestisitinin uzaklaştırılması için en yüksek giderimin 480 dakika sonunda pH 2'de (% 84,60) en düşük giderimin ise pH 8'de (% 55,20) gerçekleştiği görülmektedir. Gerçekleştirilen bu çalışma *Rhizopus arrhizus* ile cyromazinin sulu çözeltiden gideriminin artan pH değeri ile birlikte azaldığını göstermektedir.

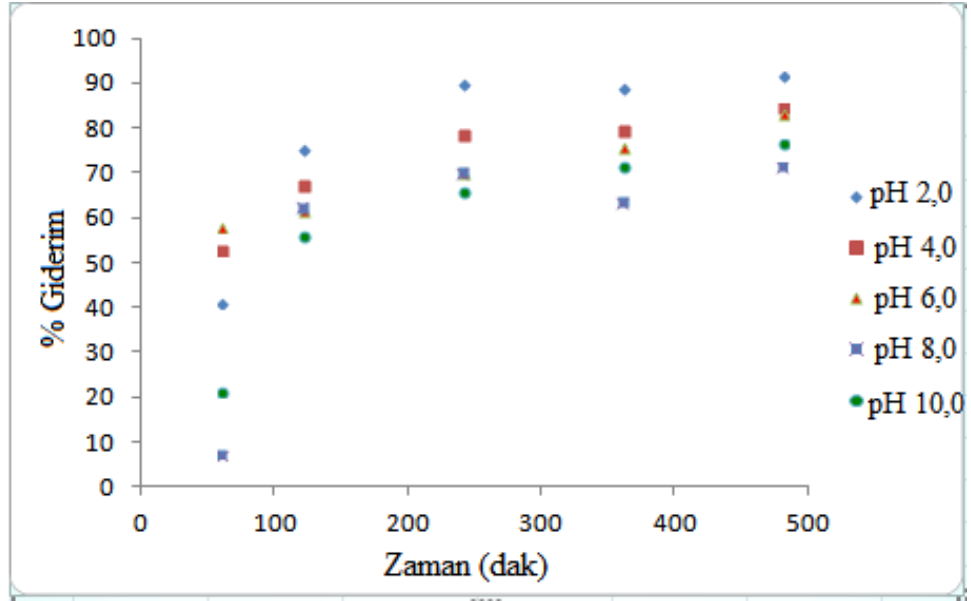
Biyosorbent olarak *Aspergillus versicolor* fungusunun kullanıldığı çalışmalarda Çizelge 4.3'den de görüldüğü gibi tüm pH'larda temas süresinin artması ile birlikte % giderim değerleri de artmıştır. Yapılan deneysel çalışma sonucunda *Aspergillus versicolor* fungusunun kullanıldığı biyosorpsiyon çalışmaları için dengeye varma süresi 480 dakika olarak belirlenmiştir. 480 dakikadan sonraki zaman dilimlerinde ise % giderim değerlerinin çok fazla değişmediği görülmüştür. *Aspergillus versicolor* kullanılarak farklı pH'larda gerçekleştirilen cyromazin giderim deneylerine ait kare dalga voltamogramları Şekil 4.9'da verilmiştir.



Şekil 4.9. *Aspergillus versicolor* kullanılarak farklı pH'larda gerçekleştirilen cyromazin giderim deneylerine ait kare dalga voltamogramları a) C_0 (5 mg/L) :Başlangıç pestisit derişimine b) 120 dakika sonra çözeltide kalan cyromazin derişimine c) 240 dakika sonra çözeltide kalan cyromazin derişimine ait kare dalga voltamogramları.

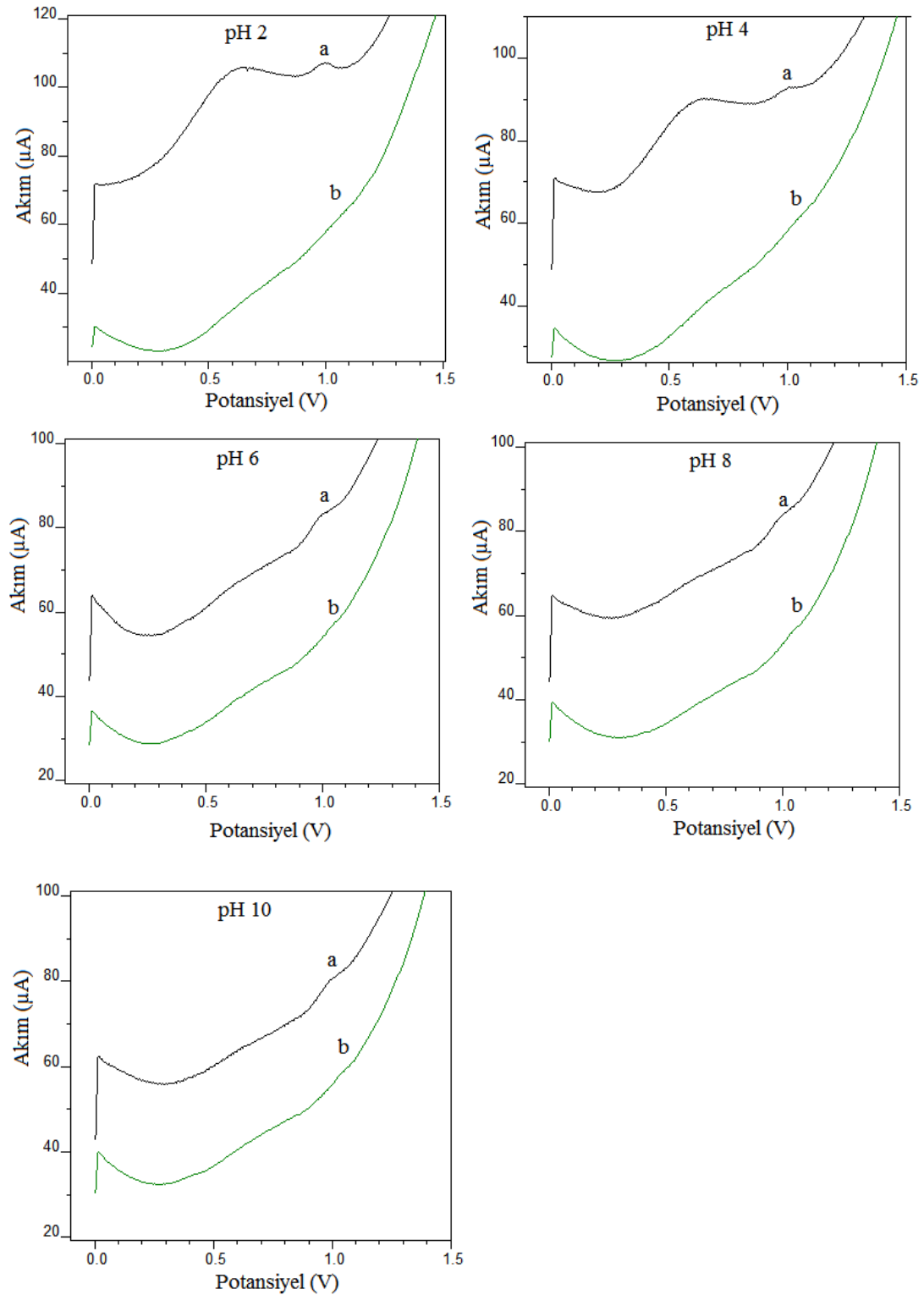
Çizelge 4.3. Farklı pH'larda cyromazinin *Aspergillus versicolor* yüzeyine biyosorpsiyonunda C_e , C_{ads} , q_e ve % giderim değerlerinin zamanla değişimi (C_0 : 5 mg/L, t: 20°C, m: 0,1 g, V: 0,1 L).

Zaman t (dak)	pH 2				pH 4			
	C_e (mg/L)	C_{ads} (mg/L)	q_e (mg/g)	% G	C_e (mg/L)	C_{ads} (mg/L)	q_e (mg/g)	% G
60	2,94	2,06	2,06	41,20	2,35	2,65	2,65	53,00
120	1,23	3,77	3,77	75,40	1,64	3,36	3,36	67,20
240	0,51	4,49	4,49	89,80	1,06	3,94	3,94	78,80
360	0,54	4,46	4,46	89,20	1,02	3,98	3,98	79,60
480	0,42	4,58	4,58	91,60	0,77	4,23	4,23	84,60
pH 6					pH 8			
60	2,10	2,90	2,90	58,00	4,64	0,36	0,36	7,20
120	1,92	3,08	3,08	61,60	1,88	3,12	3,12	62,40
240	1,50	3,50	3,50	70,00	1,50	3,50	3,50	70,00
360	1,22	3,78	3,78	75,60	1,81	3,19	3,19	63,80
480	0,85	4,15	4,15	83,00	1,43	3,57	3,57	71,40
pH 10								
60	3,94	1,06	1,06	21,20				
120	2,20	2,80	2,80	56,00				
240	1,71	3,29	3,29	65,80				
360	1,42	3,58	3,58	71,60				
480	1,18	3,82	3,82	76,40				



Şekil 4.10. *Aspergillus versicolor* ile cyromazinin % giderimine pH'nın etkisi (C_0 : 5 mg/L, t: 20 °C, m: 0,1 g, V: 0,1 L).

Çizelge 4.3 ve Şekil 4.10 incelendiğinde *Aspergillus versicolor* ölü fungal biyosorbenti ile cyromazinin sulu ortamdan giderimi üzerine çözelti pH'ının etkisi görülmektedir. Yapılan çalışmalar asidik pH'larda cyromazin gideriminin oldukça yüksek olduğunu ve pH arttıkça giderim değerlerinin azalmaya başladığını göstermektedir. Çözelti pH'ı 2'den 8'e değiştirildiğinde cyromazin için giderim değerleri %91,60'dan %71,40'a düşmüştür. En yüksek yüzde giderim değerine pH 2'de ulaşıldığı için cyromazinin *Aspergillus versicolor* ile yapılan çalışmaların devamında çözelti pH'ı 2 olarak seçilmiştir.

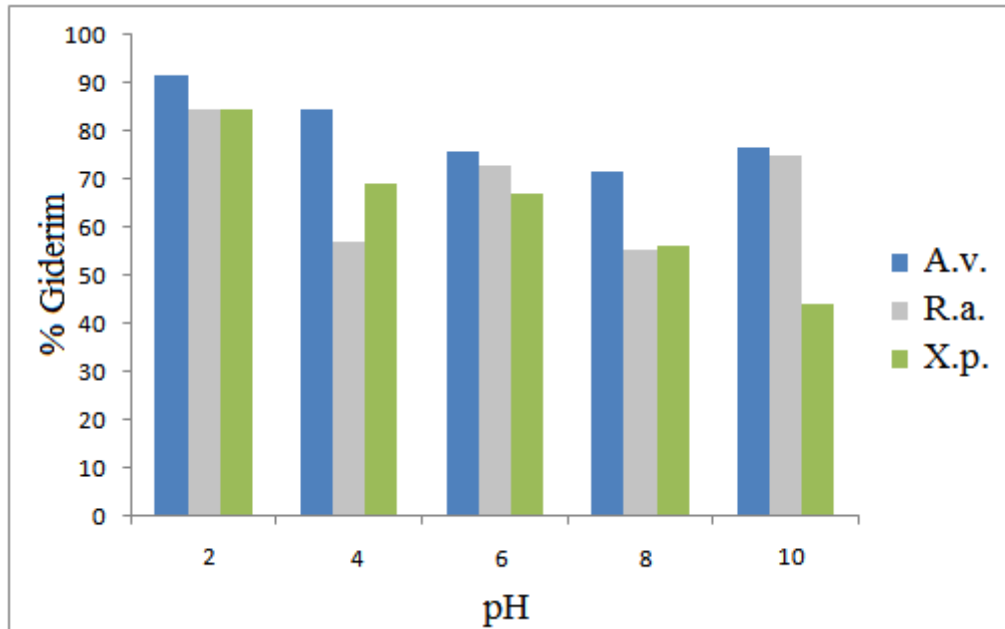


Şekil 4.11. *Xanthoria parietina* kullanılarak farklı pH'larda gerçekleştirilen cyromazin giderim deneylerine ait kare dalga voltamogramları a) C_0 (5 mg/L) :Başlangıç pestisit derişimine b) 480 dakika sonra çözeltide kalan cyromazin derişimine ait kare dalga voltamogramları.

Çizelge 4.4. Farklı pH'larda cyromazinin *Xanthoria parietina* yüzeyine biyosorpsiyonunda C_e , C_{ads} , q_e ve % giderim değerlerinin 480 dakika sonra değişimi (C_0 : 5 mg/L, t: 20 °C, m: 0,1 g, V: 0,1 L).

Zaman	pH 2				pH 4			
	C_e (mg/L)	C_{ads} (mg/L)	q_e (mg/g)	% G	C_e (mg/L)	C_{ads} (mg/L)	q_e (mg/g)	% G
480	0,77	4,23	4,23	84,60	1,54	3,46	3,46	69,20
	pH 6				pH 8			
480	1,66	3,34	3,34	66,80	2,20	2,80	2,80	56,00
	pH 10							
480	2,80	2,20	2,20	44,00				

Çözelti pH'ı biyosorpsiyon süreci boyunca hem sorbatın iyonlaşma derecesini hem de biyosorbentin yüzey yükünü etkilediği için biyosorpsiyondaki en önemli deneysel parametredir. Şekil 4.12'de deneysel çalışmalarda kullanılan biyosorbentler ile 5 mg/L cyromazinin sulu çözeltilerden gideriminin pH ile değişimi bir arada gösterilmektedir.



Şekil 4.12. Deneysel çalışmalarda kullanılan farklı biyosorbentler ile farklı pH'larda elde edilen % giderim değerleri (A.v: *Aspergillus versicolor*, R.a: *Rhizopus arrhizus* X.p: *Xanthoria parietina*).

Grafikten de görüldüğü gibi cyromazin için en yüksek giderim değerlerine tüm biyosorbentler için pH 2'de ulaşılmıştır. *Aspergillus versicolor*, *Rhizopus arrhizus* ve *Xanthoria parietina* için elde edilen % giderim değerleri oldukça yüksektir ve sırası ile %91,60; %84,60 ve %84,60 şeklindedir. Bu nedenle cyromazinin sulu çözeltiden giderimi için tez çalışması kapsamında yürütülen deneylerin tamamı pH 2'de gerçekleştirilmiştir. Literatür incelendiğinde triazin grubuna ait atrazin pestisitinin (2-kloro-4-(etil amino-6-izopropilamino)-1,3,5-triazin) giderimi için tarımsal bir atık olan *Vigna subterranean* (Bambara Fasulyesi) kabukları kullanılmış ve yaklaşık %77,0 giderim elde edilmiştir (Sebata, vd., 2013). Gupta ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada atık kauçuk lastiklerden elde edilen aktif karbon kullanılarak atrazin giderimi araştırılmış ve en uygun pH 2 olarak belirlenmiştir (Gupta, vd., 2011). Liu ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada ise atrazin giderimi için tarımsal atıklardan elde edilen biyokütleler kullanılmış ve atrazin için dengeye gelme süresi 196 saat olarak ölçülmüştür (Liu, vd., 2015).

Yapılan tez çalışmasında ise her üç biyosorbent için dengeye gelme süresi 480 dakika (8 saat) olarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar triazin grubu cyromazin pestisiti için elde edilen sonuçların literatür ile uyumlu olduğunu göstermektedir.

4.3 Cyromazinin Giderimi Üzerine Biyosorbent Miktarının Etkisi

Aspergillus versicolor, *Rhizopus arrhizus* ve *Xanthoria parietina* biyosorbentleri kullanılarak sulu ortamdan cyromazinin giderimi için pH etkisi ve dengeye gelme süresi pH 2 ve 480 dakika olarak belirlendikten sonra belirlenen deneysel şartlar altında biyosorbentlerin miktarı 0,50 g/L, 1,00 g/L ve 2,00 g/L olarak değiştirilerek cyromazinin giderimi üzerine etkisi incelenmiş ve sonuçlar Çizelge 4.5'te verilmiştir.

Çizelge 4.5. Cyromazin pestisitinin giderimi üzerine biyosorbent miktarının etkisi (C₀: 5 mg/L, t: 20 °C, m: 0,10 g, V: 0,10 L).

	Miktar		
	0,50 g/L	1,00 g/L	2,00 g/L
<i>Aspergillus versicolor</i>	% 72,28	% 91,60	% 93,18
<i>Rhizopus arrhizus</i>	% 76,50	% 84,60	% 88,42
<i>Xanthoria parietina</i>	% 66,42	% 84,60	% 85,32

Biyosorbent miktarı önemli bir deneysel parametredir. Genellikle biyosorbent miktarının artması ile birlikte biyosorbent yüzeyindeki sorpsiyon birimleride artacağı için giderim yüzdesi de artmaktadır (Yagub, vd., 2014). Çizelge 4.5 incelendiğinde *Aspergillus versicolor*, *Rhizopus arrhizus* ve *Xanthoria parietina* kullanılarak gerçekleştirilen deneylerde biyosorbent miktarı özellikle 0,50 g/L'den 1,00 g/L'ye çıkarıldığında 5 mg/L cyromazin için yüzde giderim değerleri önemli derecede artmıştır. Yüzde giderim değerindeki bu yükselme biyosorbent miktarındaki artış ile birlikte biyosorbent yüzeyindeki sorpsiyondan sorumlu bağlayıcı birimlerin sayısının artması ve bunların cyromazin tarafından kullanılabilir olması ile açıklanabilir.

4.4. Cyromazinin Giderimi Üzerine Başlangıç Derişiminin Etkisi

Adsorpsiyon ve biyosorpsiyon olayı çözültide bulunan adsorbatın başlangıç derişiminden önemli derecede etkilenir. Cyromazinin giderimi üzerine başlangıç derişiminin etkisini belirlemek amacıyla *Aspergillus versicolor*, *Rhizopus arrhizus* ve *Xanthoria parietina* kullanılarak 5, 20, 30 ve 40 mg/L'lik başlangıç cyromazin derişimleri çalışılmıştır. Cyromazinin başlangıç derişimine ait pik akımı kaydedildikten sonra 60, 120, 240, 360 ve 480'inci dakikalarda çözültide kalan cyromazine ait pik akımı ölçümleri alınarak C_e , C_{ads} , q_e ve % giderim değerleri hesaplanmış ve sonuçlar Çizelge 4.6, Çizelge 4.7 ve Çizelge 4.8'de verilmiştir.

Çizelge 4.6. Cyromazinin *Aspergillus versicolor* üzerine biyosorpsiyonunda farklı başlangıç derişimleri için C_e , C_{ads} , q_e ve % giderim değerlerinin zamanla değişimi (t: 20 °C, pH: 2, m: 0,1 g, V: 0,1 L).

Zaman t (dak)	5 mg/L				20 mg/L			
	C_e (mg/L)	C_{ads} (mg/L)	q_e (mg/g)	% G	C_e (mg/L)	C_{ads} (mg/L)	q_e (mg/g)	% G
60	2,94	2,06	2,06	41,20	10,93	9,07	9,07	45,35
120	1,23	3,77	3,77	75,40	7,14	12,86	12,86	64,30
240	0,51	4,49	4,49	89,80	6,97	13,03	13,03	65,15
360	0,54	4,46	4,46	89,20	3,74	16,26	16,26	81,30
480	0,42	4,58	4,58	91,60	3,74	16,26	16,26	81,30
	30 mg/L				40 mg/L			
60	15,57	14,43	14,43	48,10	35,00	5,00	5,00	12,50
120	12,98	17,02	17,02	56,73	28,75	11,25	11,25	28,12
240	12,67	17,33	17,33	57,77	24,08	15,92	15,92	39,80
360	9,24	20,76	20,76	69,20	20,00	20,00	20,00	50,00
480	5,29	24,71	24,71	82,37	15,00	25,00	25,00	62,50

Çizelge 4.7. Cyromazinin *Rhizopus arrhizus* üzerine biyosorpsiyonunda farklı başlangıç derişimleri için C_e , C_{ads} , q_e ve % giderim değerlerinin zamanla değişimi (t: 20 °C, pH: 2, m: 0,1 g, V: 0,1 L).

Zaman	5 mg/L				20 mg/L			
	C_e (mg/L)	C_{ads} (mg/L)	q_e (mg/g)	% G	C_e (mg/L)	C_{ads} (mg/L)	q_e (mg/g)	% G
60	2,14	2,86	2,86	57,20	9,99	10,01	10,01	50,05
120	1,93	3,07	3,07	61,40	9,80	10,2	10,2	51,00
240	1,69	3,31	3,31	66,20	9,64	10,36	10,36	51,80
360	1,14	3,86	3,86	77,20	6,84	13,16	13,16	65,80
480	0,77	4,23	4,23	84,60	3,42	16,58	16,58	82,90
30 mg/L				40 mg/L				
60	19,99	10,01	10,01	33,37	35,17	4,83	4,83	12,07
120	12,91	17,09	17,09	56,97	28,98	11,02	11,02	27,55
240	10,73	19,27	19,27	64,23	23,41	16,59	16,59	41,47
360	10,42	19,58	19,58	65,27	17,56	22,44	22,44	56,10
480	9,17	20,83	20,83	69,43	15,61	24,39	24,39	60,97

Çizelge 4.8. Cyromazinin *Xanthoria parietina* üzerine biyosorpsiyonunda farklı başlangıç derişimleri için C_e , C_{ads} , q_e ve % giderim değerlerinin zamanla değişimi (t: 20 °C, pH: 2, m: 0,1 g, V: 0,1 L).

Zaman	20 mg/L				30 mg/L			
	C_e (mg/L)	C_{ads} (mg/L)	q_e (mg/g)	% G	C_e (mg/L)	C_{ads} (mg/L)	q_e (mg/g)	% G
60	13,33	6,67	6,67	33,35	23,33	6,67	6,67	22,23
120	13,07	6,93	6,93	34,65	19,44	10,56	10,56	35,20
240	11,82	8,18	8,18	40,90	14,62	15,38	15,38	51,27
360	8,71	11,29	11,29	56,45	12,75	17,25	17,25	57,50
480	7,07	12,93	12,93	64,65	10,60	19,40	19,40	64,67
40 mg/L								
60	35,17	4,83	4,83	12,07				
120	31,72	8,28	8,28	20,70				
240	25,11	14,89	14,89	37,22				
360	20,48	19,52	19,52	48,80				
480	17,18	22,82	22,82	57,05				

Çizelge 4.6, 4.7 ve 4.8'den de görüldüğü gibi cyromazin derişiminin biyosorpsiyon üzerine önemli bir etkisi vardır. Üç biyosorbent ile elde edilen sonuçlar incelendiğinde *Aspergillus versicolor* biyosorbentinin sulu ortamdan cyromazin gideriminde oldukça etkin olduğu görülmektedir. 5, 20 ve 30 mg/L'lik cyromazin başlangıç derişimleri kullanıldığında 60 dakikalık biyosorpsiyon süreci sonunda %40'ın üzerinde giderim gözlenirken 480 dakikalık biyosorpsiyon süreci sonunda %91,60; %81,30 ve %82,37'lik giderim elde edilmiştir.

Rhizopus arrhizus ve *Xanthoria parietina* biyosorbentleri kullanılarak yapılan deneylerde cyromazinin başlangıç derişimi 5 mg/L'den 40 mg/L'e kadar değiştirildiğinde % giderim değerleri *Rhizopus arrhizus* için % 84,60'dan % 60,97'e, *Xanthoria parietina* için %84,60'dan %57,05'e düşmektedir. Yüzde giderim değerlerinin cyromazinin artan başlangıç derişimi ile birlikte azalması; biyosorbent yüzeyindeki sorpsiyon birimlerinin doyması ile açıklanabilir.

4.5. İzoterm İncelemeleri

Biyosorpsiyon süreci adsorplanacak çözünmüş türleri (adsorbat) içeren sıvı bir faz ve katı bir yüzeyden (adsorbent) oluşur. Farklı türdeki biyosorbentlerin kirlilik alım kapasitelerini kıyaslamak için adsorpsiyon olayı denge izoterm eğrileri ile ifade edilir.

Sorpsiyon kapasitesi prosesin maliyetinin tahmini için önemli parametrelerden biridir. Sorpsiyon etkinliği sabit bir sıcaklıkta deneysel olarak belirlenir ve elde edilen sonuçlar izoterm hesaplamalarında kullanılır. Adsorpsiyon verileri izoterm modelleri olarak adlandırılan deneysel eşitlikler ile tanımlanır. Biyosorbentler atık sularda bulunan kirleticileri hızlı ve etkili bir şekilde adsorpladıkları ve kirlilik derişimini ppm seviyesinden ppb seviyesine düşürebildiklerinden dolayı yüksek hacimli karmaşık atık suların arıtımında idealdir. Adsorpsiyon sürecini tanımlamak için farklı parametreleri içeren çok sayıda izoterm modeli vardır (Asgarzadeh, vd., 2016). Langmuir gaz moleküllerinin metal yüzeyine sorpsiyonunu tanımlamak için bir teori önermiştir. Tek tabakalı gerçek sorpsiyon süreçlerinin çoğu için Langmuir adsorpsiyon izoterminin uygulanmasının başarılı olduğu bulunmuştur. Langmuir eşitliği yapısal olarak sorbent yüzeyinin homojen olduğunu yani yüzeydeki tüm bağlayıcı birimlerin benzer ve eşit enerjili olduğu varsayımına dayanır.

Tez çalışması kapsamında cyromazin pestisitinin giderimi amacıyla *Rhizopus arrhizus*, *Aspergillus versicolor* ve *Xanthoria parietina* türleri biyosorbent olarak kullanılmış, her çalışma için Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri incelenmiştir. İzoterm araştırmaları için pH'ı 2 olan çözeltilerde 5, 20, 30 ve 40 mg/L cyromazin başlangıç derişimleri ile gerçekleştirilen sorpsiyon çalışmalarına ait sonuçlar kullanılmıştır. İlk olarak Langmuir izotermi incelenmiş ve bu amaçla $\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{1}{q_m} C_e$ eşitliği kullanılarak C_e değerlerine karşı C_e/q_e değerleri grafiğe geçirilmiştir. Daha sonra cyromazinin biyosorbentler ile biyosorpsiyonu için Freundlich izoterm modeli incelenmiştir. Bu amaçla $\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$ eşitliği kullanılmış ve $\ln C_e$ değerlerine karşı $\ln q_e$ değerleri grafiğe geçirilmiştir. Temkin izoterm modeli için ise $q_e = B \ln A_T + B \ln C_e$ eşitliği kullanılmış ve $\ln C_e$ 'ye karşı q_e grafiği çizilmiştir. Tüm bu izoterm çalışmalarından elde edilen sonuçlar Çizelge 4.9, Çizelge 4.10 ve Çizelge 4.11'de verilmiştir..

Çizelge 4.9. Cyromazinin *Aspergillus versicolor* ile biyosorpsiyonu için elde edilen izoterm sabitleri.

Langmuir İzoterm Eşitliği	R^2	K_L	q_m
$y = 0,03474x + 0,07161$	0,98202	0,48	28,78
Freundlich İzoterm Eşitliği	R^2	K_F	$1/n$
$y = 0,51121x + 2,06712$	0,92196	7,90	0,51
Temkin İzoterm Eşitliği	R^2	B	A_T
$y = 6,08130x + 10,30124$	0,90640	6,08	5,44

Çizelge 4.10. Cyromazinin *Rhizopus arrhizus* ile biyosorpsiyonu için elde edilen izoterm sabitleri.

Langmuir İzoterm Eşitliği	R^2	K_L	q_m
$y = 0,03253x + 0,13150$	0,98507	0,25	30,74
Freundlich İzoterm Eşitliği	R^2	K_F	$1/n$
$y = 0,57936x + 1,76103$	0,91411	5,82	0,58
Temkin İzoterm Eşitliği	R^2	B	A_T
$y = 6,58573x + 6,74066$	0,98225	6,58	2,78

Çizelge 4.11. Cyromazinin *Xanthoria parietina* ile biyosorpsiyonu için elde edilen izoterm sabitleri.

Langmuir İzoterm Eşitliği	R^2	K_L	q_m
$y= 0,03316x + 0,21174$	0,91563	0,16	30,15
Freundlich İzoterm Eşitliği	R^2	K_F	$1/n$
$y= 0,55049x + 1,57419$	0,99018	4,83	0,55
Temkin İzoterm Eşitliği	R^2	B	A_T
$y= 5,74047x + 4,94398$	0,92850	5,74	2,37

Cyromazinin *Aspergillus versicolor* ve *Rhizopus arrhizus* ile biyosorpsiyonunda izoterm çalışmalarından elde edilen sonuçlar; her iki biyosorbent için de Langmuir izotermi için elde edilen doğru denkleme ait korelasyon katsayısının Freundlich izotermi için elde edilen korelasyon katsayısından daha yüksek olduğunu ve cyromazin biyosorpsiyonunun Langmuir izotermi ile uyumlu olduğunu göstermektedir. Gupta ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada triazin grubu bir pestisit olan atrazinin giderimi için elde edilen verilerin Langmuir izotermine uyduğu belirtilmektedir (Gupta, vd., 2011). Ancak *Xanthoria parietina* ile yapılan çalışmalarda izoterm için elde edilen korelasyon katsayıları karşılaştırıldığında Freundlich izotermi için elde edilen korelasyon katsayısı ($R^2=0,99018$) Langmuir izotermine ait korelasyon katsayısına göre ($R^2=0,91563$) daha yüksektir ve *Xanthoria parietina* yüzeyinde cyromazinin biyosorpsiyonu Freundlich izotermine uymaktadır. Ayrıca Çizelge 4.10 incelendiğinde cyromazinin *Rhizopus arrhizus* ile biyosorpsiyonunda Temkin izotermine ait korelasyon katsayısının da ($R^2=0,98225$) oldukça yüksek ve 1,0'a yakın olması *Rhizopus arrhizus* ile biyosorpsiyon sonuçlarının Temkin izoterm modeli ile de uyumlu olduğunu göstermektedir. Temkin izoterm modeli dolaylı adsorbat-adsorbat etkileşimi etkisini dikkate alır ve tabakadaki tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısının bu etkileşimlerden dolayı yüzeyin kaplanması ile birlikte doğrusal bir şekilde azalacağını önerir. Biyosorpsiyonun Temkin izoterm modeli ile uyumlu olması; *Rhizopus arrhizus* ve cyromazin arasındaki etkileşimlerden dolayı tabakadaki tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısının yüzey kaplandıkça doğrusal olarak azaldığını göstermektedir. Langmuir izoterm modeli adsorbent yüzeyinde bulunan spesifik birimlerinin homojen olduğu ve adsorpsiyon sürecinin tek tabakalı olduğu varsayımına dayanır. Freundlich

izotermi ise sorbetin yüzeyinin heterojen olduğu ve çok tabakalı sorpsiyon sürecinin gerçekleştiğini varsayar.

Langmuir izoterm eşitliğinden elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasitesi q_m , adsorbentin veya biyosorbentin etkinliğini karşılaştırmak amacı ile yaygın bir şekilde kullanılır. *Aspergillus versicolor*, *Rhizopus arrhizus* ve *Xanthoria parietina* için hesaplanan q_m değerleri sırası ile 28,78; 30,74 ve 30,15'dir. Adsorpsiyon kapasitesi hakkında bilgi veren diğer önemli bir sabit ise Freundlich izoterm sabiti olan K_F 'dir. Her üç biyosorbent için elde edilen K_F değerleri sırası ile 7,90; 5,82 ve 4,83'dür. Langmuir izoterminden hesaplanan q_m değerleri birbirine çok yakın olmasına rağmen Freundlich izoterm sabiti olan K_F cyromazinin sulu ortamdan gideriminde *Aspergillus versicolor* fungusunun çok daha etkin bir biyosorbent olduğunu göstermektedir.

Freundlich izoterm eşitliğinden hesaplanan $1/n$ heterojenite faktörüdür ve 0-1 aralığında değerler alır. Elde edilen $1/n$ değerinin sıfıra yakın olması; adsorbentin sisteme uyduğunu, iyi ve verimli bir adsorbent olduğunu ve yüzeyin heterojenitesinin yüksek olduğunu göstermektedir. *Aspergillus versicolor*, *Rhizopus arrhizus* ve *Xanthoria parietina* için hesaplanan $1/n$ değerleri sırası ile 0,51; 0,58 ve 0,55'dir.

Adsorpsiyonun elverişliliğini açıklamak için R_L değerleri kullanılabilir. Langmuir izoterminden elde edilen K_L değeri ve aşağıdaki formül kullanılarak boyutsuz ayırma faktörü veya aynı zamanda denge parametresi olarak da adlandırılan R_L değeri hesaplanmıştır.

$$R_L = 1 / (1 + K_L C_0) \quad (4.3)$$

Hesaplamalar *Aspergillus versicolor*, *Rhizopus arrhizus* ve *Xanthoria parietina* biyosorbentleri için yapılmış 40 mg/L'lik başlangıç cyromazin derişimleri için sırası ile 0,049; 0,091; 0,135 ve 20 mg/L'lik başlangıç cyromazin derişimleri için sırası ile 0,094; 0,167 ve 0,238 olarak hesaplanmıştır. R_L değerlerinin 0 ile 1 arasında değişmesi elverişlilik durumunun sağlandığını ve cyromazinin giderimi için deneysel çalışmalarda kullanılan her üç biyosorbentin uygun bir biyosorbent olduğunu göstermektedir. Ayrıca cyromazinin başlangıç derişimi arttıkça hesaplanan R_L değerleri azalmaktadır.

4.6. Kinetik İncelemeler

Adsorpsiyon kinetikleri dengeye gelme süresini ve sürecin verimini kontrol etmesinden dolayı önemlidir. Ayrıca adsorbent yüzeyine adsorbatın alım hızını tanımlar. Kesikli kinetik modeller deneysel şartlar ve biyosorbentin özelliklerindeki

değişikliklerin biyosorpsiyon sistemini nasıl etkilediğini açıklanması bakımından önemlidir. Kinetik modellerin sonuçları biyosorbentın parçacık boyutundan, başlangıç kirlilik derişimden, biyosorbentın maksimum alım kapasitesinden ve kütle transfer katsayısından etkilenir. Bu nedenle, kinetik çalışmaları adsorbat alım hızı ve hız belirleyici basamak üzerine (dış kütle transferi, parçacık içi kütle transferi ve biyosorpsiyon gibi) ayrıntılı bilgiler verir. Bu nedenle; cyromazinin *Aspergillus versicolor*, *Rhizpous arrhizus* ve *Xanthoria parietina* ile biyosorpsiyonuna ait kinetikleri yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve partikül içi difüzyon modellerine göre incelenmiştir.

Cyromazinin biyosorbentler kullanılarak sulu ortamdan gideriminde 5, 20, 30 ve 40 mg/L'lik başlangıç cyromazin deneylerine ait veriler kullanılarak ve $\log(q_e - q_t) = -k_1/2,303t + \log q_e$ eşitliğinden yararlanılarak yalancı birinci dereceden $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$ eşitliğinden yararlanılarak yalancı ikinci dereceden ve $q_t = k_i t^{1/2} + C$ eşitliğinden yararlanılarak parçacık içi difüzyon modelleri incelenmiştir. Her üç biyosorbent için elde edilen sonuçlar Çizelge 4.12-4.20 aralığında verilmektedir.

Çizelge 4.12. Farklı derişimlerdeki cyromazinin *Aspergillus versicolor* üzerine biyosorpsiyonundan elde edilen yalancı birinci dereceden kinetikleri.

Cyromazin (mg/L)	Denklem	R ²	k ₁	Teorik q _e	Deneysel q _e
5	y = -0,00464x + 0,49039	0,80192	0,01068	3,09	4,58
20	y = -0,00168x + 0,86787	0,62754	3,87x10 ⁻³	7,38	16,26
30	y = -0,00123x + 1,08141	0,88256	2,83x10 ⁻³	12,06	24,71
40	y = -0,00193x + 1,40076	0,99159	4,44x10 ⁻³	25,16	25,00

Çizelge 4.13. Farklı derişimlerdeki cyromazinin *Aspergillus versicolor* üzerine biyosorpsiyonundan elde edilen yalancı ikinci dereceden kinetikleri.

Cyromazin (mg/L)	Denklem	R ²	k ₂	Teorik q _e	Deneysel q _e
5	y = 0,18782x + 12,65602	0,98560	2,79x10 ⁻³	5,32	4,58
20	y = 0,05419x + 3,54903	0,98614	8,28x10 ⁻⁴	18,45	16,26
30	y = 0,03732x + 2,96038	0,95383	4,71x10 ⁻⁴	26,79	24,71
40	y = 0,02057x + 9,80522	0,91789	4,32x10 ⁻⁵	48,61	25,00

Çizelge 4.14. Farklı derişimlerdeki cyromazinin *Aspergillus versicolor* üzerine biyosorpsiyonundan elde edilen parçacık içi difüzyon modeli.

Cyromazin (mg/L)	Denklem	R ²	k _i	C
5	y = 0,15886x + 1,48671	0,74076	0,16	1,49
20	y = 0,48609x + 6,19732	0,88382	0,49	6,20
30	y = 0,65381x + 9,03303	0,89813	0,65	9,03
40	y = 1,33399x - 4,59580	0,98856	1,33	-4,59

Aspergillus versicolor yüzeyine cyromazinin biyosorpsiyonu için kinetik çalışmalardan elde edilen veriler incelendiğinde özellikle 5, 20 ve 30 mg/L için yalancı birinci dereceden kinetik eşitliklerine ait korelasyon katsayısı değerlerinin yalancı ikinci dereceden kinetik eşitliklerine ait korelasyon katsayılarına göre oldukça düşüktür. Ayrıca yalancı birinci dereceden kinetik modeli yardımı ile hesaplanan teorik q_e değeri ile deneysel olarak elde edilen q_e değerleri birbirine uymamaktadır. Yalancı ikinci dereceden kinetik modelinde ise teorik ve deneysel q_e değerleri sırası ile 5 mg/L için 5,32 ve 4,58, 20 mg/L için 18,45 ve 16,26, 30 mg/L için 26,79 ve 24,71'dir. Yalancı ikinci dereceden kinetik modeline ait korelasyon katsayılarının yüksek olması ve teorik ile deneysel q_e değerlerinin birbirine çok yakın olması nedeni ile *Aspergillus versicolor* yüzeyine cyromazinin biyosorpsiyonu yalancı ikinci dereceden kinetik modeline

uymaktadır. Çizelge 4.13 incelendiğinde ikinci dereceden kinetik modeline ait hız sabitleri derişim arttıkça azalmaktadır.

Çizelge 4.15. Farklı derişimlerdeki cyromazinin *Rhizopus arrhizus* üzerine biyosorpsiyonundan elde edilen yalancı birinci dereceden kinetikleri.

Cyromazin (mg/L)	Denklem	R ²	k ₁	Teorik q _e	Deneysel q _e
5	y = - 0,00181x +0,28645	0,90332	4,17x10 ⁻³	1,93	4,23
20	y = - 0,00088x +0,90927	0,74614	2,03x10 ⁻³	8,11	16,58
30	y = - 0,00297x +1,05416	0,86204	6,84x10 ⁻³	11,33	20,83
40	y = - 0,00322x +1,52712	0,95304	7,41x10 ⁻³	33,66	24,39

Çizelge 4.16. Farklı derişimlerdeki cyromazinin *Rhizopus arrhizus* üzerine biyosorpsiyonundan elde edilen yalancı ikinci dereceden kinetikleri.

Cyromazin (mg/L)	Denklem	R ²	k ₂	Teorik q _e	Deneysel q _e
5	y = 0,21923x +12,61570	0,98302	3,81x10 ⁻³	4,56	4,23
20	y = 0,05567x + 5,41769	0,89976	5,72x10 ⁻⁴	17,96	16,58
30	y =0,04245x + 2,68260	0,99298	6,71x10 ⁻⁴	23,56	20,83
40	y = 0,01883x + 9,95469	0,90307	3,56x10 ⁻⁵	53,11	24,39

Çizelge 4.17. Farklı derişimlerdeki cyromazinin *Rhizopus arrhizus* üzerine biyosorpsiyonundan elde edilen parçacık içi difüzyon modeli.

Cyromazin (mg/L)	Denklem	R ²	k _i	C
5	y = 0,09616x + 2,02217	0,95353	0,10	2,02
20	y = 0,43057x + 5,59704	0,76448	0,43	5,59
30	y =0,66398x + 7,38629	0,78336	0,66	7,38
40	y = 1,39382x – 5,07421	0,98557	1,39	-5,07

Cyromazinin *Rhizopus arrhizus* yüzeyine ait kinetik hesaplama sonuçları incelendiğinde biyosorpsiyonun 5, 20 ve 30 mg/L için yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.18. Farklı derişimlerdeki cyromazinin *Xanthoria parietina* üzerine biyosorpsiyonundan elde edilen yalancı birinci dereceden kinetikleri.

Cyromazin (mg/L)	Denklem	R ²	k ₁	Teorik q _e	Deneysel q _e
20	y = - 0,00188x+0,98379	0,84255	4,33x10 ⁻³	9,63	12,93
30	y = - 0,00260x+1,25411	0,99739	5,99x10 ⁻³	17,95	19,40
40	y = - 0,00246x+1,43845	0,98329	5,66x10 ⁻³	27,44	22,82

Çizelge 4.19. Farklı derişimlerdeki cyromazinin *Xanthoria parietina* üzerine biyosorpsiyonundan elde edilen yalancı ikinci dereceden kinetikleri.

Cyromazin (mg/L)	Denklem	R ²	k ₂	Teorik q _e	Deneysel q _e
20	y = 0,06388x + 8,83462	0,91189	4,62x10 ⁻⁴	15,65	12,93
30	y = 0,03795x + 6,75254	0,99807	2,13x10 ⁻⁴	26,35	19,40
40	y = 0,01944x + 11,60194	0,98918	3,26x10 ⁻⁵	51,44	22,82

Çizelge 4.20. Farklı derişimlerdeki cyromazinin *Xanthoria parietina* üzerine biyosorpsiyonundan elde edilen parçacık içi difüzyon modeli.

Cyromazin (mg/L)	Denklem	R ²	k _i	C
20	y = 0,46033x + 2,28814	0,91111	0,46	2,29
30	y = 0,88889x + 0,50534	0,97955	0,89	0,50
40	y = 1,30292x - 5,49528	0,99787	1,30	-5,49

Xanthoria parietina yüzeyine pestisit biyosorpsiyon sonuçları incelendiğinde yalancı birinci dereceden ve ikinci dereceden kinetik modeller için elde edilen korelasyon katsayıları birbirine yakın olmasına rağmen birinci dereceden kinetik model için elde edilen deneysel q_e değerleri ile hesaplanan teorik q_e değerleri birbirleri ile daha uyumludur. Bu nedenlerden dolayı *Xanthoria parietina* yüzeyine cyromazin biyosorpsiyonu yalancı birinci dereceden kinetik modele uymaktadır.

4.7. Adsorpsiyon Termodinamik İncelenmesi

Adsorpsiyon sırasında meydana gelen Gibbs serbest enerjisi değişimi aşağıdaki eşitlikler yardımı ile hesaplanmıştır. Adsorpsiyon denge sabiti:

$$K_c = \frac{C_{ads}}{C_e} \quad (4.4)$$

Gibbs serbest enerjisi değişimi $\Delta G^\circ = -RT \ln K_c$ eşitliğinden hesaplanır. Cyromazinin *Aspergillus versicolor*, *Rhizopus arrhizus* ve *Xanthoria parietina* ile biyosorpsiyonunda, 20 mg/L'lik cyromazin derişimi için ΔG° hesaplanmış ve Çizelge 4.21'de verilmiştir.

Çizelge 4.21. *Aspergillus versicolor*, *Rhizopus arrhizus* ve *Xanthoria parietina* yüzeyine cyromazinin biyosorpsiyonunda hesaplanan ΔG° değeri.

Biyosorbent	ΔG° (j/mol)
<i>Aspergillus versicolor</i>	-3582
<i>Rhizopus arrhizus</i>	-3847
<i>Xanthoria parietina</i>	-1471

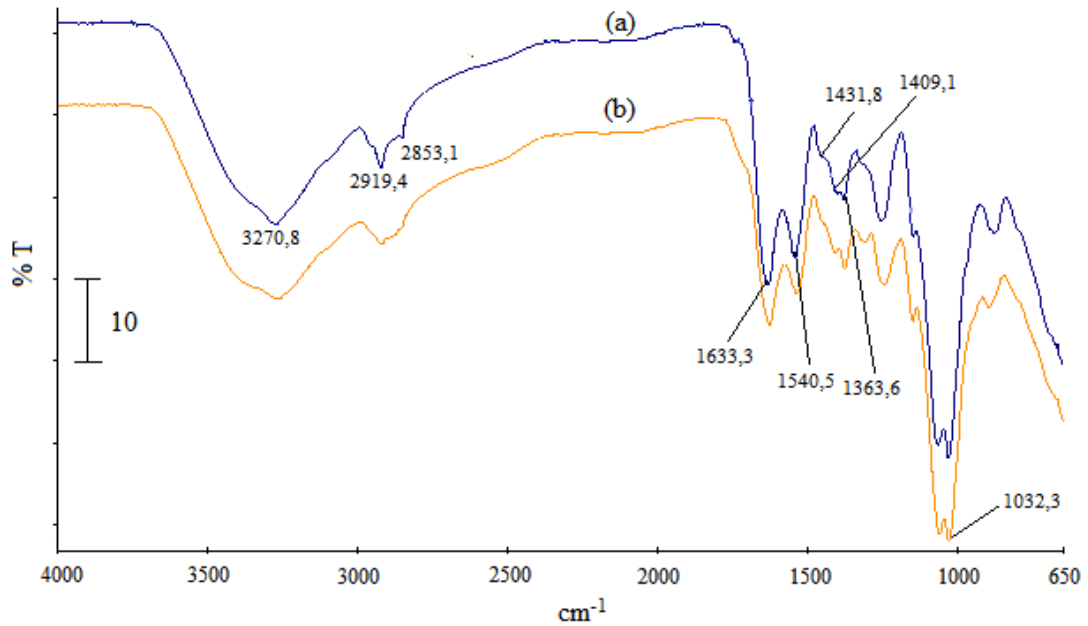
Tüm biyosorbentler için serbest enerji değişimi ΔG° değerinin negatif olarak çıkması biyosorpsiyon olayının kendiliğinden gerçekleştiğini gösterir.

4.8. FTIR Analizi Değerlendirilmesi

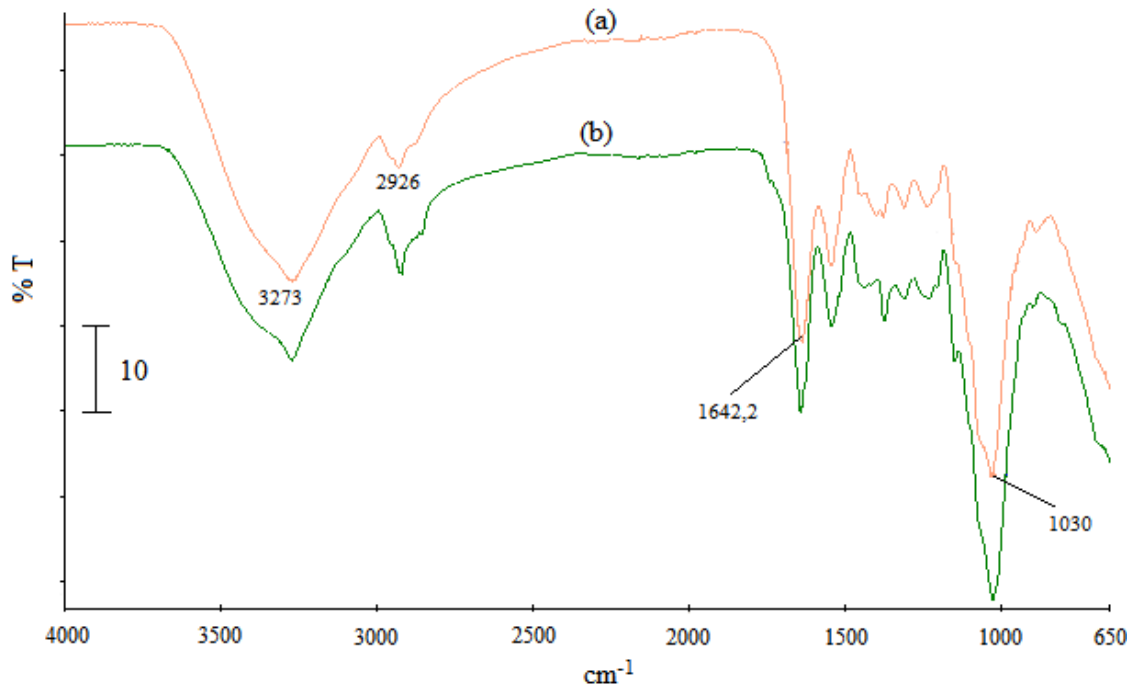
Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi hücre yüzeyinde bulunan fonksiyonel grupların tanımlanması ve böylece olası adsorpsiyon mekanizması hakkında bilgi elde edilmesini sağlar (Bagchi ve Ray, 2015).

Doğal ve pestisit bağlı *Rhizopus arrhizus* biyokütlelerine ait IR spektrumları Şekil 4.13'te verilmiştir. Biyosorpsiyondan önce *Rhizopus arrhizus* biyokütlesine ait IR

spektrumu (Şekil 4.13 (a)) biyokütle yüzeyindeki amino, karboksil, hidroksil ve fosfat gruplarını göstermektedir. 3270,8 cm^{-1} 'deki yayvan bant amin gruplarının varlığına işaret etmektedir. 2919,4 ve 2853,1 cm^{-1} alkil zincirlerinin varlığını gösteren karakteristik bantlardır. Yaklaşık 1633,3 cm^{-1} 'de görülen kuvvetli bant ise amid yapısında yer alan karboksil (C=O) grubunun titreşimine aittir. 1540,5 cm^{-1} bölgesinde görülen bant N-H ve C-N bağlarına ait gerilme titreşimleri iken 1363,6 cm^{-1} bölgesindeki bant ise daha kompleks amid bağlarına aittir. 1431,8-1409,1'deki bantlar biyokütle yüzeyinde bulunan karboksilat gruplarına (COO^-) işaret eder. 1032,3 cm^{-1} 'deki bant ise polisakkaritler için karakteristik bir bant olan C – O bağından kaynaklanır. Pestisit bağlı biyokütle için IR spektrumunu şekil 4.13 (b)'de verilmiştir. b spektrumunda görülen temel piklerin pozisyonundaki kaymalar ve bantların şiddetindeki değişimler biyokütle yüzeyine pestisit biyosorpsiyonunu göstermektedir (Salvi ve Chattopadhyay, 2016). Benzer sonuçlar *Aspergillus versicolor* içinde elde edilmiş ve IR spektrumları Şekil 4.14'te verilmiştir.



Şekil 4.13. Biyosorpsiyondan önce (a) ve sonra (b) *Rhizopus arrhizus*'a ait FTIR spektrumları.



Şekil 4.14. Biyosorpsiyondan önce (a) ve sonra (b) *Aspergillus versicolor*'a ait FTIR spektrumları.

KAYNAKLAR

- Ahmad, T., Rafatullah, M., Ghazali, A., Sulaiman, O., Hashim, R. and Ahmad, A., "Removal of Pesticides from Water and Wastewater by Different Adsorbents: A Review", *Journal of Environmental Science and Health, Part C*, 28: 231-217 (2010).
- Akar, T., Tunali, S. and Kiran, I., "Botrytis Cinerea as A New Fungal Biosorbent for Removal of Pb(II) from Aqueous Solutions", *Biochemical Engineering Journal*, 25: 227-235 (2005).
- Altaher, H., "Preliminary Study of the Effect of Using Biosorbents on the Pollution of the Treated Water", *Global Nest*, 16 (4): 707-718 (2014).
- Anastopoulos, I. and Kyzas, G.Z., "Composts as Biosorbents for Decontamination of Various Pollutants: a Review", *Springer International Publishing*, 226: 61 (2015).
- Asgarzadeh, S., Rostamian, R., Faez, E. and Maleki, A., "Biosorption of Pb(II), Cu(II), and Ni(II) ions onto novel lowcost *P. eldarica* leaves-based biosorbent: isotherm, kinetics, and operational parameters investigation", *Desalination and Water Treatment*, DOI: 10.1080/19443994.2015.1067831 (2016).
- Aungpradit, T., Sutthivaiyakit, P., Martens, D., Sutthivaiyakit, S. and Kettrup, A.A.F., "Photocatalytic degradation of triazophos in aqueous titanium dioxide suspension: Identification of intermediates and degradation pathways", *Journal of Hazardous Materials*, 146: 204-213 (2007).
- Bagchi, M. and Ray, L., "Adsorption behavior of reactive blue 4, a tri-azine dye on drycells of *Rhizopus oryzae* in a batch system", *Chemical Speciation & Bioavailability*, 27 (3): 112-120 (2015).
- Cara, I. G. and Jitareanu, G., "Application of Low-Cost Adsorbents for Pesticides Removal", *Bulletin USAMV series Agriculture*, 72 (1): 1843-5246 (2015).

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Chen, G., Fan, J., Liu, R., Zeng, G., Chen, A. and Zou, Z., "Removal of Cd(II), Cu(II) and Zn(II) from Aqueous Solutions by Live *Phanerochaete chrysosporium*", *Environmental Technology*, 33 (23): 2653-2659 (2012).
- Chen, S., Zhang, J., Zhang, C., Yue, Q., Li, Y. and Li, C., "Equilibrium and Kinetic Studies of Methyl Orange and Methyl Violet Adsorption on Activated Carbon Derived from *Phragmites australis*", *Desalination*, 252: 149-156 (2010).
- Ferro, R., Parvathaneni, A., Patel, S. and Cheriya, P., "Pesticides and Breast Cancer", *Advances in Breast Cancer Research*, 1: 30-35 (2012).
- Gadd, G.M., "Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment", *J Chem Technol Biotechnol*, 84: 13-28 (2009).
- Gupta, V.K., Gupta, B., Rastogi, A., Agarwal, S. and Nayak, A., "Pesticides removal from waste water by activated carbon prepared from waste rubber tire", *Water Research*, 45: 4047-4055 (2011).
- Khambhaty, Y., Mody, K., Basha, S. and Jha, B., "Hg(II) Removal from Aqueous Solution by Dead Fungal Biomass of Marine *Aspergillus niger*: Kinetic Studies", *Separation Science and Technology*, 43 (5): 1221-1238 (2008).
- Kumar, B., Kumari, S., Sanchez, E., Stael, C. and Cumbal, L., "Andean Sacha inchi (*Plukenetia volubilis* L.) shell biomass as new biosorbents for Pb²⁺ and Cu²⁺ ions", *Ecological Engineering*, 93: 152-158 (2016).
- Liu, N., Charrua, A. B., Weng, C. H., Yuan, X. and Ding, F., "Characterization of biochars derived from agriculture wastes and their adsorptive removal of atrazine from aqueous solution: A comparative study", *Bioresource Technology*, 198: 55-62 (2015).

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Mercan, H., İnam, R. and Aboul-Enein, H. Y., “Square Wave Adsorptive Stripping Voltammetric Determination of Cyromazine Insecticide with Multi-Walled Carbon Nanotube Paste Electrode”, *Analytical Letters*, 44 (8): 1392-1404 (2011).
- Nguyen, T.A.H., Ngo, H.H., Guo, W.S., Zhang, J., Liang, S., Yue, Q.Y., Li, Q. and Nguyen, T.V., “Applicability of agricultural waste and by-products for adsorptive removal of heavy metals from wastewater”, *Bioresource Technology*, 148: 574-585 (2013).
- Park, D., Yun, Y.S and Park, J.M., “The Past, Present and Future Trend of Biosorption”, *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 15: 86-102 (2010).
- Salam, A. J. and Das, N., “Biosorptive Removal of Lindane Using Pretreated Dried Yeast *Cintractia Sorghi* VITjzNO2 – Equilibrium and Kinetic Studies”, *International Journal of Pharmacy and pharmaceutical Sciences*, 5: 3 (2013).
- Salvi, N. A. and Chattopadhyay, S., “Biosorption of Azo dyes by spent *Rhizopus arrhizus* biomass”, *Applied Water Science*, DOI 10.1007/s13201-016-0417-0 (2016).
- Sebata, E., Moyo, M., Guyo, U., Ngano, N.P., Nyamunda, B.C., Chigondo, F., Chitsa, V. and Shumba, M., “Adsorptive Removal of Atrazine from Aqueous Solution Using Bambara Groundnut Hulls (*Vigna Subterranean*)”, *International Journal of Engineering Research & Technology*, 2: 2278-0181 (2013).
- Tan, K. B., Vakili, M., Horri, B. A., Poh, P. E., Abdullah, A. Z. and Salamatinia, B., “Adsorption of dyes by nanomaterials: Recent developments and adsorption mechanisms”, *Separation and Purification Technology*, 150: 229-242 (2015).
- Tran, V. S., Ngo, H.H., Guo, W., Zhang, J., Liang, S., Ton-That, C. and Zhang, X., “Typical low cost biosorbents for adsorptive removal of specific organic pollutants from water”, *Bioresource Technology*, 182: 353-363 (2015).
- Veglio, F. and Beolchini, F., “Removal of metals by biosorption: a review”, *Hydrometallurgy*, 44: 301-316 (1997).

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Wei, R., Wang, R., Zeng, Q., Chen, M. and Liu, T., “High-performance liquid chromatographic method for the determination of cyromazine and melamine residues in milk and pork”, *Journal of Chromatographic Science*, 47 (2009).
- Yagub, M.T., Sen, T.K. and Ang, M., “Removal of cationic dye methylene blue (MB) from aqueous solution by ground raw and base modified pine cone powder”, *Environment Earth Science*, 71: 1507-1519 (2014).
- Zaib, M., Athar, M.M., Saeed, A. and Farooq, U., “Electrochemical determination of inorganic mercury and arsenic-A review”, *Biosensors and Bioelectronics*, 74: 895-908 (2015).
- Yang, H., Zhou, S., Liu, H., Yan, W., Yang, L. and Yi, B., “Photocatalytic degradation of carbofuran in TiO₂ aqueous solution: Kinetics using design of experiments and mechanism by HPLC/MS/MS”, *Journal of Environmental Sciences*, 25 (8): 1680-1686 (2013).

ÖZGEÇMİŞ



Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Esra ÖZLÜ

Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul / 24.02.1990

Eğitim Durumu

Lisans Öğrenimi : Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi 2013 (F.E.F Kimya)

Bildiği Yabancı Diller : İngilizce

İş Deneyimi

Stajlar : - Gelişim Kozmetik

- İstanbul Üniversitesi Çapa Tıp Fakültesi

İletişim

Adres : Merkez / BİLECİK

Tel : 05393041005

E-Posta Adresi : esraozlu11@gmail.com

Akademik Çalışmaları

- Silah, H., Gül, Ü.D. and Dağdelen, E., “Development of a new electrochemical determination method for 2-4 D and fungal biosorption”, **International Conference on Advances in Natural and Applied Sciences**, Antalya/Turkey, 21-23 April 2016.
- Silah, H., Gül, Ü.D. and Dağdelen, E., “Investigation of removal of methyl orange from aqueous solutions using by *Rhizopus arrhizus*, active carbon and amberlyst”, **International Conference on Advances in Natural and Applied Sciences**, Antalya/Turkey, 21-23 April 2016.

- Silah, H., Gül, Ü.D., Dağdelen, E., Özakça, D., “Triazin grubu insektisitlerin biyosorbentler kullanılarak gideriminin incelenmesi”, **IV. Eser Analiz (Es-An) Kongresi**, Sakarya/Türkiye, 19-22 Mayıs 2016.