

Metil Viyole İçeren Sulu özeltilerden Renk Giderimi için *Thamnidium elegans*'ın
Biyosorpsiyon Karakteristiklerinin İncelenmesi

Abdullah KÜLCÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Temmuz 2012

Investigation of the Biosorption Characteristic of *Thamnidium elegans* for Decolorization of
Methyl Violet Containing Aqueous Solutions

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemistry

July 2012

Metil Viyole İçeren Sulu özeltilerden Renk Giderimi için *Thamnidium elegans*'ın
Biyosorpsiyon Karakteristiklerinin İncelenmesi

Abdullah KÜLCÜ

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliğı Uyarınca
Kimya Anabilim Dalı
Biyokimya Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman: Prof. Dr. Tamer AKAR

Temmuz 2012

ONAY

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Abdullah KÜLCÜ'nün YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “Metil Viyole İçeren Sulu Çözeltilerden Renk Giderimi için *Thamnidium elegans*'ın Biyosorpsiyon Karakteristiklerinin İncelenmesi” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Tamer AKAR

İkinci Danışman : –

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye : Prof. Dr. Tamer AKAR

Üye : Prof. Dr. Adnan ÖZCAN

Üye : Doç. Dr. Ebru BİRLİK ÖZKÜTÜK

Üye : Doç Dr. Ahmet ÇABUK

Üye : Yrd. Doç Dr. Temir Ali DEMİR

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Nimetullah BURNAK

Enstitü Müdürü

ÖZET

Bu çalışmada *Thamnidium elegans* fungal kültüründen hazırlanan biyokütle üzerine Metil Viyole (MV) boyarmaddesinin biyosorpsiyonu kesikli ve sürekli sistemde araştırılmıştır. Biyosorpsiyon üzerine başlangıç pH'sı, biyosorban miktarı, süre, akış hızı, başlangıç boyarmadde derişimi ve yabancı iyon etkisi parametreleri incelenmiştir. Biyosorbanın tekrar kullanım özelliği araştırılmış, ayrıca boyarmadde içeren ortamda ve atıksu koşullarında biyosorpsiyon performansı incelenmiştir. Biyosorpsiyonun yalancı–ikinci–dereceden kinetik ve Langmuir izoterm modellerine uygunluk gösterdiği belirlenmiştir. Düşük biyosorban miktarı ile kısa sürede yüksek biyosorpsiyon verimine ulaşılmıştır. Kesikli sistemde biyosorbanın maksimum biyosorpsiyon kapasitesi 579,11 mg g⁻¹ olarak belirlenmiştir. Biyosorpsiyon–desorpsiyon çalışmalarında *T. Elegans*'ın serbest formdaki bir biyosorban için iyi sayılabilecek bir tekrar kullanım performansına sahip olduğu gösterilmiştir. Olası biyosorban MV etkileşimleri zeta potansiyeli ölçümü ve FTIR analizi ile incelenmiştir. Çalışmadaki bulgular önerilen biyosorbanın, MV boyarmaddesinin sulu ortamdan giderilmesinde etkili bir alternatif olabileceğine işaret etmektedir.

Anahtar Kelimeler: Biyosorpsiyon, *Thamnidium elegans*, Metil Viyole, Kinetik, İzoterm, Atıksu.

SUMMARY

In this study biosorption of Methyl Violet (MV) dye onto biomass prepared from *Thamnidium elegans* fungal culture was investigated in batch and continuous systems. The effects of initial pH, biosorbent amount, time, flow rate, initial dye concentration and co-ion on the biosorption were investigated.

Reusability property of the biosorbent was examined in addition to its biosorption performance in dye containing wastewater conditions. Biosorption process was described by the pseudo-second order kinetic and Langmuir isotherm models. The high biosorption yield was recorded with lower amount of modified biosorbent in a short equilibrium time. Maximum biosorption capacity of biosorbent in batch mode was determined as 579,11 mg g⁻¹. Biosorption desorption studies indicated that *T. elegans* has a relatively good regeneration potential for a free form of biosorbent. The possible dye biosorbent interactions were investigated by zeta potential measurements and FTIR analysis. Findings indicated that the suggested biosorbent may be an effective alternative for the removal of MV dye from aqueous media.

Keywords: Biosorption, *Thamnidium elegans*, Methyl Violet, Kinetic, Isotherms, Wastewater.

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans öğrenimim boyunca ve tüm çalışmalarım sırasında bilgi ve tecrübesiyle çalışma ve araştırmalarımaya yön veren, bu süreçte her türlü yardımını, ilgi ve desteğini esirgemeyen Danışman Hocam Sayın Prof. Dr. Tamer AKAR'a,

Çalışmalarım boyunca her türlü bilgisini, yardımını, desteğini ve hoşgörüsünü esirgemeyen Hocam Sayın Doç. Dr. Sibel AKAR'a,

Çalışmada kullandığımız *T. elegans* fungal kültürünün teminini sağlayan Anadolu Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Öğretim Üyesi Sayın Prof. Dr. Fatih DEMİRCİ'ye,

Öğrenim hayatımın başlangıcından bu yana maddi ve manevi yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen, hiçbir fedakârlıktan kaçınmayarak benim bu günlere gelmemi sağlayan, sonsuz hoşgörü ve özveriyle her zaman beni destekleyen AİLEM'e

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Abdullah KÜLCÜ

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
2. BOYARMADELER	3
2.1. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması	4
2.1.1. Boyarmaddelerin boyama özelliklerine göre sınıflandırılması	4
2.1.2. Boyarmaddelerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması	7
2.2. Boyarmaddelerin Çevreye Olan Etkileri	9
2.3. Boyarmaddelerin Toksik Etkileri	10
2.4. Tekstil Atıksuları Karakterizasyonu	11
3. ATIKSU ARITIM YÖNTEMLERİ	12
3.1. Fiziksel Arıtım Yöntemleri	12
3.2. Kimyasal Arıtım Yöntemleri	14
3.3. Biyolojik Arıtım Yöntemleri	15

İÇİNDEKİLER (devamı)

Sayfa

3.4. İleri Arıtım Yöntemleri	18
4. BİYOSORPSİYON	21
4.1. Biyosorpsiyonda Kullanılan Biyosorbanlar	22
4.2. Fungal Biyosorpsiyon	29
4.2.1. <i>Thamnidium elegans</i> fungal kültürü	30
4.3. Biyosorpsiyonu Etkileyen Faktörler	31
4.4. Biyosorpsiyon Kinetiği	32
4.4.1. Lagergren yalancı–birinci–dereceden kinetik modeli	33
4.4.2. Yalancı–ikinci–dereceden kinetik model	34
4.4.3. Tanecik içi difüzyon modeli	35
4.5. Biyosorpsiyon İzotermi	35
4.5.1. Langmuir izoterm modeli	36
4.5.2. Freundlich izoterm modeli	36
4.5.3. Dubinin–Radushkevich (D–R) izoterm modeli	37
4.6. Biyosorpsiyon Termodinamiği	39
4.7. Biyosorpsiyonun Ticari Uygulamaları	39
4.8. Biyosorpsiyonun Geleceğine Bakış	41
5. MATERYAL VE YÖNTEM.....	44
5.1. Biyosorbanın Hazırlanması	44
5.2. Reaktiflerin ve Çözeltilerin Hazırlanması	45

İÇİNDEKİLER (devamı)

	<u>Sayfa</u>
5.3. Kesikli Sistemde Biyosorpsiyon Çalışmaları	46
5.4. Sürekli Sistemde Biyosorpsiyon Çalışmaları	47
5.5. Biyosorpsiyonun Kinetik Modelleri ile Değerlendirilmesi	48
5.6. Biyosorpsiyonun İzoterm Modelleri ile Değerlendirilmesi	49
5.7. Atıksu Ortamında Biyosorpsiyon Çalışmaları	49
5.8. FTIR Spektrum Analizi.....	49
6. DENEYSEL BULGULAR ve TARTIŞMA	50
6.1. Başlangıç pH Değerinin Biyosorpsiyon Üzerine Etkisi	50
6.2. Biyosorban Miktarının Biyosorpsiyon Üzerine Etkisi	51
6.3. Sıcaklık ve Karıştırma Süresinin Biyosorpsiyon Üzerine Etkisi	53
6.4. Biyosorpsiyonun Kinetik Değerlendirilmesi	55
6.5. Sürekli Sistemde Biyosorpsiyon	57
6.6. Biyosorpsiyon İzotermi.....	59
6.7. Boyarmadde Gideriminde Yabancı İyon Etkisi	63
6.7.1. Biyosorpsiyona tuz derişiminin etkisi	63
6.7.2. Biyosorpsiyona ağır metal etkisi	64
6.8. Atıksu Ortamında Biyosorpsiyon	65
6.9. Desorpsiyon ve Tekrar Kullanılabilirlik	65
6.10. Kırılma Eğrisi.....	67
6.11. FTIR Analizi	68
7. SONUÇ	71

İÇİNDEKİLER (devamı)

Sayfa

KAYNAKLAR DİZİNİ 72

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Azo kromofor grup	7
4.1. Biyomateryallerin biyosorbana dönüştürülmesi	23
4.2. Biyosorpsiyon–desorpsiyon ve elektroliz ile ağır metallerin endüstriyel atıksulardan arıtılması teknolojisinin genel proses şeması	41
5.1. MV boyarmaddesinin özellikleri	46
6.1. <i>T. elegans</i> ile MV biyosorpsiyonuna başlangıç pH'sının etkisi.	50
6.2. <i>T. elegans</i> biyosorbanı ile MV biyosorpsiyonuna biyosorban miktarı etkisi	52
6.3. <i>T. elegans</i> ile farklı sıcaklıklarda MV biyosorpsiyonu	53
6.4. <i>T. elegans</i> biyosorbanı ile MV biyosorpsiyonuna sürenin etkisi	54
6.5. <i>T. elegans</i> biyosorbanı ile MV boyarmaddesinin biyosorpsiyonu için Lagergren yalancı–birinci–dereceden kinetik grafiği	55
6.6. <i>T. elegans</i> biyosorbanı ile MV boyarmaddesinin biyosorpsiyonu için yalancı–ikinci–dereceden kinetik grafiği	56
6.7. <i>T. elegans</i> biyosorbanı ile MV boyarmaddesinin biyosorpsiyonu için tanecik içi difüzyon grafiği	56
6.8. <i>T. elegans</i> biyosorbanı ile MV boyarmaddesinin biyosorpsiyonu için kesikli ve sürekli sistemlerde genel izoterm grafiği	59
6.9. Kesikli sistemde <i>T. elegans</i> biyosorbanı ile MV boyarmaddesinin biyosorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği	61
6.10. Sürekli sistemde <i>T. elegans</i> biyosorbanı ile MV boyarmaddesinin biyosorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği	62
6.11. <i>T. elegans</i> biyosorbanının MV biyosorpsiyon performansına NaCl derişiminin etkisi	64
6.12. Kesikli sistemde <i>T. elegans</i> biyosorbanı ile MV boyarmaddesinin biyosorpsiyon–desorpsiyon grafiği	66

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
6.13. Sürekli sistemde <i>T. elegans</i> biyosorbanı ile MV boyarmaddesinin biyosorpsiyon–desorpsiyon grafiği	66
6.14. <i>T. elegans</i> biyosorbanı ile MV boyarmaddesinin biyosorpsiyonuna ait kırılma eğrisi	68
6.15. <i>T. elegans</i> biyosorbanının biyosorpsiyondan (a) önceki ve (b) sonraki FTIR spektrumları	69

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
4.1. Literatürde biyosorpsiyon çalışmalarında kullanılan biyosorbanlara bazı örnekler.....	24
5.1. <i>T. elegans</i> fungal kültürünün sıvı besiyeri bileşenleri	45
6.1. <i>T. elegans</i> biyosorbanı ile MV boyarmaddesinin biyosorpsiyonuna ait kinetik parametreler	57
6.2. Sürekli akış sisteminde <i>T. elegans</i> ile MV boyarmaddesi biyosorpsiyonuna akış hızı ve biyosorban miktarının etkisi	58
6.3. Kesikli ve sürekli sistemde MV boyarmaddesinin biyosorpsiyonu için izoterm parametreleri	60
6.4. Literatürde çeşitli sorbanlar ile MV boyarmaddesi ve bazı katyonik boyarmaddeler için yapılan çalışmalar ve sorpsiyon kapasiteleri.....	62

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat derece
C_0	Maddenin çözeltideki başlangıç derişimi
C_e	Denge halinde çözeltide kalan maddenin derişimi
E	Biyosorpsiyonun ortalama serbest enerjisi
k_1	Yalancı–birinci–dereceden hız sabiti
k_2	Yalancı–ikinci–dereceden hız sabiti
K_F	Freundlich izoterm sabiti
K_L	Langmuir izoterm sabiti
k_p	Tanecik içi difüzyon hız sabiti
n	Freundlich izoterm sabiti
pH	Çözeltideki hidrojen iyonları aktivitesinin eksi logaritması
q_e	Dengedeki birim biyosorban üzerine biyosorplanan madde miktarı
q_{mak}	Maksimum tek tabakalı biyosorpsiyon kapasitesi
R_L	Ayırma faktörü
T	Sıcaklık
t	Zaman
ΔG°	Serbest enerji değişimi
ΔH°	Entalpi değişimi
ΔS°	Entropi değişimi
ϵ	Polanyi potansiyeli
μm	Mikrometre
AKM	Askıda Kalan Madde
BOİ	Biyolojik Oksijen İhtiyacı
dk	Dakika

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
EDX	Enerji Dağılımlı X-ışını (Energy Dispersive x-ray)
FTIR	Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi (Fouier Transform Infrared Spectroscopy)
g	Gram
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
BOİ	Biyolojik Oksijen İhtiyacı
L	Litre
m	Kütle
M	Molar
mg	Miligram
mL	Mililitre
mm	Milimetre
PDA	Potato Dekstroz Agar
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope)
TÇK	Toplam Çözünmüş Katı
MV	Metil Viyole

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Çevre, insanların biyolojik, sosyal ve ekonomik işlevlerini sürdürdükleri ortam olarak tanımlanabilir. Canlı ve cansız çevre arasında doğal olarak sürdürülen ilişkiler zinciri mevcuttur ve tüm varlıkların beraberliğinden oluşan doğa, dinamik bir dengeye sahiptir. Canlı ve cansızlar arasında sürdürülen ilişkilerden kaynaklanan doğanın dinamizmi, belirli bir düzen ve denge içinde gelişir ki bu, ekolojik denge olarak bilinir. Yüzyıllardır kendiliğinden işlevini sürdüren ekolojik denge, insanlar tarafından artık bu işlevini göremeyecek şekilde bozulmaya başlamıştır. Doğanın kendi yapısı içinde barındıramadığı veya yok edemediği sanayi atıklarının miktarı, ekolojik dengeyi bozacak boyutlara ulaşmıştır.

Bilim ve teknoloji alanındaki ilerlemeler insanların yaşam standartlarını önemli düzeyde yükseltmiş ancak endüstrileşme ve hızlı nüfus artışı, çevre kirliliği problemini de beraberinde getirmiştir. Bu kirlilik sorunu en başta insan olmak üzere tüm canlıların yaşamını tehdit etmektedir. Her geçen gün yok olan canlı türlerinin sayısının artması bu sorunun önemini ortaya koymaktadır (Thieman and Palladino, 2004).

Yeryüzünde kullanılabilir su kaynaklarının sınırlı olması göz önünde bulundurulacak olursa, su kirliliği problemi günümüzün çözüm bekleyen önemli çevre sorunları arasında yer almaktadır. Genellikle tekstil, kozmetik, boya, kağıt, deri ve gıda gibi birçok endüstriyel atıksuların içeriğinde bulunabilecek organik ve inorganik kökenli kirlleticiler su kaynaklarının önemli ölçüde kirlenmesine neden olmakta ve insan sağlığını ve ekolojik dengeyi son derece olumsuz etkilemektedir (Papic et al., 2004).

Endüstrileşme ve teknolojidaki hızlı gelişmelerden dolayı oluşan atık maddelerin çevreye olan olumsuz etkilerini önlemek amacıyla atıkların uzaklaştırılması veya değerlendirilmesinde kullanılan klasik yöntemler yerine giderek çevre dostu

biyoteknolojik yöntemler kullanılmaya başlanmıştır. Böylece atıkların geri kazanımı ve tekrar hammadde olarak kullanılabilmesi sağlanmaktadır. Mikroorganizmalar ile atıkların parçalanması ve yeni ürünlerin elde edilmesi temeline dayanan çalışmalar biyoteknolojinin çevresel uygulamaları kapsamında önemli yer tutmaktadırlar. Çevre dostu teknolojilere dayanan ve çevre kirliliğinin azalması yanında insanların yaşamı için yararlı ürünler elde edilmesi hedeflerine yönelik çalışmalar hızla devam etmektedir (Meyer, 1977; Telefoncu, 1995; Sutherland, 1999).

Biyoteknoloji; insan, hayvan ve bitki hücrelerinin fonksiyonlarını anlamak ve değiştirmek amacıyla uygulanan çeşitli teknikleri ve işlemleri tanımlamak için kullanılan bir terim olup canlıların iyileştirilmesi veya endüstriyel kullanımına yönelik ürünler geliştirilmesini ve modern teknolojinin doğa bilimlerine uygulanmasını kapsar. Biyoteknoloji; tıbbi biyoteknoloji, endüstriyel biyoteknoloji, moleküler biyoteknoloji, bitki ve hayvan biyoteknolojisi, çevre biyoteknolojisi gibi çeşitli uygulama alanlarına sahiptir. Çevre biyoteknolojisi ve zararlı atıkların arıtılmasında ve çevre kirliliğinin önlenmesinde, canlı organizmaların ve bunlardan elde edilen ürünlerin kullanılmasını kapsamaktadır. Çevre biyoteknolojisi alanında çoğunlukla mikroorganizmalardan yararlanılmaktadır (Telefoncu, 1995; Evans and Furlong, 2003; Jördening and Winter, 2005).

Bu alanda önemli çalışma konuları arasında yer alan ve sulu ortamdaki ağır metal ve boyarmadde gibi kirlilik yaratan maddelerin uzaklaştırılmasında hücrel biyokütlelerden yararlanan biyosorpsiyon atıksu arıtımında önemli bir alternatif oluşturmaktadır. Bu çalışmada *T. elegans* fungal kültüründen hazırlanan biyosorban, tekstil endüstrisinde kullanılan katyonik bir boyarmadde olan Metil Viyole'nin (MV) biyosorpsiyonu incelenmiştir. Hazırlanan biyosorbanın kesikli ve sürekli sistemlerdeki en uygun biyosorpsiyon koşullarının belirlenmesi yanı sıra biyosorbanın gerçek atıksulardaki biyosorpsiyon performansı incelenmiş ve olası boyarmadde biyosorban etkileşimleri de incelenmiştir.

BÖLÜM 2

BOYARMADELER

Çeşitli kazı çalışmaları sonrasında Mısırlıların, İbranilerin, Fenikelerin, Venediklilerin, Romalıların ve Afrika yerlilerinin farklı doğal boyarmaddelerle ilgilendikleri ortaya konmuştur. Doğal maddeler yardımıyla boyama bitkisel veya hayvansal kökenli boyarmaddelerin kullanımıyla sağlanmıştır. 1856 yılından sonra ise Perkin'in ilk sentetik boyarmadde olan mauveini keşfetmesiyle sentetik boyarmadde üretimi başlamış ve ticari olarak yıllar içinde çok hızlı bir şekilde gelişmiştir (Venkataraman, 1952; Hunger, 2003; T.C. Sanayi ve Ticaret Bakanlığı, 1991).

Cisimlerin renklendirilmesinde veya dış etkilere korunması amacıyla kullanılan maddelere “boya”, yapılan işleme ise “boyama” ismi verilir. İpek, pamuk, naylon gibi cisimlerin dokularının renklendirilmesinde kullanılan maddelere ise “boyarmadde” denir. Boya ve boyarmadde kelimeleri zaman zaman birbirlerinin yerine kullanılmalarına karşın eş anlamlı sözcükler değildir. Boyalar çözünmemiş karışımlar olup, inorganik yapıda bulunmakta, boyarmaddeler ise genellikle organik yapıda olup, süspansiyonlar ve çözeltiler halinde bulunmaktadır. Boyarmaddeler doğal kökenli olabilmekte ve genellikle bitkilerin çeşitli kısımlarından, hayvanların deri ve salgı bezlerinden ve çeşitli mikroorganizmalardan elde edilmektedir. Boyarmaddeler uygulandığı cisim yüzeyi ile kimyasal veya fizikokimyasal olarak etkileşim içinde olurken boyalar sadece uygulandıkları yüzeyi örterler. Bu sebeplerden ötürü boyarmaddeler ile yapılan boyama işlemi sonrasında kazıma, yıkama ve silme gibi fiziksel işlemler sonrasında boyarmaddenin rengi uzaklaştırılmazken, boya ile yapılan işlemlerden sonra uygulanan fiziksel uygulamalar sonucu boyama uygulanan alan renksizleştirilebilmektedir (Zollinger, 1987; Erdem, 2004).

Bir maddenin boyarmadde olarak kullanılabilmesi için benzen halkasına kromofor ve okzokrom gruplarının bağlanması gerekmektedir. Kromoforlar

boyarmaddeye rengini vermektedir ancak kromoforlar tek başlarına boyama özelliği göstermezler. Okzokrom grupları ise asidik ve bazik özellik gösterdiklerinden muamele edildiği bileşik ile tuz oluştururlar ve böylece bağlandıkları sistemin enerjisini değiştirerek kromoforların sisteme daha kuvvetli bağlanmasını sağlarlar (Seyhan, 1946; T.C. Sanayi ve Ticaret Bakanlığı, 1991).

2.1. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

Boyarmaddeler; boyama özellikleri ve kimyasal özellikleri temel alınarak aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir.

2.1.1. Boyarmaddelerin boyama özelliklerine göre sınıflandırılması

a) Reaktif boyarmaddeler: Reaktif boyarmadde yapıları önem sırasına göre; kromofor grup, reaktif grup, köprü grup ve çözünürlük sağlayıcı grup olarak ayrılabilir. Kromofor grup moleküle renk sağlayan gruptur. Başlıca azo, antrakinon ve diğer sınıflardan olabilir. Reaktif grup ise boyarmaddenin ikinci önemli yapısal parçasıdır. Lif ile reaksiyona girerek boyarmaddenin life bağlanmasını sağlar. Köprü grubu reaktif grupla kromofor grubu birbirine bağlar, çoğunlukla köprü grubu olarak sentez açısından uygun olduğundan $-NH-$ grubu tercih edilir. Reaktif boyarmaddelerin sulu ortamda çözünür olması istenir. Sülfonik asitlerin sodyum tuzu reaktif boyarmaddelerde en çok kullanılan çözünürlük sağlayıcı gruptur. Atıksularda en çok karşılaşılan boyarmaddeler reaktif boyarmaddelerdir. Bunun sebepleri; pamuk boyaması başta olmak üzere endüstride oldukça fazla kullanılmaları ve boyama sırasında boyarmaddenin bir kısmının dokuya bağlanmayarak sulu ortamda kalmasıdır. Selülozik elyaf, yün, pamuk, ipek ve poliamid boyanmasında sıklıkla kullanılırlar (Başer ve İnanıcı, 1990; Christie, 2001).

b) Vat (küpe) boyarmaddeler: Vat (küpe) boyarmaddeleri, karbonil grup içeren ve suda çözünmeyen maddelerdir. İndirgenme ile suda çözünür hale getirilirler ve bu halde iken elyafa çektirilirlen. Daha sonra yükseltgenme ile tekrar çözünmez hale

getirilirlir. İndirgenme için $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (sodyumditiyonit), yükseltgenme için ise hava oksijeni kullanılır. Daha çok selülozik kısmen de protein elyafın boyanması ve baskısında kullanılan bu maddelerin direkt boyarmaddeler gibi elyaf afinitesi yüksektir (Başer ve İnanıcı, 1990).

c) İnkışaf boyarmaddeler: İnkışaf boyarmaddeleri, tekstil maddesi üzerinde, çözünmeyen azo boyarmaddelerini oluşturmak için kullanılan boyarmaddelerdir. İnkışaf boyarmaddeleri, azoik boyarmaddelerin bir türüdür. İnkışaf boyarmaddeleri nispeten az kullanılır, ışık haslığı ve kloro dayanıklılıkları nedeniyle parlak naftol kırmızısı meşhurdur. Bu boyarmaddeler, direkt boyarmaddelere göre çok üstün yaş haslıklar verirler. Merserize ve ağartma işlemlerine de dayanıklıdırlar (Gürcüm, 2005).

d) Anyonik boyarmaddeler: Anyonik boyarmaddeleri, genel formülleri $\text{Bm}-\text{SO}_3^-\text{Na}^+$ şeklindedir (Bm: boyarmadde, renkli kısım). Asidik boyarmaddeler sülfonik veya karboksilik asit grubu içerdiğinden bazik gruplara sahip olan ipek, yün, poliamid gibi azot içeren kumaşların ve ayrıca deri, kağıt ve besin maddelerinin boyanmasında da kullanılırlar. Boyarmadde ile boyanacak maddenin ilişkisi iyoniktir. Endüstride kullanılan en önemli asidik boyarmaddeler; azo, antrakinon ve triarilmetanlardır (Seventekin, 1988; Kurbanova vd., 1998).

Başlıca yün, ipek, poliamid elyaf ile katyonik modifiye poliakrilonitril elyafı boyamada kullanılır. Boyama işlemi asidik ($\text{pH}=2-6$) banyoda gerçekleştirilir. Mol kütleleri 300–500 arasında olan sülfonik asitlerin sodyum tuzlarıdır. Bu boyarmaddeler uygulanırken ortamın sıcaklığı $60\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar çıkartılır (Seventekin, 1988).

e) Metal–kompleks boyarmaddeler: Kobalt, krom, nikel ve bakır gibi metallerin boyarmadde molekülleri ile kompleks oluşturması sonucunda metal–kompleks boyarmaddeleri elde edilirler. Renk tonları metal kompleksinden dolayı biraz matlaşmakta, yani renk parlaklığı azalmaktadır. Başlıca yün ve poliamid olmak üzere selülozik lifler, ipek, deri, kağıt ve polipropilen gibi bir çok malzeme metal

kompleks boyarmaddeler ile boyanabilir ve baskı işlemi yapılabilir (Başer ve İnanıcı, 1990).

f) Mordan boyarmaddeler: Mordan boyarmaddelerde boyama işlemi, mordanların elyaflara eklenmesiyle yapılmaktadır. Yapılarında asidik veya bazik fonksiyonel gruplar içerirler ve boyanacak lifle kararsız bileşikler oluştururlar. Mordan madde elyaf ve boyarmaddeye arasında köprü görevi görmektedir. Genellikle mordan olarak kalay, demir, krom ve alüminyum tuzları kullanılmaktadır. Mordan boyarmaddeler daha çok ipek, kağıt ve deri gibi maddelerin boyanmasında kullanılmaktadır (Başer ve İnanıcı, 1990).

g) Dispers boyarmaddeler: Dispers boyarmaddeler başlangıçta selüloz asetat ve selüloz triasetat liflerinin boyanması için 1920'lerde geliştirilmiş olsalar da, bu boyarmaddeler günümüzde özellikle poliester ve poliester karışımlarının boyanması için kullanılmaktadır. Bunlar, sentetik lifler için en önemli boyarmadde sınıfını temsil etmektedir ve poliamid, akrilik, modakrilik, poliolefin ve polivinilklorür liflerinin boyanması için de kullanılmaktadırlar (Vigo, 1994).

Dispers boyarmaddeler oda sıcaklığında suda çözünmeyen, iyonik olmayan, küçük parçacıklı ve hidrofobik liflere sahip boyarmaddelerdir. Dispers boyarmaddeler liflere, az miktarda çözünmüş boyarmadde içeren küçük tanecikli dispersiyonlar halinde uygulanırlar (Nunn, 1979; Aspland 1992).

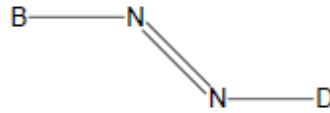
j) Katyonik boyarmaddeler: Katyonik boyarmaddeler, yapılarında pozitif yük taşıyıcı olarak S ve/veya N atomu içerirler. Liflerin asit gruplarına tuz oluşturarak girerler. Olağanüstü parlak renkler veren bazik boyarmaddeler çok çeşitli renklerde bulunabilirler. Bunlar akrilik ve bazı polyesterler için uygundur. Yıkama ve sürtme ile çıkma eğilimi gösterirler. Başlıca kullanım alanları olan akriliklerde, iyi ışık ve yağ haslıklar ve parlak renkler verirler. Katyonik boyarmaddelerin akrilik lif üzerinde yağ haslıkları, lif-boyarmadde bağlarının çok kararlı olması nedeniyle çok iyidir (Yakartepe ve Yakartepe, 1993).

k) Direkt (süstantif) boyarmaddeler: Direkt boyarmaddeler, genellikle sülfonik ve karboksilik asitlerin sodyum tuzları şeklindedirler. Bu tür boyarmaddeler dokuların iç misellerinde depo edildiklerinden suya karşı çok dayanıklı değildir. Lifle olan ilgiyi arttırmak için boya banyosunda yüksek miktarda tuz kullanılması gerekir. Bu gruptaki boyarmaddelerin ucuzluğu ve işlem kolaylığı gibi avantajları vardır. Çoğunlukla selülozik elyaf, kağıt, deri, yün, ipek ve naylon boyanmasında kullanılırlar (Başer ve İnanıcı, 1990; Gürcüm, 2005).

l) Pigment boyarmaddeler: Pigment boyarmaddeleri suda çözünmezler ve anorganik ve organik bileşiklerden oluşurlar. Genellikle pamuklu ve sentetik liflerden yapılmış kumaşlar için kullanılsa da, tüm elyaf çeşitlerine uygulanabilirler. Liflere afiniteleri olmadığından, kumaşa aktarılması ve kumaş tarafından tutulması bağlayıcı reçineler yardımıyla olur. Daha sonra yüksek sıcaklıklarda yoğunlaştırılırlar (Gürcüm, 2005).

2.1.2. Boyarmaddelerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması

a) Azo boyarmaddeler: Azo boyarmaddeleri kimyasal yapılarında azo grubu bulundurlar. Geniş renk aralığı, ucuz elde edilebilmeleri ve güçlü renk verme kabiliyetleri gibi özelliklere sahiptirler. Tüm boyarmaddelerin yaklaşık yarısı azo grubu içindedir. B ve D aromatik halkaları temsil etmek üzere azo boyarmaddesinin en basit gösterimi Şekil 2.1'deki gibidir (Kurbanova vd., 1998).



Şekil 2.1. Azo kromofor grup

b) Nitro boyarmaddeler: Oldukça basit bir kromofor grup olan nitro boyarmaddeleri ticari açıdan çok önemli bir sınıf değildir. Tipik olarak iki veya daha fazla nitro grubu içeren aromatik halkadan meydana gelir. Ticari olarak ilk kullanılan nitro boyarmaddesi pikrik asittir. Pikrik asit ipek lif boyanmasında parlak sarı renk elde

etmek için kullanılmaktadır. Nitro boyarmaddeleri zayıf haslık özelliklerine sahiptirler. Yün, ipek, kağıt ve deri boyanmasında kullanılabilirler (Allen, 1971; Kurbanova vd., 1998).

c) Kükürt boyarmaddeleri: Kükürt boyarmaddeleri; üretimi, uygulaması ve kimyasal yapısı bakımından özel bir boyarmadde sınıfıdır. Aromatik ve heterosiklik yapıların, kükürt ve kükürt açığa çıkarıcı maddeler ile ısıtılmasıyla elde edilirler. Kükürt boyarmaddelerinin yapısı tam olarak bilinmemesine karşın, heterosiklik halkalarında farklı oranlarda sülfür, disülfür ve polisülfür bağlarının olduğu bilinmektedir (Gürcüm, 2005).

Kükürt boyarmaddeleri suda çözünmezler. Boyarmaddenin selülozik liflere uygulanması için bazik ortamda indirgenerek suda çözünür hale getirilmesi gerekir. Boyama işlemi tamamlandıktan sonra tekrar yükseltgenerek suda çözünmez hale getirilmesi gerekirler (Christie, 2001).

d) Polimetin boyarmaddeler: Polimetin boyarmaddeleri, yapılarında polimetin ($-CH=$) ve heteroatomlar olan bileşiklerdir. Polimetin boyarmaddelerin optik özellikleri, yapısal farklılıklarının çeşitliliği nedeniyle çok değişimler gösterir. Tekstil materyallerinin boyanmasında polimetin boyarmaddelerin kullanılması, çok zayıf ışık haslıkları dolayısıyla sınırlıdır. Bu sınıf boyalar katyonik boyalar olup, poliakrilonitril liflerinin boyanması için kullanılmaktadırlar. Bu tür boyarmaddeler genellikle fotoğrafçılıkta kullanılmaktadır (Kurbanova vd., 1998).

e) Arilmetin boyarmaddeler: Arilmetin boyarmaddelerinin genel formülleri $Ar-X=Ar$ şeklindedir. Bu formülde X, $-CH=$ veya $-N=$ olabilir. Bu bileşikte X'in $-CH=$ olduğu durumlarda diarilkarbonyum, $-C\equiv$ (Ar) olduğu durumlarda ise triarilkarbonyum bileşikleridir. Bu grup $-N=$ ise bileşik aza türevidir. Bütün arilmetin boyarmaddelerinde ve bunların aza analoglarında X'le gösterilen bu grup absorpsiyon sisteminin temel parçasıdır. Bu tür boyarmaddelerin sayısız reaksiyonları bu grubun elektrofilik özelliği ile ilgilidir (Başer ve İnanıcı, 1990).

f) Aza[18] (annulen) boyarmaddeler: Aza[18] (annulen) boyarmaddeleri 18π elektronlu ve konjuge çift bağlarla bağlanmış heterosilik halka içerirler. Kana kırmızı rengi veren hemoglobin, bitkilerdeki yeşil renk pigmentleri klorofil ve ftalosiyanın bu gruba girer. Bu boyarmaddeler kâğıt, deri, plastik ve baskı boyamacığında kullanılmaktadır (Başer ve İnanıcı, 1990).

2.2. Boyarmaddelerin Çevreye Olan Etkileri

Her yıl piyasada 700.000 tonun üzerinde boya üretimi yapılmakta ve 100.000'in üzerinde sentetik boyarmadde ticareti yapılmaktadır (Clarke and Anliker, 1980; Meyer, 1981). Sentetik boyarmaddelerin yaklaşık %12'si ve üretim sırasında kaybolmakta ve su kaynaklarında kirliliğe neden olmaktadır (Arslan et.al., 2000). Bu boyarmaddeler içerdikleri azo bağlarından dolayı parçalanmaya karşı dirençli oldukları için çevrede yüksek oranlarda birikme potansiyeline sahiptir. Asidik ve bazik koşullarda kararlı yapı göstermeleri, aerobik parçalanmaya, ısı ve ışığa karşı dayanıklı olmaları bu boyaların klasik arıtma yöntemleriyle arıtılmasını güçleştirmektedir. Bu yüzden bazı durumlarda reaktif boyarmaddenin sistemden %90 gibi yüksek oranda arıtılmadan çıktığı bilinmektedir (Lucas, 2006).

Boyarmadde içeren atıksuların düşük derişimleri bile suda görülebilir renk kirliliği yaratmakta, suyun estetik görünümünü bozmakta ve sudaki güneş ışığı geçirgenliğini azaltmaktadır. Toksik veya kanserojen olabilen boyarmaddelerin göller, ırmaklar ve denizler gibi akıcı kaynaklara karışması sonucu sudaki canlılar için gerekli oksijen miktarını azalmasının yanı sıra fotosentez gibi yaşamsal faaliyetleri de olumsuz etkilemektedir. Boyarmaddelerle kirlenmiş olan suların BOİ (Biyolojik Oksijen İhtiyacı), KOİ (Kimyasal Oksijen İhtiyacı), TÇS (Toplam Çözünmüş Katı) ve bazlık değerleri yükseltir (Banat et al., 1996; Aksu, 2005; Vijayaraghavan and Yun, 2008; Kaushik and Malik, 2009).

2.3. Boyarmaddelerin Toksik Etkileri

Atıksulardaki sentetik boyarmaddeler canlılarda metabolik reaksiyonları yavaşlatabilmekte, mutasyona, tahrişe, deri iltihabına, kansere ve bazı alerjik vakalara yol açabilmektedir (Acemioglu, 2004). Şu an kullanımda olan boyarmaddelerin %70'i azo boyarmaddeler sınıfına aittir. Bunlardan bazıları kanserojen özelliğe sahiptir. Yaklaşık olarak piyasada bulunan 3200 adet azo boyarmaddesinden 130 tanesinin, belirli koşullar altında indirgenerek parçalanması sonucunda kanserojen arilamin bileşiklerini oluşturabildiği saptanmıştır. Krom içeren boyarmaddeler de sağlık açısından kanserojen etki gösterebilmekte, yine tekstil endüstrisinde sıklıkla kullanılan reaktif boyarmaddeleri de proteinlerle reaksiyona girebilmekte ve alerjiye neden olabilmektedir (İTKİB, 2005).

Atıksuların içerisindeki toksik etkileri bilinmeyen veya belirlenmemiş maddelerin varlığı sadece toksisite testleriyle tespit edilebilirler (Slabbert and Venter, 1999). 1996 yılından itibaren Hollanda, Amerika ve İngiltere gibi bazı ülkeler su kalitesi izleme programlarında toksisite testlerini bu izleme programının bir parçası haline getirmişlerdir (Beckers–Maessen, 1994; Jonhson et al., 1996). Türkiye’de zehirlilik seyreltme faktörüne dayalı toksisite özelliğini gösteren balık toksisite testi Türk Su Kirliliği ve Kontrolü Yönetmeliğine dahil olmuştur (Türkiye Su Kirliliği Yönetmeliği, 1992).

Kimyasal maddelerin bakterilerde gen değişikliğine yol açıp açmadığını diğer bir deyişle kanserojen etkisini hızlı bir şekilde ortaya koyan ames testi günümüzde yeni bir boyarmaddenin geliştirilmesinde hazırlık döneminde rutin olarak yapılmaktadır. Ames testi kimyasalların insan üzerinde oluşturabilecekleri etkileri tahmin etmek açısından çok önemlidir (İTKİB, 2005).

2.4. Tekstil Atıksuları Karakterizasyonu

Boyama işleminden çıkan atıksuyun özellikleri; boyanın kendisine, lifin özelliklerine ve boyama yöntemlerine bağlıdır. Genellikle boyama atıksuyu; yüksek derişimde boyama maddeleri, yüksek derişimde toplam çözünmüş madde ve orta seviyede biyolojik oksijen ihtiyacı değerlerine sahiptir. Endüstriyel gelişme ve tekstil ürünlerinin üretim rekoltesinin sürekli artması ve piyasa taleplerini karşılanabilmek adına, boyarmadde olarak doğal boyalar yerine sentetik boyaların kullanımına olan talebi arttırılmıştır. Bunun sonucunda ise biyolojik olarak yıkılması güç, kanserojen özellikli boyarmaddeler içeren atık problemi ortaya çıkmaktadır (Caner, 1998).

Tekstil endüstrisi atıksularının içeriği çok çeşitli boyarmaddeler ve kimyasallardan dolayı değişkenlik göstermektedir. Genel olarak ürün türü, buna bağlı olarak kullanılan hammaddeler uygulanacak arıtma yöntemini belirlemede en önemli faktörlerdir. Bu nedenle tekstil atıksuyu arıtımında detaylı bir karakterizasyon çalışması büyük önem taşımaktadır. Biyokimyasal oksijen ihtiyacı, kimyasal oksijen ihtiyacı, azot, fosfat, sıcaklık, pH, yağ-gres, sülfidler, fenol, krom veya ağır metaller gibi toksik kimyasallar tekstil atıksularında kirliliğe neden olan temel parametrelerdir. Tekstil atıksularının rengi sürecinde kullanılan boyarmaddelerin rengine göre saat başı veya günlük olarak değişiklik göstermektedir. Bu renkteki değişim aynı zamanda atıksuyun kimyasal oksijen ihtiyacı içeriğinde de dalgalanmalara yol açabilmektedir (Başbüyük and Yüceer, 1998).

BÖLÜM 3

ATIKSU ARITIM YÖNTEMLERİ

Teknolojinin hayatımıza sunduğu kolaylıklardan yararlanırken, doğaya verilen zararın en aza indirilmesi, yaşam standartlarının en yüksek seviyeye taşınması ve sürekliliğinin sağlanabilmesi için atıksulardan kirleticilerin uzaklaştırılması ve su kalitesinin iyileştirilmesi için yeni yöntemler geliştirilmesi adına yapılan çalışmalar her geçen gün artmaktadır.

Her ülkenin atıksularını hangi ölçüde arıtacağı kendi yasalarıyla belirlenmektedir. Buna bağlı olarak evsel ve endüstriyel atıkların arıtılması amacıyla atıksu arıtım tesisleri geliştirilmektedir. Arıtım yöntemi seçilirken arıtılacak suyun sulama suyu mu yoksa içme suyu mu olarak kullanılacağı da dikkate alınmaktadır. Ayrıca atıksuyun içeriğine göre uygulanacak yöntemin seçimi de önemlidir (Telefoncu, 1995).

Atıksuların arıtılmasında geleneksel olarak fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler kullanılmaktadır. Atıksuların istenilen kalitede olabilmesi için bazen bu yöntemlerden biri yeterli olabilirken bazen de birkaçının birlikte kullanılması gerekmektedir. Bu üç yönetime alternatif olarak ileri arıtım teknolojileri de kullanılmaktadır (Aksu, 1988).

3.1. Fiziksel Arıtım Yöntemleri

Fiziksel arıtım yöntemleri ızgaralar, elekler, kum tutucular, yüzen madde tutucular, dengeleme ve çöktürme havuzlarından oluşmaktadır. Bu yöntemlerle kirliliğe neden olan maddelerin boyutları, özgül kütleleri ve viskoziteleri gibi özelliklere bağlı olarak gelişen kirliliklerin arıtılması hedeflenmektedir (Demir vd., 2000).

Izgaralar: Izgaralar, büyük boyuttaki maddeleri atıksulardan ayırarak pompa, boru ve teçhizatlara zarar vermelerini önlerken suyun görüntüsünü de iyileştirirler. Ayrıca diğer arıtma ünitelerinin yükünü hafifletirler. Su, katı atıklardan kurtarıldığında arıtımın diğer süreçlerinde daha az kimyasal kullanılmaktadır (Demir vd., 2000).

Elekler: Elekler askıdaki katı maddeler ve bazı organik maddeleri sudan süzerek uzaklaştırmaya yarar. Elekler üzerinde buldukları deliklerin boyutlarına göre kaba (5–15 mm), ince (0,25–5 mm) ve mikro (0,020–0,035 mm) elekler olmak üzere üç sınıfa ayrılırlar (Samsunlu, 1987; Demir vd., 2000).

Yüzer madde tutucular: Atıksuda bulunan ve yoğunluğu sudan küçük olan yağ, gres, çözücü ve benzeri yüzen maddeleri sudan ayırmak için yüzer madde tutucular (yağ kapaları) kullanılır. Ön çöktürme havuzunun olmaması veya bu gibi maddelerin oranının çok yüksek olması halinde, gerek bu maddeleri geri kazanmak, gerekse arıtma verimini yükseltmek amacıyla yüzer madde tutucular gerekir.

Yüzebilenler dışındaki diğer katı maddelerin tabana çökmeleri söz konusu olduğunda yüzer madde tutucular, çamur hazneli olarak yapılırlar ve çöken çamurun ve yüzen maddelerin kolayca alınabilecekleri bir düzende kurulurlar. Emülsiyon halindeki yüzer maddeleri ayırmak için ise, disperse hava flotasyonu veya çözülmüş hava flotasyonu gibi üniteler kullanılır. Kentsel atıksu arıtma tesisleri için en uygun çözüm, kombine çalışan havalandırılmalı kum ve yüzer madde tutuculardır. Yüzer madde tutucularda toplanan atıklar yakma ve değerlendirme tesislerine iletilirler (20748 sayılı Resmî Gazete).

Kum tutucular: Atıksu içerisinde bulunan kum, çakıl gibi ayrışmayan maddeler kum tutucular ile sudan ayrılarak boru, pompa ve benzeri mekanik birimlerin tıkanması önlenir. Kum tutucular uzun paralel akışlı veya spiral akışlı olarak tasarlanabilmektedir (Demir vd., 2000).

Denge havuzları: Denge havuzları, atıksulardaki debi, bileşim ve kirlilik yükünün dengelenmesini ve atıksu debisinin düzenli olmasını sağlarlar. Dengeleme

havuzlarında askıdaki katı maddelerin çökmesini önlemek için karıştırma işlemi uygulanarak, suyun bileşimi homojenleştirilmektedir. Dengeleme havuzunda yapılan karıştırma ve havalandırma ile indirgenmiş bileşiklerin yükseltgenmesi ve BOİ azaltılmaktadır (Atımtay ve Yetiş, 1992).

Çöktürme havuzları: Çöktürme havuzlarında, katı-sıvı karışımlarından katı parçacıklar yerçekimi etkisiyle ayrılmakta ve havuzun alt kısmında toplanmaktadır (Atımtay ve Yetiş, 1992). Çöktürme havuzları akış şekillerine göre yatay-parallel akımlı, yatay-radyal akımlı ve düşey-radyal akımlı olarak sınıflandırılmaktadır.

Yüzdürme havuzları: Yüzdürme havuzları atıksularda bulunan çok ince yapılı kolloidler, askıdaki katı maddeler ve yağların uzaklaştırılması için kullanılırlar. Yöntem sıvı ortama verilen gaz (genellikle hava) kabarcıklarının, yüzdürülecek maddeleri tutarak, bu maddeleri yukarıya doğru hareket ettirmesi prensibine dayanır. Sudan hafif olup çökmeyen yağlar da bu yöntemle yüzeye doğru taşınır. Böylece, su yüzeyinde köpük olarak toplanan katı maddeler ve küçük yağ damlacıkları yüzeyden uzaklaştırılabilirler (Atımtay ve Yetiş, 1992).

3.2. Kimyasal Arıtım Yöntemleri

Fiziksel arıtım yöntemleriyle çöktürülemeyen ve giderilemeyen maddeler çeşitli kimyasal maddeler kullanılarak ortamdaki uzaklaştırılırlar (Özer, 1994). Koagülasyon, flokülasyon, yükseltgenme/indirgenme, dezenfeksiyon, iyon değişimi gibi işlemler kimyasal arıtıma dayalı kirlilik uzaklaştırma yöntemleridir (Berkün, 2006).

Pıhtılaştırma: Koagülasyon (pıhtılaştırma), suda çözünmüş veya askıda kalmış ve kolloidal maddelere, organik polimerler veya çeşitli demir, alüminyum ve magnezyum tuzları, kireç gibi inorganik kimyasalların eklenmesi ve hızla karıştırılması suretiyle oluşturulan kolloidal maddelerin biraraya getirilmesi işlemidir (Samsunlu, 1987). Bu yöntem ile kolloidal taneciklerin taşıdıkları elektriksel yük ortadan

kaldırılarak nötralizasyon sağlanmakta ve böylece kolloidal destabilizasyon gerçekleştirilmektedir (Berkün, 2006).

Yumuşaklaştırma: Yumuşaklaştırmada, hızlı karıştırmadan sonra kirleticilerin yüzey yükleri azaltılmakta, aralarında itici güç bulunmayan tanecikler biraraya getirilmekte ve daha büyük tanecikler oluşturulmaktadır. Böylece sudaki boyarmaddeler, organik ve inorganik bileşenler ve mikroorganizmaların giderimi sağlanmaktadır (Samsunlu, 1987; Berkün, 2006).

Yükseltgenme/indirgenme: Ortama katılan çeşitli kimyasallar ile madde arasındaki elektron alışverişi sonucu gerçekleşen yükseltgenme veya indirgenme reaksiyonlarına dayanır. Yükseltgenme için genelde hidrojenperoksit, sodyum hipoklorür ve ozon indirgenme için ise sodyum hiposülfid kullanılmaktadır (Forgacs et al., 2004). Yükseltgenme–indirgenme reaksiyonları bazen boyarmadde gideriminde yetersiz kalabilmektedir. Bu uygulamanın maliyeti oldukça yüksektir. Ayrıca işlem sonucunda fazlaca çamur üretimi söz konusu olmaktadır (Başbüyük vd., 1998)

Dezenfeksiyon: Suda bulunan patojenik mikroorganizmaların giderilmesi işlemine suyun dezenfeksiyonu, suyun içerdiği tüm canlı organizmaların öldürülmesine ise suyun sterilizasyonu denmektedir. Sterilizasyon dezenfeksiyonun ileri aşamasıdır. Dezenfeksiyon kaynatma, ultraviyole ışınları gibi fiziksel yolların yanı sıra baz, asit, yüzey aktif madde, metal iyonları, halojenler, ozon, potasyum ve permanganat gibi kimyasalların kullanımı ile de yapılmaktadır (Öztürk, 1999).

3.3. Biyolojik Arıtım Yöntemler

Atıksulardaki çökemeyen asılı, kolloidal tanecikler ve çözünmüş organik maddelerin, bakteri, alg ve mantar gibi mikroorganizmalar tarafından enerji ve besin kaynağı olarak kullanılmasına dayanır. Biyolojik arıtım, sistemde oksijenin olup

olmamasına göre, aerobik ve anaerobik olmak üzere ikiye ayrılmaktadır (Atımtay ve Yetiş, 1992).

Aerobik biyolojik arıtım: Aerobik arıtma, oksijen kullanan mikroorganizmaların, atıksulardaki kirlilik yaratan maddeleri yan ürünlere dönüştürmesi şeklinde tanımlanabilir (Demir vd. 2000). Bu arıtım sisteminin en yaygın olarak kullanılan uygulamaları aşağıdaki gibi sıralanabilirler.

a) Aktif çamur: Bu arıtma sisteminde ön arıtmadan geçirilmiş atıksu havalandırma tanklarına alınır. Bu tanklara yüzeysel havalandırıcılar veya difüzör havalandırıcılar vasıtasıyla dışarıdan oksijen verilerek aerobik mikroorganizmaların atıksu içindeki çözünmüş ve kolloidal organik maddeler ayrıştırılması sağlanır (Demir vd. 2000).

Havalandırma tankından çıkan atıksuların son çökeltme tankında durultulması yani arıtılmış su içindeki mikroorganizmaların sistemden ayrıştırılması gereklidir. Ayrıca havalandırma tankında belirli bir mikroorganizma derişimi sağlamak üzere son çöktürme tankından alınan çökmüş çamurun (mikroorganizmaların) havalandırma tankının başına geri devredilmesi gereklidir. Sistemde oluşacak fazla çamurun ise sistem dışına alınarak çamur arıtım işlemlerine tabi tutulur (Demir vd. 2000).

b) Havalandırılmalı lagünler: Havalandırılmalı lagünler aktif çamur sistemleri gibi çalışırlar. Ancak gerekli oksijen suni olarak veya fotosentez reaksiyonlarıyla sağlanır, fakat bu arıtımda son çöktürme havuzundan sonra çamur geri dönüşümü yapılmaktadır (Öztürk vd., 2005).

c) Damlatılmalı filtreler: Damlatılmalı filtreler, üzerlerinde mikroorganizmaların biyofilm halinde büyüdüğü katı tanecikler içeren bir dolgulu sistemdir. Bu birim, içinde 0,1–10 cm büyüklüğünde dolgu malzemesi (kıрма taş, plastik, sert kömür, özel dolgu maddeleri vb.) bulunan bir tanktan oluşur. Bu tankın üzerine ilk arıtmaya (birinci kademe) tabi tutulmuş atıksu belirli bir debi ile verilir. Bu işlem genellikle tankın

merkezi etrafında yavaşça hareket eden delikli bir borudan oluşan bir düzenekle (atıksu dağıtım sistemi) sağlanır. Bu şekilde filtreye verilen atıksu filtre dolgu malzemesinden süzülerek akmakta, bu arada, filtre yatağındaki boşlukların tamamı atıksu ile dolmadığından havalı koşullar devam etmektedir. Taşların üzerinde ince bir tabaka meydana getiren bakteriler atıksudaki organik kirleticileri önce adsorplamakta, daha sonra da biyolojik arıtım reaksiyonu meydana gelmektedir (Öztürk vd., 2005).

d) Stabilizasyon havuzları: Stabilizasyon havuzlarında, mikroorganizmaların biyokimyasal faaliyetlerinden faydalanarak doğal yöntemlerle atıksu arıtımı yapılmaktadır (Öztürk vd., 2005).

e) Biyodiskler: Biyodiskler yüzeylerinde bakterilerin üretildiği birbirine yakın dairesel disklerden oluşurlar. Oluşturulan bu biyodiskler suya kısmen dalmış bir şekilde döndürülerek hava ve sıvı ile temas etmeleri sağlanır. Böylece biyolojik arıtma ve mikrobiyal büyüme sağlanır ve biyokütle kalınlaşmaya başlar. Kalınlaşan biyoküteller çöktürülerek uzaklaştırılır (Öztürk vd., 2005).

Anaerobik biyolojik arıtım: Anaerobik arıtma sistemleri oksijensiz ortamda gerçekleştirilen ve atıksularda bulunan organik maddeleri mikroorganizmalar yardımıyla CH_4 , CO_2 , NH_3 ve H_2S gibi son ürünlere dönüştürüldüğü sistemlerdir. Bu çeşit arıtımın gerçekleştirilmesi için aşağıda açıklanan dört çeşit sistem kullanılabilir (Demir vd., 2000).

a) Anaerobik filtreler: Anaerobik filtreler, düşey sabit bir yatağın kırma taş veya plastik dolgu maddesiyle sudaki organik maddeleri ayırdığı sistemlerdir. Anaerobik bakterilerin kullanıldığı bu sistemlerin avantajı, oluşan çamurun az miktarda olması ve enerji kaynağı olarak kullanılabilen metanın oluşmasıdır (McCarty ve Ritmann, 2001).

b) Anaerobik çamur yatağı reaktörleri: Anaerobik çamur yatağı reaktörleri anaerobik filtrelerdeki sentetik dolgu malzemesinin pahalı oluşu, askıdaki maddelerle tıkanma ve kanallanma gibi problemlerin oluşması, büyük debilerdeki aşırı yük ve

biyokütle kaybı gibi olumsuzlukları içermeyen, içerisinde yatak malzemesi bulunmayan sistemlerdir. Bu sistemlerde arıtma, reaktörün alt kısmındaki çamur yatağı ile bunun üst tarafındaki çamur örtüsüne gerçekleştirilmektedir. Beslenen atığın organik madde içeriğine bağlı olarak, kuvvetli atıklarda çamur yatağı; seyreltik atıklarda ise çamur örtüsü arıtmada ağırlıklı olarak rol oynamaktadır (Erşahin, 2005).

c) Anaerobik temas reaktörleri: Anaerobik temas reaktörlerinde, havasız ham atıksu direkt olarak anaerobik reaktöre verilmekte ve çıkış suyu gaz ayırılarak çöktürme havuzlarına alınmaktadır. Çöktürme havuzlarında karşılaşılabilen gaz çıkışı problemi ise soğutma ve yüzdürme yöntemleri kullanılarak çözülmektedir (Erşahin, 2005).

d) Genleşmiş yatak reaktörleri: Genleşmiş yatak reaktörleri silindirik yapıda olup, kum, çakıl, antrasit ve plastik gibi maddelerden oluşmaktadır.

3.4. İleri Arıtım Yöntemleri

Klasik arıtma sistemleri çıkışında arıtılmış atıksuda kalan askıda kalmış maddeler, çözünmüş maddeler, organik maddeler vb. gibi kirleticilerin arıtımı ek arıtma sistemlerini gerektirmekte olup, bu sistemler ileri arıtma sistemleri olarak anılmaktadır (Samsunlu, 1987; Başıbüyük vd, 1998; Demir vd., 2000). Özellikle son 20 yılda birçok ileri arıtma teknolojisi geliştirilmiş ve uygulamaya sokulmuştur. Bunlar; iyon değiştirme, membran sistemleri, ozonlama, elektrokimyasal yöntemler ve adsorpsiyon gibi yöntemleri içermektedir.

İyon değiştirme: İyon değiştirme atıksudaki istenmeyen anyon ve katyonların giderilmesinde kullanılmaktadır. Katyonlar hidrojen veya sodyum ile anyonlar ise hidroksil iyonları ile yer değiştirir. Bu amaca yönelik tasarlanmış iyon değiştirici reçineler, organik ve inorganik yapıdaki maddelere bağlı fonksiyonel gruplardan oluşmaktadır (Eckenfelder, 2000; Gupta and Suhas, 2009).

İyon değiştirme reğineleri pozitif iyonları değiştiriyorsa katyonik, negatif iyonları değiştiriyorsa anyonik olarak adlandırılırlar. Katyon değiştirici reçineler sülfonik gibi asidik fonksiyonel grup, anyon değiştirici reçineler ise amin gibi bazik fonksiyonel grup içerirler. İyon değiştirici reçineler içerdikleri fonksiyonel grubun yapısına göre sınıflandırılmaktadır (Öztürk vd., 2005).

Membran sistemleri: Membran sistemleri iki farklı fazı birbirinden ayıran ve iki faz arasında madde geçişini seçici olarak sağlayan geçirgen tabakalardır. Bunların çalışma prensibi basınç farkı, kimyasal potansiyel farkı, elektriksel potansiyel farkı ve sıcaklık farkı gibi itici güçler ile kütle transferi gerçekleştirilmesine dayanır (Demir vd., 2000; Echenfelder, 2000).

Bu yöntemin avantajları arasında; hemen hemen tüm boyarmaddelerin gideriminde etkili olabilmesi, arıtmadan çıkan suyun kullanılabilmesi ve boyarmadde geri kazanımına olanak sağlaması sayılabilir. Ancak membran sistemlerinin kullanılmasıyla oluşan konsantre çamurun birikimi, membranın tıkanması ve pahalı oluşu yöntemin önemli dezavantajlarını oluşurmaktadır (Xu and Leburn, 1999).

Ozonlama: Ozonla yükseltgenme, klorlu hidrokarbonların, fenollerin, pestisitlerin ve aromatik hidrokarbonların parçalanmasında etkili olmaktadır. Bu özelliğinden dolayı sulardaki sentetik boyarmaddelerin gideriminde ozonlama yöntemi kullanılmaya başlanmıştır (Lin and Lin, 1993; Xu and Lebrun, 1999; Forgacs et al., 2004).

Boyarmaddenin yapısındaki kromofor gruplar çoğunlukla konjuge çift bağlı organik bileşiklerdir. Bu bağların kırılarak daha küçük moleküller oluşturması sonucu atıksudaki renklenme azalır (Peralto–Zamora et al., 1999).

Ozonlama yönteminde ozon kullanıldığından atık veya çamur oluşmaz, ancak yöntemin tuz, pH ve sıcaklığa olan duyarlılığı, reaksiyon sonucu oluşan ürünlerin toksik özellik gösterebilmesi gibi dezavantajları da vardır. Bu dezavantajları gidermek

amacıyla bazı fiziksel yöntemlere başvurulabilir ancak bu işlemler ek maliyet getirmektedir (Wu and Wang, 2001; Robinson et al., 2001).

Elektrokimyasal yöntemler: Elektrokimyasal bir reaksiyonda yük, elektrot ve iletken sıvı içindeki reaktif türler arasında yer alan ara yüzeye taşınmaktadır. Sistem, arasına dizilmiş çelik elektrotları içeren hücrelerden oluşmakta ve atıksu bu hücreler arasından verilererek elektrotla temas etmesi sağlanmaktadır. Katotta bulunan yük, tepkimeye giren maddelere geçerek yükseltgenmeyi arttırmakta ve bu durum maddelerin kimyasal özellikleri ve yapılarını değiştirmektedir (Lin and Peng, 1994; Başbüyük vd., 1998; Robinson et al., 2001). Yüksek maliyet, kloroorganik bileşiklerin fazla olması gibi dezavantajlara sahiptir (Naumczyk et al., 1996).

Adsorpsiyon: Adsorpsiyon, sıvı ortamdaki çözünen iyon veya moleküllerin, katı bir madde yüzeyine tutunması olarak tanımlanabilir. Bu yüzeyde tutunan maddelerin ayrılması işlemine ise desorpsiyon denir. Katı yüzeyine tutunan maddeye, adsorplanan, katıya ise adsorplayıcı/adsorbent adı verilir (Alyüz and Veli, 2005).

Su arıtımı işlemlerinde genellikle adsorban olarak toz aktif karbon kullanılmaktadır, ancak aktif karbonun rejenerasyon sorunları ve yüksek maliyeti nedeniyle araştırmalar uçucu kül (Acemioğlu, 2004); bentonit (Nayar et al., 1979); silika (McKay, 1984); kitin (Ghimire et al., 2001); perlit ve kil (Acemioğlu, 2004) gibi daha ucuz olan doğal materyallerden adsorban geliştirilmesi üzerinde yoğunlaşmıştır, ancak bu doğal adsorbanların genellikle düşük adsorpsiyon kapasitesine sahip olması, büyük miktarlar kullanılması gerekliliği ve kullanılmış adsorbanların çok azının tekrar kullanılabilmesi gibi dezavantajları daha etkili, ekonomik ve kolay elde edilebilir adsorbanlar geliştirilmesi yönündeki çalışmaların hızla devam etmesine neden olmaktadır.

BÖLÜM 4

BİYOSORPSİYON

Sulu çözeltilerden organik ve inorganik kirleticilerin biyolojik kökenli materyaller kullanılarak uzaklaştırılması işlemine biyosorpsiyon denir (Diniz et al., 2008). Metaller, aktinitler, lantinitler, metaloitler ve radyoizotopik elementlerinin yanı sıra boyarmaddeler, fenol bileşikleri ve pestisitler gibi organik maddeler biyosorpsiyon yöntemiyle sulardan uzaklaştırılabilecek kirleticilere örnek olarak verilebilir (Aksu, 2005; Gadd, 2009).

1939 yılında Ruchhoft tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada aktif çamur üzerine Plutonyum(239)'un biyosorpsiyonu incelenmiştir. Çalışmada atıksudaki Plutonyum(239)'un %96'sı aktif çamur kullanarak giderilmiş ve iki aşamalı sistemlerle daha yüksek giderimlerin gerçekleşebileceğini belirtmiştir (Özer, 1994).

Polikarkov (1966), denizde yaşayan mikroorganizmaların radyoaktif elementleri sudan doğrudan adsorpladığını ve ölü hücrelerin de bu özelliğe sahip olduğunu tespit etmiştir. Shumate ve arkadaşları (1978) *S.cerevisiae* ve *P.aeruginosa* ile Uranyum biyosorpsiyonunda, ortam pH'sının, sıcaklığın, ortamda bulunan anyon ve katyon derişimlerinin etkisi olduğunu, Horikoshi ve arkadaşları (1979), ısı ile öldürülen hücrelerin uranyum (VI)'yı, yaşayan hücrelere göre 3 kat daha fazla adsorpladığını, Tsezos ve Volesky (1982), uranyum ve toryumun çeşitli mikroorganizmalara adsorpsiyonunda mikroorganizmaların adsorpsiyon kapasitelerinin aktif karbon ve iyon değiştirici reçinelere göre daha yüksek olduğunu belirtmişlerdir (Özer, 1994).

Atıksulardan radyoaktifliğin giderimi ile başlayan biyosorpsiyon çalışmaları 1968 yılında Tezuka'nın çalışması ile radyoaktif olmayan diğer metal iyonları üzerine yönelmiş ve yoğunlaşmıştır. 1990'lı yılların sonlarına doğru, tekstil endüstrisinin

gelişmesi ile atıksulardan boyarmadde giderimi önem kazanmış ve mikroorganizmalar ile boyarmadde giderimi çalışmaları başlamıştır (Özer, 1994).

Biyosorpsiyon çalışmalarında mikroorganizmalardan canlı veya ölü hücreler olarak yararlanılabilmektedir. Canlı hücrelerin kullanıldığı sürece “biyoakümülyasyon” adı verilmektedir. Biyoakümülyasyon hücrenin metabolitik aktivitesine bağlı olduğundan kirleticilerin, hücre duvarına bağlanmasının yanı sıra hücre içine alınması da söz konusudur. Ölü hücrelerin kullanıldığı biyosorpsiyon işlemi ise hücre metabolizmasından bağımsız olup adsorpsiyon, kompleks oluşumu ve iyon değişimi gibi mekanizmaları içermektedir (Volesky, 1990; Van Driessel and Christous, 2002; Aksu, 2005).

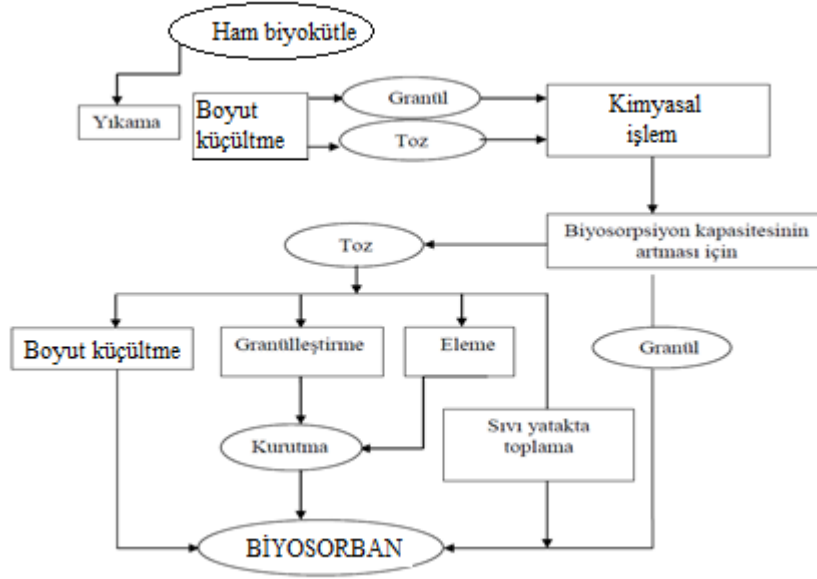
Biyosorpsiyonda mikroorganizmaların hücre duvarında bulunan yağ, protein ve polisakkaritlerin yapısındaki karboksil, hidroksil, tiyol, sülfat, fosfat, amino ve imidazol gibi fonksiyonel gruplar ile kirliliğe neden olan moleküller arasında etkileşim söz konusudur (Gong et al., 2005).

Sürekli besiyeri gereksinimi, canlı hücrelerin kirleticiye karşı direnç göstermesi, hücre içine alınan kirleticilerin toksik özellik göstermesi biyoakümülyasyonun dezavantajları olarak gösterilebilir. Ölü hücrelerin kullanıldığı biyosorpsiyon çalışmalarında, toksisite probleminin olmaması, ölü hücrelerin iyon değiştirme özelliği gösterebilmesi ve canlı hücrelere nazaran ölü hücrelerin ortam koşullarına daha toleranslı olması gibi önemli avantajlar söz konusudur (Hu, 1992; Modak and Natarajan, 1995; Chojnacka, 2010).

4.1. Biyosorpsiyonda Kullanılan Biyosorbanlar

Çevre kirliliği ile mücadelede de pahalı yöntemler yerine, doğada varolan biyolojik sistemlerin kullanılması günümüzde önemli araştırma konularından birisi olmuştur. Aktif çamur, endüstriyel kökenli fabrika atıkları, fermantasyon atıkları, fungal, bakteriyel veya algal biyokütleler gibi materyaller biyosorban olarak kullanılmaktadır

(Volesky, 1990; Wase and Forster, 1997). Biyomateryallerden genellikle kurutulmuş ve öğütülmüş olarak yararlanılmakta ve eğer ihtiyaç duyulursa biyosorbanlar kirliliğe uygun şekilde kimyasal işlemlerden geçirilmektedir. Biyosorbanların elde edilişleri Şekil 4.1’de şematize edilmiştir.



Şekil 4.1. Biyomateryallerin biyosorbana dönüştürülmesi (Volesky and Vieira, 2000).

Çizelge 4.1’de ise literatürde biyosorpsiyon çalışmalarında kullanılan bitkisel ve mikrobiyal kökenli biyosorbanlara bazı örnekler verilmektedir.

Çizelge 4.1. Literatürde biyosorpsiyon çalışmalarında kullanılan biyosorbanlara bazı örnekler.

Biyosorban	Boyarmadde	Kaynak
Bitkisel kökenli biyosorbanlar		
Zeytin posası	Reaktif Kırmızı 198	Akar et al., 2009a
Ateş dikenı meyvesi	Metilen Mavi	Akar et al., 2009b
Fasülye atıkları	Reaktif Kırmızı 198	Tunali Akar et al., 2009
Mazı fidanı	Asit Mavi 40	Akar et al., 2008
Ateş dikenı meyvesi	Asit Kırmızı 44	Akar et al., 2010
Kırmızı biber tohumları	Reaktif Mavi 49	Tunali Akar et al., 2011
Ananas yaprağı	Bazik Yeşil 4	Chowdhury et al., 2011
Şeker kamışı posası	Parlak Kırmızı 2BE	Ruggiero et al., 2011
Çam kozalağı	Bazik Kırmızı 46	Deniz et al., 2011
Lahana kabuğu	Metilen Mavi	Gong et al., 2007
Elma posası	Cibacron Sarı C-2R, Cibacron Kırmızı C-2G, Cibacron Mavi C-R, Remazol Siyah B	Robinson et al., 2002
Selvi ağacı kozalağı	Metilen Mavi	Fernandez et al., 2012

Çizelge 4.1. Literatürde biyosorpsiyon çalışmalarında kullanılan biyosorbanlara bazı örnekler. (devamı)

Biyosorban	Boyarmadde	Kaynak
Pirinç kabuğu	Direk Kırmızı-31, Direk Turuncu-26	Safa and Bhatti, 2011
Portakal posası	Reaktif Sarı 42, Reaktif Kırmızı 45	Asgher and Bhatti, 2010
Portakal posası	Reaktif Mavi 5G	Fiorentin et al., 2010
Tüylü pavlonya yaprağı	Asit Turuncu 52	Deniz and Saygideger, 2010
Şeker pancarı küspesi	Gemazol Turkuvaz Mavi-G	Aksu and Isoglu, 2007
Su mercimeği	Metilen Mavi	Waranusantigul et al., 2003
Kızılçam kozalağı	Bazik Kırmızı 46	Deniz et al., 2011
Zencefil atığı	Kristal Viyole	Kumar and Ahmad, 2011
Algal biyosorbanlar		
<i>Chlorella vulgaris</i>	Remazol Siyah B, Remazol Kırmızı R, Remazol Golden Sarı RNL	Aksu and Tezer, 2005
<i>Ulothrix</i> sp.	Metilen Mavi	Doğar et al., 2010
<i>Spirogyra</i> sp	Synazol Kırmızı HF6BN, Synazol Sarı HF2GR	Khalaf, 2008
<i>Nizamuddin zanardini,</i> <i>Sargassum glaucescens,</i> <i>Stoechospermum</i> <i>marginatum</i>	Asit Siyah 1	Kousha et al., 2012
<i>Spirogyra</i> sp.	Direk Kahverengi 1	Mohan et al., 2008
<i>Spirogyra rhizopus</i>	Asit Mavi 290, Asit Mavi 324	Özer et al., 2006

Çizelge 4.1. Literatürde biyosorpsiyon çalışmalarında kullanılan biyosorbanlara bazı örnekler. (devamı)

Biyosorban	Boyarmadde	Kaynak
<i>Enteromorpha prolifera</i>	Asit Kırmızı 337, Asit Mavi 324	Özer et al., 2005
<i>Azolla filiculoides</i>	Asit 88, Asit Yeşil 3, Asit Turuncu 7	Padmesh et al., 2005
<i>Cystoseira indica</i>	Asit Siyah 1	Kousha et al., 2012
<i>Gracilaria persica</i>	Asit Siyah 1	Kousha et al., 2012
<i>Stoechospermum marginatum</i>	Asit Mavi 25 (AB25), Asit Turuncu 7 (AO7)	Daneshvar et al., 2012
<i>Ulothrix sp</i>	Metilen Mavi	Doğar et al., 2010
<i>Azolla filiculoides</i>	Asit Kırmızı 88 (AR88), Asit Yeşil 3 (AG3), Asit Turuncu 7	Padmesh et al., 2005
<i>Spirulina platensis</i>	FD&C Kırmızı no. 40, Asit Mavi 9	Dotto et al., 2012
<i>Azolla rongpong</i>	Asit Kırmızı 88 (AR88), Asit Yeşil 3 (AG3), Asit Turuncu 7 (AO7)	Padmesh et al., 2006
Bakteriyal biyosorbanlar		
<i>Bacillus gordonae</i> , <i>Bacillus benzeovorans</i> , <i>Pseudomonas putida</i>	Tectilon Mavi	Walker and Weatherley, 2000
<i>Corynebacterium glutamicum</i>	Reaktif Siyah 5	Vijayaraghavan and Yun, 2007

Çizelge 4.1. Literatürde biyosorpsiyon çalışmalarında kullanılan biyosorbanlara bazı örnekler. (devamı)

Biyosorban	Boyarmadde	Kaynak
<i>Nostoc linckia</i>	Reaktif Kırmızı 198	Mona et al., 2011
<i>Phormidium</i> sp.	Remazol Siyah B	Aksu et al., 2009
<i>Pseudomonas</i> sp	Asit Siyah 172	Wang et al., 2012
<i>Streptomyces rimosus</i>	Metilen Mavi	Nacera and Aicha, 2006
<i>Bacillus benzeovorans</i>	Asit Antrakinon	Walker and Weatherley, 2000
<i>Corynebacterium glutamicum</i>	Reaktif Mavi 4 (RB 4), Reaktif Turuncu 16 (RO 16), Reaktif Sarı 2 (RY 2)	Won et al., 2008
<i>Paenibacillus macerans</i>	Asit Mavi 225 (AB 225), Asit Mavi 062 (AB 062)	Çolak et al., 2009
<i>Corynebacterium glutamicum</i>	Reaktif Kırmızı 4	Mao et al., 2009
Fungal biyosorbanlar		
<i>Agaricus bisporus</i>	Asit Kırmızı 44	Akar et al., 2009c
<i>Agaricus bisporus</i>	Reaktif Kırmızı 2	Akar et al., 2010a
<i>Phaseolus vulgaris</i>	Reaktif Kırmızı 198	Tunali Akar et al., 2009
<i>Phanerochaete chrysosporium</i>	Remazol Parlak Mavi R	Iqbal and Saeed, 2007
<i>Rhizopus oryzae</i>	Levadix [®] Parlak Kırmızı E-4B A	Gallagher et al., 1997

Çizelge 4.1. Literatürde biyosorpsiyon çalışmalarında kullanılan biyosorbanlara bazı örnekler. (devamı)

Biyosorban	Boyarmadde	Kaynak
<i>Trametes versicolor</i>	Direk Mavi 1, Direk Kırmızı 128	Bayramoğlu and Arıca, 2006
<i>Rhizopus arrhizus</i>	Gemacion (Procion) Kırmızı H-E7B (GR), Gemazol Turkuvaz Mavi-G (GTB), Gemactive (Reaktif) Siyah HFGR (GB)	Aksu and Çağatay, 2006
<i>Aspergillus niger</i>	Bazik Mavi 9, Asit Mavi 29, Kongo Kırmızı, Disperse Kırmızı 1,	Fu and Viraraghavan, 2001
<i>Phanerochaete chrysosporium</i>	Remazol Parlak Mavi R	Iqbal and Saeed, 2007
<i>Rhizopus nigricans</i> , <i>Rhizopus arrhizus</i> , <i>Saccharomyces cerevisiae</i>	Reaktif Siyah 8, C.I. Reaktif Kahverengi 9, C.I. Reaktif Yeşil 19, C.I. Reaktif Mavi 38, C.I. Reaktif Mavi 3	Kumari and Abraham, 2007
<i>Agaricus bisporus</i>	Reaktif Kırmızı 2	Akar and Divriklioglu, 2010
<i>Rhizopus arrhizus</i>	Sarı RL	Aksu and Balibek, 2010
<i>Rhizopus arrhizus</i> , <i>Trametes versicolor</i> , <i>Aspergillus niger</i>	Gryfalan Siyah RL	Aksu and Karabayır, 2008
<i>Phanerochaete chrysosporium</i>	Reaktif Mavi 4	Bayramoğlu et al., 2006
<i>Aspergillus foetidus</i>	Reaktif Siyah 5	Patel and Suresh, 2008
<i>Fomes fomentarius</i> <i>Phellinus igniarius</i>	Metilen Mavi (MB), Rhodamine B	Maurya et al., 2006

Çizelge 4.1. Literatürde biyosorpsiyon çalışmalarında kullanılan biyosorbanlara bazı örnekler. (devamı)

Biyosorban	Boyarmadde	Kaynak
<i>Penicillium</i> sp	Asit Viyole	Anjaneya et al., 2009
<i>Fomotopsis carnea</i>	Orlamar Kırmızı BG (ORBG), Orlamar Mavi G (OBG), Orlamar Kırmızı GTL	Mittal and Gupta, 1996
<i>Cladosporium</i> sp.	Azure Mavi	Yang et al., 2012
<i>Thamnidium elegans</i>	Reaktif Kırmızı 198	Arslan, 2011
Maya biyosorbanlar		
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	Remazol Mavi	Aksu and Dönmez, 2003
<i>Schizosaccharomyces pombe</i>		
<i>Kluyveromyces marxianus</i>		
<i>Candida</i> sp		
<i>C. tropicalis</i>		
<i>C. lipolytica</i>		
<i>C. utilis</i>		
<i>C. quilliermendii</i>		
<i>C. membranaefaciens</i>		
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>		

4.2. Fungal Biyosorpsiyon

Fungal biyokütleler, atıksularda bulunan boyarmadde ve metal iyonlarının gideriminde önemli potansiyele sahip olabilecek materyallerdir (Volesky, 1990). Funguslar ökaryotik çok hücreli organizmalardır. Hif olarak adlandırılan filamentlere

sahiptirler. Hücreleri uzun ve iplik şeklindedir. Fungus hücreleri etrafında kitin içeren bir hücre çeperi yer alır. Bu çeper uzun karbonhidrat polimerlerinden oluşmuştur. Funguslar filamentli dikaryotik organizmalardır. Heterotroftirler, çoğu da saprofitler. Aerobik olarak gelişirler ve enerjiyi organik maddelerin absorpsiyonuyla temin ederler. Fungusların habitatları oldukça geniştir. Toprakta, insan, hayvan ve bitkilerde parazit olarak, bitkisel atıklarda ve sulak ortamlarda yaşarlar (Madigan et al 2001; Wang and Chen 2009).

Fungal hücre duvarı bitki hücre duvarına yapı olarak benzemesine rağmen kimyasal olarak daha farklıdır. Hücre duvarında mikrofibril yığınları, manan ve kitosan gibi bazı glukanlar kitinin yerini almaktadırlar. Hücre duvarları genellikle % 80–90 polisakkarit, protein, lipit, polifosfat ve matriksi oluşturan inorganik iyonlardan oluşmaktadır. Biyoteknolojide funguslar yoğun olarak kullanıldığından hücre duvarının yapısı da önem taşımaktadır. Ayrıca sınıflandırmada ve araştırma alanlarında hücre duvarlarının doğal kimyası kullanılmaktadır (Madigan et al 2001).

4.2.1. *Thamnidium elegans* fungal kültürü

Thamnidium elegans, fungusların *Zygomycetes* sınıfında ve *Thamnidium* genusunda yer almaktadır. *T. elegans* fungal kültürü psikrofilik yapıda bir mikroorganizmadır. *T. elegans*, Endonezya'da kişniş otundan izole edilmiş bir fungus olup büyüme sıcaklığı 1–27 °C arasındadır. *T. elegans* genel olarak halk arasında soğukta saklanan etlerde beyaz kıllanmaya neden olan küf türü olarak da bilinir (whiskers olarak da adlandırılmaktadır) (Pitt and Hocking, 2009). Literatürde *T. elegans* ile yapılmış göze çarpan çalışmalardan bazıları γ -linolenic asit üretimi (Stredansky et al., 2000), delta 6-desaturaz enziminin tanımlanmasında ve fonksiyonel karakterizasyonu (Wang et al., 2007), düşük maliyetli şekerin lipit üretiminde substrat olarak kullanımı (Papanikolaou et al., 2010), rapamycinin biyotransformasyonu (Kuhnt et al., 1997), atık gliserolden biyodizel üretiminde (Chatzifragkou et al., 2011), peynir altı suyunu substrat olarak kullanarak mikrobiyal lipit ve biyokütle üretiminde (Vamvakaki et al., 2010), (+)-modafinil sentezinde benzhidrilsülanil asetik asitin

mikrobiyal oksidasyonu/amidasyonunda (Olivo et al., 2005) olarak sıralanabilir. *T. elegans* fungal kültürünün boyarmadde biyosorpsiyon potansiyeli ise bu fungal kültürden hazırlanan biyokütle ile Reaktif Kırmızısı 198 biyosorpsiyonu çalışmasıyla ortaya konulmuştur (Arslan, 2011).

4.3. Biyosorpsiyonu Etkileyen Faktörler

a) Ortamın pH değeri: pH faktörü biyosorbanın biyosorpsiyon kapasitesini etkilemesinin yanı sıra kirleticinin kimyasal yapısını da etkileyen önemli bir faktördür. Kirletici molekülleriyle biyosorban yüzeyindeki etkileşim ortam pH ile yakından ilişkilidir.

Kumari ve Abraham (2007), *Aspergillus niger*, *Aspergillus japonica*, *Rhizopus nigricans*, *Rhizopus arrhizus*, ve *Saccharomyces cerevisiae* mikroorganizmalarıyla yaptıkları 5 farklı reaktif boyarmaddenin biyosorpsiyon çalışmasında optimum pH değerlerini ortaya koymuştur. Çalışmada biyosorpsiyon kapasitesinde artan pH değerleri ile birlikte düşüş gözlemlenmiştir.

Bir başka çalışmada Ertaş ve arkadaşları; pamuk sapı, pamuk atığı ve pamuk tozu biyosorbanlarıyla katyonik metilen mavisi boyarmaddesinin biyosorpsiyonunda kullanmışlar ve pH=3'ün altındaki değerlerde biyosorpsiyon kapasitesinin düşüş gösterdiğini ortaya koymuşlardır (Ertaş et al., 2010).

Bu alanda yapılan birçok çalışmadan genel olarak anyonik yapılı boyarmaddeler için daha düşük pH değerlerinin, katyonik yapılı boyarmaddeler için ise daha yüksek pH değerlerinin biyosorpsiyon için uygun olduğu düşünülmektedir (Aksu, 2005).

b) Sıcaklık: Tekstil endüstrisinde boyarmadde uygulamaları çoğunlukla yüksek sıcaklıklarda yapılmaktadır. Bu nedenle biyosorpsiyonun endüstriyel boyuttaki uygulamaları açısından sıcaklık önemli bir parametredir. *Pseudomonas luteola*, *Escherichia coli* ve *Aeromonas* sp. bakteriyel biyokütelleri kullanılarak çeşitli reaktif

boyarmaddelerin biyosorpsiyonu çalışmalarında ise sıcaklık değişiminin biyosorpsiyon kapasitesini etkilemediği ortaya konmuştur (Hu, 1992).

Zhou ve Banks, *Rhizopus arrhizus* ile humik asit biyosorpsiyonu değişik sıcaklıklarda incelemişler ve düşük sıcaklıklarda biyosorpsiyon veriminin daha yüksek olduğunu ortaya koymuşlardır (Zhou and Banks 1993).

Akar ve Celik'in bitkisel doku üzerine immobilize edilmiş *Neurospora sitophila* hücreleriyle Reaktif Mavis 49 boyarmaddesinin biyosorpsiyon çalışmalarında biyosorpsiyon kapasitesinin sıcaklıkla beraber arttığı bildirilmiştir (Akar and Celik, 2011).

Biyosorpsiyonda sıcaklı parametreleri bazı biyosorbanlar üzerinde önemli bir etkiye sahipken, bazı biyosorbanların biyosorpsiyon potansiyellerini önemli ölçüde etkilememektedir.

c) İyonik şiddeti: Ortamda başka iyonların varlığı biyosorpsiyon kapasitesini etkileyebilmektedir. Yabancı iyonlar, biyokütlenin bağlanma bölgelerine bağlanabildiği gibi asıl arıtmak istenilen molekülle yarışabilmekte ve böylece biyosorpsiyon kapasitesini azaltmaktadırlar (Zhou and Banks, 1993; O'Mahony et al., 2002).

4.4. Biyosorpsiyon Kinetiği

Kinetik inceleme biyosorpsiyonun kontrol mekanizması ve dinamiğini yorumlamak için oldukça önemlidir (Ho and McKay, 1998). Biyosorpsiyon, biyolojik kökenli materyallerle yapılan adsorpsiyon işlemi olduğundan, adsorpsiyon sürecine ait basamaklar biyosorpsiyon için de geçerli olmaktadır. Bir çözeltide bulunan maddenin biyosorban tarafından adsorplanması dört temel basamakta gerçekleşir:

1. Çözeltide bulunan madde, adsorbanı kaplayan bir film tabakası sınırına difüzenir. Adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareketlilik olduğundan bu basamak genellikle ihmâl edilir.
2. Film tabakasına yaklaşan madde bu tabakadaki durgun kısımdan geçmek suretiyle adsorbanın gözeneklerine doğru ilerler.
3. Adsorbanın gözeneklerine gelen madde, gözeneklerde hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler.
4. Madde adsorbanın gözenek yüzeyine tutunur.

Adsorbanın bulunduğu fazın hareketsiz olması durumunda, birinci basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını tayin eden basamak olabilmektedir. Bu nedenle, akışkanın hareket ettirilmesi, yüzey tabakasının kalınlığını azaltacağından adsorpsiyon hızı artacaktır. Son basamağın ölçülemeyecek kadar hızlı gerçekleştiği ve ilk basamağın da etkili bir karıştırma sayesinde düşürüldüğünde adsorpsiyon hızına olumsuz bir etki yapmayacağı ve bu durumda ikinci ve üçüncü basamakların hız belirleyici basamaklar olacağı düşünülebilir (Sawyer and McCarty, 1978; Chu and Chen, 2002; Basibuyuk and Forster, 2003; Keskinan et al., 2003).

Biyosorpsiyon hızını belirlemede birçok kinetik model kullanılmakla birlikte genellikle biyosorpsiyon hızını belirlemek için Lagergren yalancı–birinci–dereceden kinetik modeli yalancı–ikinci–dereceden kinetik ve tanecik içi difüzyon modelleri gibi çeşitli modellerden yararlanılmaktadır.

4.4.1. Lagergren yalancı–birinci–dereceden kinetik modeli

Lagergren yalancı–birinci–dereceden kinetik modeli, biyosorpsiyon hızının biyosorban yüzeyindeki boşluk sayısı ile doğru orantılı olduğunu öne sürmektedir.

Lagergren yalancı–birinci–dereceden kinetik modeli aşağıdaki eşitlikle ifade edilmektedir:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (4.1)$$

Burada;

t : Zaman (dk),

K_1 : Yalancı–birinci–derece hız sabiti (dk^{-1}),

q_e : Dengedeki biyosorpsiyon kapasitesi (mg g^{-1}),

q_t : Herhangi bir zamandaki biyosorplanan madde miktarını (mg g^{-1}) göstermektedir (Lagergren, 1898).

4.4.2. Yalancı–ikinci–dereceden kinetik model

Lagergren yalancı–birinci–dereceden kinetik modeli biyosorpsiyon mekanizmasını açıklamada yetersiz kaldığında yalancı–ikinci–derece kinetik modelden yararlanılmaktadır. Bu kinetik modeline göre biyosorpsiyonun hız belirleyici basamağında, biyosorban ile biyosorplanan madde arasında kimyasal bir etkileşim söz konusudur.

Yalancı–ikinci–derece kinetik model aşağıdaki eşitlikle ifade edilmektedir:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_2^2} + \frac{1}{q_2} t \quad (4.2)$$

Burada;

t : Zaman (dk),

k_2 : Yalancı–ikinci–derece hız sabiti ($\text{g mg}^{-1} \text{dk}^{-1}$),

q_2 : Maksimum biyosorpsiyon kapasitesi (mg g^{-1}),

q_t Herhangi bir zamandaki biyosorplanan madde miktarıdır (mg g^{-1}) (Ho and McKay 1998).

4.4.3. Tanecik içi difüzyon modeli

Sınır tabakası difüzyonu biyosorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında, tanecik içi difüzyon ise biyosorpsiyon işleminin sonraki daha uzunca bir süresinde meydana geldiği için, biyosorpsiyon hızını tam olarak etkileyen basamağın tanecik içi difüzyon olduğu kabul edilmektedir (Basibuyuk and Forster, 2003).

Tanecik içi difüzyon modeli aşağıdaki eşitlikte ifade edilebilir;

$$q_t = k_p t^{1/2} + C \quad (4.3)$$

Burada;

q_t : t zamanında birim biyosorban üzerine biyosorplanan madde miktarı (mg g^{-1})

k_p : Tanecik içi difüzyon hız sabitidir ($\text{mg g}^{-1} \text{dk}^{-1/2}$) (Weber and Morris, 1963).

4.5. Biyosorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi bir yüzeye adsorbe olan madde için denge koşulları gösterir. Genel olarak, biyosorplanan madde miktarı, biyosorplayan maddenin derişimlerinin kompleks bir fonksiyonudur. Adsorpsiyon izotermi, biyosorban yüzeyinde biriken madde derişimi ve çözültide kalan madde derişimi arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder. Ölçümler sabit sıcaklıkta yapılır. Deney sonunda çözültideki biyosorban derişimleri biyosorban fazındaki biyosorban derişimlerine karşı grafik çizilerek bir adsorpsiyon izotermi elde edilir (Volesky, 1990).

Adsorpsiyon izotermi biyosorpsiyon sürecinin değerlendirilmesinde; biyosorban ile biyosorplanan madde arasındaki ilişkiyi açıklamada ve biyosorpsiyon

mekanizmasını belirlemede önemli bir rol oynamaktadır (Maurya et al., 2006). Biyosorpsiyon çalışmalarında yaygın olarak; Langmuir, Freundlich ve Dubinin–Radushkevich (D–R) izoterm modelleri yaygın olmak üzere pek çok izoterm modeli kullanılmaktadır.

4.5.1. Langmuir izoterm modeli

Bu izoterm modeli, biyosorbanın homojen bir yüzeye sahip olduğunu ve bu yüzeyde tek tabakalı bir biyosorpsiyon meydana geldiğini öngörmektedir.

Langmuir izoterm modelinde biyosorpsiyon kapasitesi, çözültideki başlangıç biyosorban derişimi ile doğrusal bir artış gösterir. Maksimum doyma noktasında, biyosorban yüzeyi tek tabaka ile kaplanmakta ve yüzeye biyosorplanan madde miktarı sabit kalmaktadır. Biyosorpsiyon hızı; biyosorplanan madde derişimi ve yüzeydeki boş biyosorpsiyon alanlarıyla; desorpsiyon hızı ise yüzeydeki biyosorplanmış molekül sayısı ile doğru orantılıdır. Langmuir izoterm modeline ait doğrusal formdaki eşitlik aşağıda verilmektedir (Langmuir, 1918);

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{mak}} + \left(\frac{1}{q_{mak} K_L} \right) \frac{1}{C_e} \quad (4.4)$$

Burada;

q_e : Dengedeki birim biyosorban üzerine biyosorplanan madde miktarı (mg g^{-1}),

q_{mak} : Maksimum tek tabakalı biyosorpsiyon kapasitesi (mg g^{-1}),

C_e : Dengede çözültide kalan maddenin derişimi (mg L^{-1}),

K_L : Langmuir izoterm sabitidir (L mg^{-1}).

Langmuir izoterm modelinde biyosorpsiyonun istemli olarak gerçekleşip gerçekleşmediğini belirlemek için ayırma faktörü veya denge parametresi olarak tanımlanan ve eşitliği aşağıda verilen R_L değeri hesaplanmaktadır (Hall et al., 1966).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (4.5)$$

Burada;

C_0 : Maddenin çözültideki başlangıç derişimini (mg L^{-1}).

K_L : Langmuir izoterm sabitini (L mg^{-1}) göstermektedir.

Biyosorpsiyon hesaplanan R_L değerinin büyüklüğü ile değerlendirilebilmektedir (Weber and Chakravorty, 1974). Biyosorpsiyon; 1'den büyük R_L değerleri için istemli olmayan, 1'e eşit R_L değeri için doğrusal, 0 ile 1 arasındaki R_L değerleri için istemli ve 0'a eşit R_L değeri için tersinmez olarak nitelendirilmektedir.

4.5.2. Freundlich izoterm modeli

Freundlich izotermi, bir biyosorban yüzeyinde bulunan biyosorpsiyon bölgelerinin heterojen yapıda olduğunu öngörmekte ve aşağıdaki doğrusal formdaki eşitlik ile ifade edilmektedir (Freundlich, 1906);

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4.6)$$

Burada;

q_e : Birim biyosorban üzerine biyosorplanan madde miktarı (mg g^{-1}),

C_e : Denge halinde çözültide kalan maddenin derişimi (mg L^{-1}),

K_F (L g^{-1}) ve n (birimsiz) Freundlich izoterm sabitleridir.

4.5.3. Dubinin–Radushkevich (D–R) izoterm modeli

D–R izoterm modeli biyosorpsiyonun fiziksel veya kimyasal doğası hakkında bilgi vermektedir. Bu modele ait eşitlik aşağıda verilmektedir (Dubinin and Radushkevich, 1947):

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (4.7)$$

Burada;

β : Biyosorplanan maddenin 1 molü başına biyosorpsiyon ortalama serbest enerjisiyle ilgili sabit ($\text{mol}^2 \text{J}^{-2}$),

q_e : Denge de biyosorplanan madde miktarı (mol g^{-1}),

q_m : Teorik doyunluk kapasitesi (mol g^{-1}),

ε : Polanyi potansiyelidir (mol kJ^{-1}).

Polanyi potansiyeli ise aşağıdaki eşitlikle ifade edilmektedir:

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (4.8)$$

Bu formülde;

R: İdeal gaz sabiti ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$),

T: Mutlak sıcaklıktır (K).

β , biyosorpsiyonun ortalama serbest enerjisi E (kJ mol^{-1}) hakkında fikir vermektedir. Bunlar arasındaki ilişki aşağıdaki eşitlikle ifade edilmektedir (Hasany and Chaudhary, 1996):

$$E = \frac{1}{(2\beta)^{\frac{1}{2}}} \quad (4.9)$$

Biyosorpsiyon serbest enerjisi biyosorpsiyonda kimyasal–iyon değişimi veya fiziksel mekanizmalardan hangisinin daha etkili olduğu hakkında bilgi vermektedir. E değerinin büyüklüğü $8\text{--}16 \text{ kJ mol}^{-1}$ arasında ise biyosorpsiyonda daha çok kimyasal

iyon değişimi, 8–16 kJ mol⁻¹'den daha küçük bir değer ise biyosorpsiyonda daha çok fiziksel etkileşimlerin söz konusu olduğu dşnlmektedir (Helfferich, 1962).

4.6. Biyosorpsiyon Termodinamiği

Gibbs serbest enerji, entalpi ve entropi değişimleri gibi termodinamik parametrelerin hesaplanmasında aşağıdaki eşitliklerinden yararlanılmaktadır:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_L \quad (4.10)$$

$$\ln K_L = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (4.11)$$

K_L : Langmuir izoterminden hesaplanan denge sabiti,

ΔG° : Serbest enerji değişimi,

ΔH° : Entalpi değişimi,

ΔS° : Entropi değişimidir.

ΔG° , ΔH° ve ΔS° parametrelerinin aldığı değerler biyosorpsiyonun termodinamik doğası hakkında bilgi vermektedir. Entalpi değişimi için negatif değerler ekzotermik biyosorpsiyonu, pozitif değerler endotermik biyosorpsiyonu, Gibbs serbest enerjisi değişiminin negatif değerleri biyosorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini, entropi değişiminin pozitif değerde olması ise katı/ozelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışını ifade etmektedir (Sarıkaya, 2007).

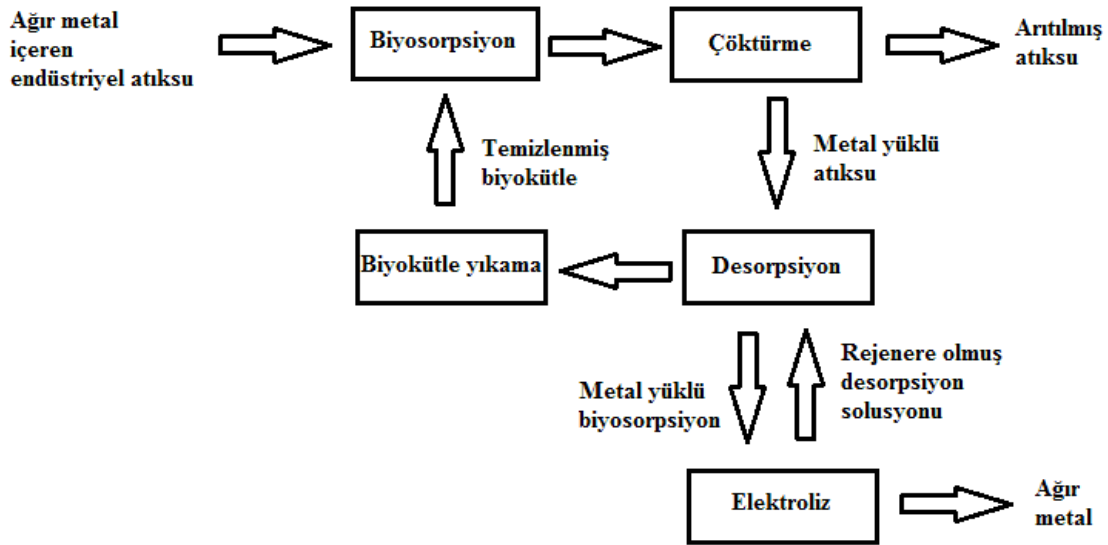
4.7. Biyosorpsiyonun Ticari Uygulamaları

Avrupa Birliği (AB) lkeleri, Kanada ve ABD'de biyosorpsiyon teknolojisinin ticari boyutlarda uygulamalarına geçilmiştir. Buna karşın biyosorpsiyon süreci gelişme evresinde olup, bu konuda bazı patentler alınmıştır. Halen yüzeysel ve yeraltı

sularından özellikle metal kirleticilerinin giderim uygulamaları için araştırmalar yapılmaktadır (Brierley, 1990).

Patentlenmiş alışmalardan BIOCLAIM s¼reci; ¼zellikle *Bacillus* genusuna ait bakterilerle çalışılarak metal biyosorpsiyonunu ana hedef almış bir s¼reçtir. Metal biyosorpsiyonunu arttırmak için biyosorban immobilizasyon işleminden ¼nce bazik ¼zelti ile yıkanır ve polietilenimin (PEI) ve glutaraldehit kullanılarak immobilize h¼creler oluşturulur. AlgaSORB™ s¼reci; ¼zellikle algal materyallerin immobilizasyonuyla oluşturulan biyosorbanlarla ağır metal biyosorpsiyonunu hedef alan sistemdir. BIO-FIX s¼reci; alg, bakteri, akuatik flora ve maya gibi biyok¼tlelerin polis¼lfon ile immobilize edilmesi ne dayalı ¼zellikle ağır metal biyosorpsiyonunu hedef alan sistemlerdir (Aksu, 2005; Volesky, 2007).

Biyosorbanın bir sonraki adsorpsiyon–desorpsiyon zincirinde kullanılabilir olması, biyok¼tlenin teknik uygulamalarını ekonomik hale getirmektedir (Tsezos, 1984; Veglio ve Beochini, 1997). S¼recin ekonomikliği ayrıca yeni ¼retilen biyok¼tle yerine atık biyok¼tlenin kullanılmasıyla artmıştır. Adsorplanan metalin biyok¼tle y¼zeyinden geri kazanılması için etkili bir geri alma ¼zeltisi kullanılmakta veya elektroliz y¼ntemiyle geri alımı gerçekleştirilmektedir. (şekil 4.2). Burada en ¼nemli husus, biyok¼tlenin biyosorpsiyon ¼zelliđinin hasar g¼rmemesidir (Tsezos, 1984; Veglio ve Beochini, 1997).



Şekil 4.2. Biyosorpsiyon–desorpsiyon ve elektroliz ile ağır metallerin endüstriyel atıksulardan arıtılması teknolojisinin genel proses şeması (Butter et al., 1995).

4.8. Biyosorpsiyonun Geleceğine Bakış

Hızla gelişmekte olan biyosorpsiyon teknolojisinin geleceği adına en önemli beklenti bu teknolojinin performans ve maliyet açısından oldukça etkili olarak kullanılabilmesidir. Biyosorpsiyonun endüstriyel ölçekte yaygın olarak kullanımı henüz istenilen düzeyde olmasa da bu teknolojinin ticarileştirilmesi konusunda çalışmalar da hızla devam etmektedir (Park et al., 2010).

Araştırmalar biosorpsiyonun mekanizması ve biyosorbanların seçiciliği üzerinden devam etmekte ve geniş ölçekte kullanım alanları yaratılmaya çalışılmaktadır (Tsezos, 2001). Biyosorpsiyonun mekanizması ve biyosorban seçiciliği gibi konularda X–ray Adsorpsiyon Spektroskopisi (XAS), Atomik Adsorpsiyon Spektroskopisi (AAS), Scanning Electron Mikroskobu (SEM), Enerji Dağılımlı X–ışınları Spektroskopisi (EDX), FT–IR ve NMR gibi analitik yöntemler araştırmacılara bu konularda yardımcı olmaktadır (Park et al., 2010).

Son zamanlarda biyosorbanlara uygulanan kimyasal önişlemler her ne kadar biyosorpsiyon kapasitesini arttırsa da bazı durumlarda kimyasallar, biyosorbanın ciddi kütle kaybına uğramasına yol açabilmekte ve biyosorpsiyon veriminde düşüşe neden olabilmekte ve endüstriyel ölçekte uygulamalar düşünüldüğünde modifikasyon yöntemleri maliyet bakımından sorunlar yaratabilmektedir (Crini, 2006). Bundan sonraki çalışmalar, önişlemler için gereken toplam maliyeti düşürecek yönde veya daha ucuz ama etkili yeni yöntemler geliştirmeye yönelik olmalıdır (Park et al., 2010).

Doğal biyokütlelerin kullanımı yerine immobilize biyokütlelerin kullanımı büyük ölçekteki çalışmalarda daha çok önerilmektedir. İmmobilizasyon teknikleri, kullanılan biyosorban miktarını arttırmakta, ancak bazı durumlarda ise biyosorpsiyon kapasitesini düşürebilmektedir. Yine bu noktadaki sorunların çözümüne ve mevcut immobilizasyon yöntemlerini geliştirmeye yönelik çalışmalara önem verilmelidir (Park et al., 2010).

Biyosorpsiyon çalışmalarında daha yaygın olarak ağır metal ve organik kirleticiler hedef alınmış ancak, değerli metallerin fiyatlarındaki yükseliş ve sınırlı kaynaklar bu metallerin geri kazanımı amacıyla biyosorpsiyon çalışmalarını bu yöne de sevk etmektedir. Altın, platin ve paladyum gibi değerli metallerin geri kazanımında performans etkinliği değer etkinliğinden daha çok önem taşımaktadır. Bu tür metallerin geri kazanımı amaçlandığında saflık ve geri kazanılan ürün miktarı biyosorpsiyonun bu alanda değerlendirilmesindeki etkili kriterlerden olacaktır. Yakın gelecekte yüksek performanslı biyosorbanların pratik amaçlı geri kazanım için daha etkili kullanılmaları beklentiler arasında yer almaktadır (Park et al., 2010).

İlaç endüstrisinde protein, antikor ve peptitlerin saflaştırılmasında kolon kromatografisi her ne kadar daha etkili gibi görünse de bu amaçla biyosorbanlar da kullanılabilir, ancak biyosorbanların sıcaklık direnci ve otoklav sırasındaki safsızlık salınımı gibi etkenler dikkate alınmalıdır (Park et al., 2010).

Biyosorpsiyonun endüstriyel uygulamalarındaki zorluklar araştırmacıları büyük ölçeklerdeki uygulamalar için hibrit teknolojiler oluşturmaya ve biyosorpsiyon,

biyoindirgenme, biyolojik çökme, yüzdürme, membran teknolojileri ve fotokimyasal/elektrokimyasal gibi varolan bazı teknolojileri kombine olarak kullanmaya yöneltmektedir. (Tsezos and Volesky, 1981; Wang and Chen, 2006). Bu amaçla geniş ölçekli kullanımlar için yeni reaktör sistemleri ve bunların en uygun çalışma koşulları belirlenmelidir (Malik, 2004).

Ağır metal içeren atıksuların kullanıldığı canlı hücrelerin yer aldığı biyosorpsiyon uygulamalarında, canlı hücrenin ağır metal toleransı çok önemlidir. Genetik mühendisliğinin yardımıyla geliştirilmiş modifiye edilmiş canlı organizmalar gelecekte bu problemin çözümünde büyük rol oynayabilir (Malik, 2004).

Biyosorpsiyon, endüstriyel biyoteknolojinin ana bileşenlerinden biri olmasına rağmen araştırmacılar arasında iletişim ve bilgi alışverişini kolaylaştıracak, konuya spesifik uluslararası konferans ve toplantıların bulunmayışı biyosorpsiyon teknolojisinin endüstriyellemesi adına beklenen gelişmeleri yavaşlatmaktadır (Park et al., 2010).

BÖLÜM 5

MATERYAL VE YÖNTEM

5.1. Biyosorbanın Hazırlanması

Çalışmada kullanılan *T. elegans* (ATCC 18191) fungal kültürü Potato Dekstroz Agar (PDA) yatık besiyerinde +4 °C’de muhafaza edilmiştir. Memmert INB400 marka inkübatörde PDA yatık besiyerinde 24°C’de 7 gün inkübe edilen kültürden sıvı besiyerine aşılama yapılmıştır. *T. elegans* fungal kültüründen biyokütle üretimi için kullanılan sıvı bileşenleri (Wang et al., 2007) Çizelge 5.1’de verilmiştir. Besiyeri bileşenlerinin tartılmasında OHAUS EP 214 C marka hassas terazi kullanılmış hazırlanan sıvı besiyeri 0,1 M HCl ile pH’sı 5,5’e ayarlanmıştır. İçlerine 100’er mL sıvı besiyeri konulan ve ağzları pamukla kapatılan erlenler Hirayama HV-50L marka otoklavda 121 °C de 20 dk sterilize edilmiştir.

PDA yatık besiyerlerinde hazırlanan *T. elegans* aşı kültürüne 10 mL steril saf su eklenerek öze yardımıyla misellerin suya geçmesi sağlanmıştır. Misel süspansiyonu, aseptik koşullarda içerisinde steril sıvı besiyeri bulunan erlenlere eşit miktarlarda (1’er mL) aktarılmıştır. Ekimi yapılan kültürler biyokütle üretimi amacıyla çalkalamalı etüvde 150 rpm’de (Gerhart Thermoshake THO 500/1), 24°C’de 7 gün inkübasyona bırakılmıştır.

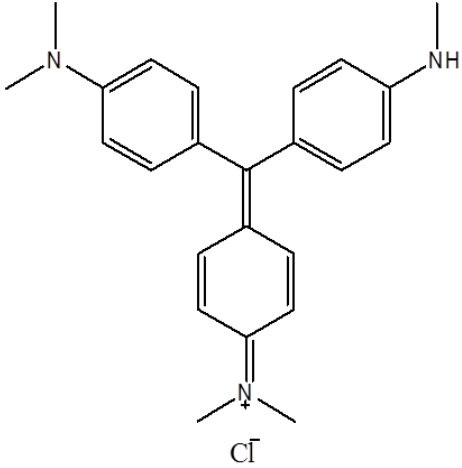
İnkübasyon sonunda oluşan biyoküteller vakumda süzülerek besiyeri ortamından uzaklaştırılmıştır. Biyoküteller deiyonize su ile yıkandıktan sonra petrilere yayılmıştır. Etüvde 60 °C’de kurutulan biyoküteller laboratuvar değirmeninde (IKA A11) öğütüldükten sonra 212 µm boyutundaki elekten geçirilmiş ve 212 µm’lik biyoküteller kullanılmak üzere kapalı cam şişede saklanmıştır.

Çizelge 5.1. *T. elegans* fungal kültürünün sıvı besiyeri bileşenleri (Wang et al., 2007).

Besiyeri bileşenleri	Miktar
Glukoz	20 g
Maya özütü	10 g
KH_2PO_4	2 g
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	2,0642 g
Saf su	1 L

5.2. Reaktiflerin ve Çözeltilerin Hazırlanması

Çalışmada kullanılan MV boyarmaddesinin özellikleri Şekil 5.1’de verilmektedir. Öncelikle bu boyarmaddenin 1 g L^{-1} derişiminde stok çözeltisi hazırlanmış olup, çalışmada kullanılan diğer derişimler bu stok çözeltiden seyreltme yoluyla hazırlanmıştır. Çözeltilerin pH’larının istenilen değerlere ayarlanmasında $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ HCl ve $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ NaOH çözeltileri kullanılmış ve pH ölçümlerinde HANNA HI 221 model pH metre kullanılmıştır.

Boyarmadde adı	Metil Viyole
Kısaltma	MV
Genel adı	Bazik Viyole 1
Diğer adı	Metil Viyole 2B
λ_{\max}	584
Renk indeksi numarası	42535
Kimyasal formül	$C_{24}H_{28}ClN_3$
Mol kütlesi	393,95
Kimyasal yapısı	

Şekil 5.1. MV boyarmaddesinin özellikleri (Li et al., 2010).

5.3. Kesikli Sistemde Biyosorpsiyon Çalışmaları

Kesikli sistemde biyosorpsiyon çalışmaları 100 mL'lik beherler içerisine 25 mL MV çözeltisi konularak çoklu manyetik karıştırıcı üzerinde 200 devir dk^{-1} karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. Biyosorpsiyona; başlangıç pH'sı, biyokütle miktarı, karıştırma süresi, başlangıç boyarmadde derişimi ve sıcaklık parametrelerinin etkisi incelenmiş ve en uygun kesikli sistem biyosorpsiyon koşulları belirlenmiştir. Biyosorpsiyona pH etkisi; pH 2,0–10,0 aralığında, 0,025 g biyosorban ile 100 mg L^{-1} derişimindeki MV çözeltisi, 25°C'de, 60 dk karıştırılarak incelenmiştir. Biyosorpsiyona biyosorban miktarı etkisi ise en uygun pH değerinde (pH=8,0) ve biyosorban miktarı

0,2–1,4 g L⁻¹ aralığında değiştirilerek incelenmiştir. Biyosorpsiyona sıcaklık etkisi 15, 25 ve 45 °C sıcaklıklarda araştırılmıştır. Biyosorpsiyona sıcaklığın önemli bir etkisi gözlenmediğinden kinetik incelemeler 25 °C’de gerçekleştirilmiştir. Biyosorpsiyona temas süresinin etkisi 5–75 dk aralığında incelenmiş ve optimum temas süresi 15 dk olarak tespit edilmiştir. Kinetik incelemeler en uygun pH (pH=8,0) biyosorban miktarı (0,8 g L⁻¹) ve denge süresi (15 dk) parametreleri kullanılmıştır. Başlangıç boyarmadde derişiminin etkisi ise belirlenen en uygun koşullarda başlangıç boyarmadde derişimi 25–1000 mg L⁻¹ aralığında değiştirilerek araştırılmıştır. Biyosorpsiyona iyonik şiddetin etkisi ise yine en uygun biyosorpsiyon koşullarında ve farklı miktarlarda NaCl tuzu içeren 100 mg L⁻¹ derişimindeki boyarmadde çözeltilerinde incelenmiştir. Pb⁺², Cd⁺², Ni⁺², Mn⁺² ve Co⁺² ağır metallerinin biyosorpsiyona etkisi ise boyarmaddenin ve her bir metalin derişimi 100 mg L⁻¹ olan biyosorpsiyon ortamında incelenmiştir. Ayrıca biyosorbanın kesikli sistemde rejenerasyonu incelenmesinde geri alma çözeltisi olarak pH’sı 2 olacak şekilde ayarlanmış saf su kullanılmıştır. Biyosorpsiyon–desorpsiyon süreci 5 kez tekrarlanmış, her desorpsiyon sonrasında biyosorban saf su ile yıkanmıştır.

Biyosorpsiyon süreci sonrasında çözelti 4500 devir dk⁻¹ santrifüj hızında 5 dk santrifüjlenerek biyosorban ayrıldıktan sonra çözeltide kalan boyarmadde derişimleri UV spektrofotometresi (Shimadzu UV–2550) kullanılarak boyarmadde için maksimum dalga boyu olan 584 nm’de tayin edilmiştir.

5.4. Sürekli Sistemde Biyosorpsiyon Çalışmaları

Sürekli akış sisteminde biyosorpsiyon çalışmaları, 25 °C’de 8 mm iç çaplı silindirik cam kolonlarda ve çözelti akış yönü aşağı olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan biyosorbanlar, kolonlar içerisine, sünger filtreler arasında olacak şekilde sıkıştırılmış ve peristaltik pompa ile MV çözeltileri kolondan geçirilmiştir. Ayrıca sadece filtrelerin olduğu kolon sisteminden de MV çözeltisi geçirilmiş ve çıkış çözeltisindeki MV derişiminde herhangi bir azalma olmadığı görülmüştür. Sürekli

sistem koşullarının optimizasyonu sırasında 25 mL, 100 mg L⁻¹ derişiminde ve pH'sı 8,0'a ayarlanmış MV çözeltileri kullanılmıştır.

Sürekli sistemde; akış hızı 0,5–3,0 mL dk⁻¹, biyosorban miktarı 0,8–2,4 g L⁻¹ ve başlangıç boyarmadde derişimi 25–600 mg L⁻¹ aralığında incelenmiştir. Kolon sisteminde boya yüklenmiş biyosorbana geri alma çözeltisi pH'sı 2 olacak şekilde ayarlanmış saf su kullanılarak biyosorbanın rejenerasyon potansiyeli araştırılmış, biyosorpsiyon–desorpsiyon döngüsü 7 tur boyunca tekrarlanmıştır. Ayrıca 0,04 g biyosorban ile paketlenen kolondan yine optimum pH değerinde boyarmadde çözeltisi geçirilmiş ve kolon çıkışındaki boyarmadde derişimleri düzenli aralıklarla tayin edilerek biyosorban için kırılma ve doyma noktaları belirlenmiştir. Bu değerlere ulaşılması için geçen süre ve kolona verilen çözelti hacmi belirlenmiştir. Tüm bu çalışmalarda MV çözeltisi peristaltik pompa yardımıyla kolonlara pompalanmıştır. Pompa ve kolonlar arasında tygon tüp bağlantıları kullanılmıştır.

Çalışmada kesikli ve sürekli sistemdeki tüm biyosorpsiyon verileri üç bağımsız deneyden elde edilen sonuçların aritmetik ortalaması olarak verilmiştir. İstatistiksel değerlendirmelerde SPSS 14,0 ve grafiklerin çizilmesinde Sigma Plot 10,0 kullanılmıştır.

5.5. Biyosorpsiyonun Kinetik Modeller ile Değerlendirilmesi

MV boyarmaddesinin *T. elegans* biyosorbanı üzerine kesikli sistemde biyosorpsiyonu, Lagergren'in yalancı–birinci–derece, yalancı–ikinci–derece kinetik modeli ve tanecik içi difüzyon modelleri ile değerlendirilmiştir.

5.6. Biyosorpsiyonun İzoterm Modelleri ile Değerlendirilmesi

Kesikli ve sürekli sistemde çalışılan biyosorpsiyon verileri Langmuir, Freundlich ve Dubinin–Radushkevich (D–R) izoterm modelleriyle değerlendirilmiştir.

5.7. Atıksu Ortamında Biyosorpsiyon Çalışmaları

Biyosorbanın MV boyarmaddesi için gerçek atıksu ortamındaki biyosorpsiyon performansı kesikli ve sürekli sistemde değerlendirilmiştir. Gerçek atıksu yerel bir fabrikanın metal işleme ünitesinden temin edilmiş ve metal içeriği Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi kullanılarak Cd^{2+} : 1,85 mg L⁻¹, Ni^{2+} : 10,17 mg L⁻¹; Mn^{+2} : 8,93 mg L⁻¹; Cu^{+2} : 275,50 mg L⁻¹; Zn^{+2} : 131,53 mg L⁻¹; Pb^{+2} : 11,99 mg L⁻¹; toplam Fe: 341,25 mg L⁻¹; Na^{+} : 74,90 mg L⁻¹; K^{+} : 15,65 mg L⁻¹; Ca^{+2} : 224,80 mg L⁻¹ ve Mg^{+2} : 111,43 mg L⁻¹ olarak tayin edilmiştir. Atıksu koşullarında biyosorpsiyon çalışması sürekli sistemde belirlenen en uygun koşullar kullanılarak 25 °C’de gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan atıksuların içeriğine derişimi 100 mg L⁻¹ olacak şekilde gerekli miktarlarda MV boyarmaddesi eklenmiştir.

5.8. FTIR Spektrum Analizi

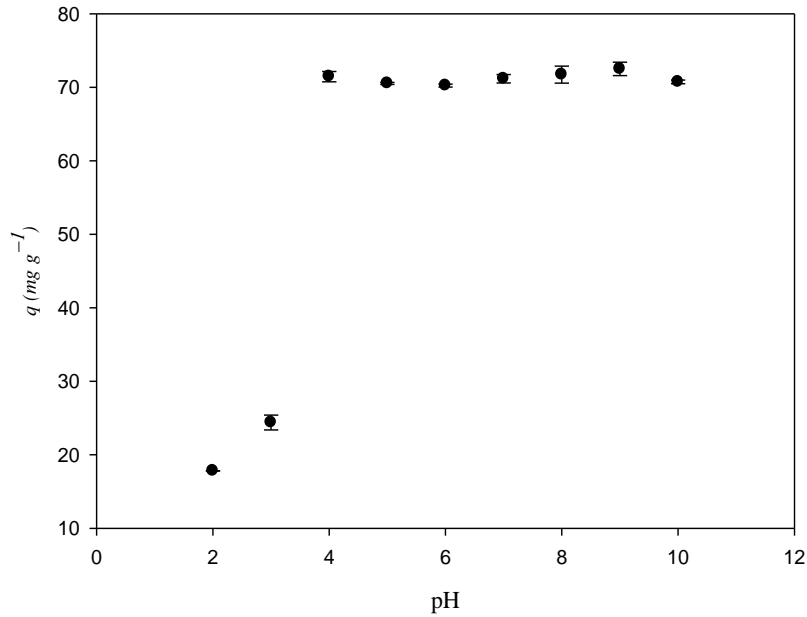
Biyosorban yüzeyinde, biyosorpsiyon sürecinde etkili olabilecek fonksiyonel gruplar FTIR analizi ile belirlenmeye çalışılmıştır. Bu amaçla biyosorbanın biyosorpsiyondan önceki ve sonraki FTIR spektrumları Bruker TENSOR 27 spektrofotometresinde 400–4000 cm⁻¹ bölgesinde alınmıştır.

BÖLÜM 6

DENEYSEL BULGULAR ve TARTIŞMA

6.1. Başlangıç pH Değerinin Biyosorpsiyon Üzerine Etkisi

Biyosorpsiyon ortamının başlangıç derişim pH'sı biyosorpsiyonu etkileyen önemli faktörlerdendir. Farklı pH'lardaki MV çözeltileri ile gerçekleştirilen biyosorpsiyon çalışmasına ait sonuçlar Şekil 6.1'de görülmektedir.



Şekil 6.1. *T. elegans* ile MV biyosorpsiyonuna başlangıç pH'sının etkisi ($C_0= 100 \text{ mg L}^{-1}$, $m= 0,025 \text{ g}$, $V= 25 \text{ mL}$, $t= 60 \text{ dk}$, $T= 25 \text{ }^\circ\text{C}$).

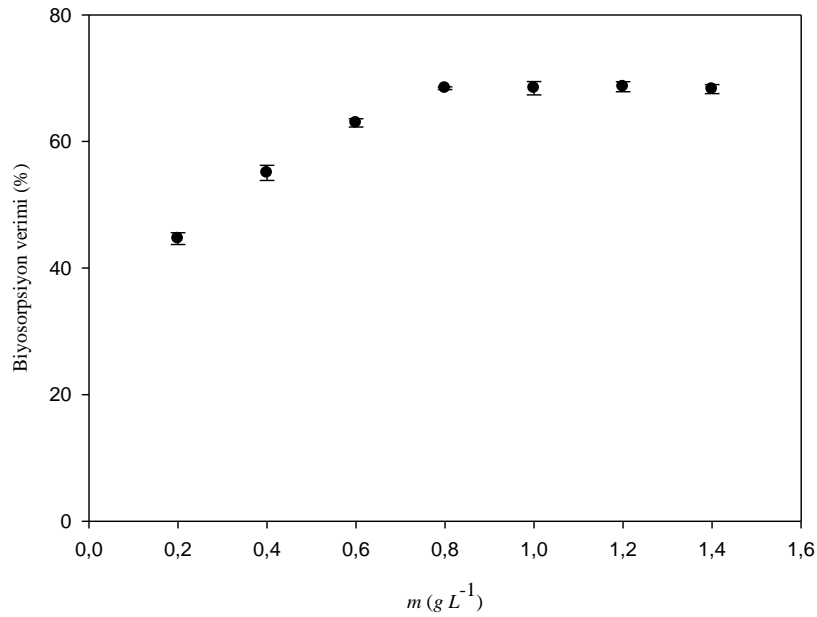
Biyosorbanın biyosorpsiyon kapasitesi pH=2,0–10,0 değerleri arasında izlenmiş ve pH=2,0'da oldukça düşük olan biyosorpsiyon kapasitesi, pH=3,0'da artış göstermiştir. pH=4,0'da en yüksek biyosorpsiyon kapasitesine ulaşılmış ve pH 4,0'dan

daha büyük değerlerde ise kapasitede önemli bir değişiklik gözlemlenmemiştir ($p>0,05$). Düşük pH'larda ($pH<4$) katyonik boyarmadde ve H_3O^+ iyonları arasında biyosorban yüzeyindeki fonksiyonel gruplara bağlanmak adına bir yarışma gerçekleşmekte ve biyosorpsiyon kapasitesi azalmaktadır. pH arttıkça ortamdaki H_3O^+ iyonlarının derişimi azalmakta ve biyosorbanın bağlanma bölgelerinde gerçekleşmeye başlayan deprotonizasyona bağlı olarak biyosorban yüzeyine bağlanan boyarmadde miktarı artmaktadır. Bu nedenle MV boyarmaddesinin biyosorpsiyon için en uygun pH değeri MV çözeltisinin de orijinal pH'sı olan 8,0 seçilmiştir (Ahmad, 2009; Saeed et al., 2010).

T. elegans biyosorbanının izoelektrik noktasının pH 2,5 civarında olduğu en pozitif yüzey yüklerinin pH 2,0 ve en negatif yüzey yükünün de pH 8,0'da gözlemlendiği bildirilmiştir (Arslan, 2011). Böylece bu çalışmada da pH 8,0'da gözlenen yüksek biyosorpsiyon kapasitesi doğrulanmaktadır. Şekil 6.1'den de anlaşıldığı üzere pH 2,5'ten yüksek değerlerde biyosorbanın negatif yüzey yükü ve buna bağlı olarak katyonik boyarmadde biyosorpsiyon kapasitesi artmaktadır.

6.2. Biyosorban Miktarının Biyosorpsiyona Üzerine Etkisi

Kullanılacak biyosorbanın dozajı, sadece etkin biyosorpsiyona değil ekonomik yönden kullanılacak miktarın belirlenmesine de yardımcı olur. *T. elegans* biyosorbanının değişen miktarları ile gerçekleştirilen biyosorpsiyon çalışmasına ait grafik Şekil 6.2'de gösterilmektedir.



Şekil 6.2. *T. elegans* biyosorbanı ile MV biyosorpsiyonuna biyosorban miktarı etkisi ($C_0=100 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH}=8,0$, $V=25 \text{ mL}$, $t=60 \text{ dk}$, $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$).

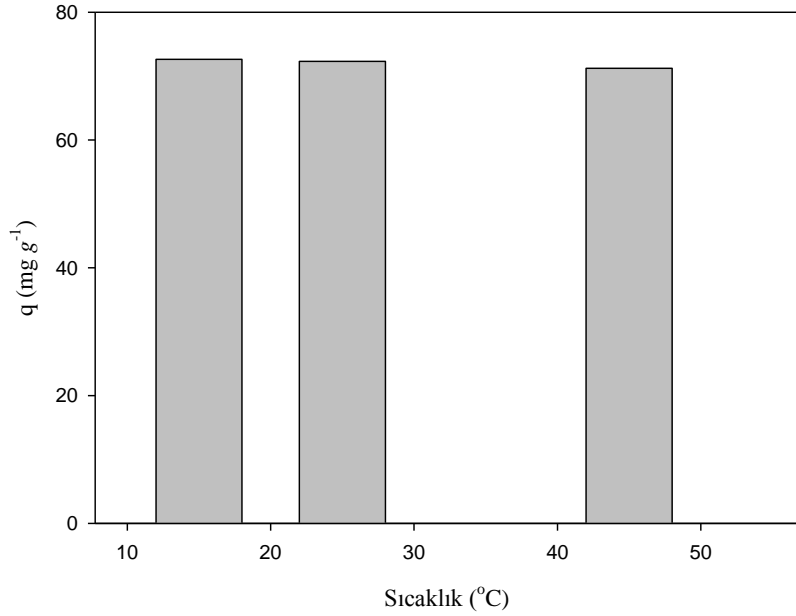
Şekil 6.2’de de görüldüğü gibi kullanılan biyosorban miktarı arttırıldıkça biyosorpsiyon verimi de artmıştır ve $0,8 \text{ g L}^{-1}$ biyosorban miktarından sonra biyosorpsiyon veriminde önemli bir değişim gözlemlenmemiştir ($p>0,05$), böylece biyokütlenin boyarmadde molekülleriyle doygunluğa ulaşmıştır. Bu nedenle tüm deneylerde $0,8 \text{ g L}^{-1}$ biyokütle derişiminde gerçekleştirilmiştir. Biyosorpsiyon veriminde biyosorban miktarı ile gözlenen doğrusal artış, boyarmadde moleküllerinin tutunabileceği biyosorban yüzey alanının artması ile ilişkilendirilmektedir (Wang et al., 2008).

El-Sayed (2011), Metilen Mavisi (MB) ve Kristal Viyole (CV) boyarmaddelerinin hurma çekirdeği biyokütlesi ile biyosorpsiyonu çalışmasında biyosorban miktarlarını $0,4\text{--}10 \text{ g L}^{-1}$ aralığında değiştirmiş ve en uygun biyosorban miktarını MB için 8 g L^{-1} , CV için ise 6 g L^{-1} olarak bulmuş ve bu çalışmadaki gibi biyosorban miktarı ile biyosorpsiyon verimi arasında doğrusal bir artış gözlemlemiştir.

Li ve arkadaşları, Pu–erh çayı tozları biyosorbanı ile Metil Viyole boyarmaddesi biyosorpsiyonunda biyosorban miktarı çalışmalarını $2\text{--}8\text{ g L}^{-1}$ aralığında değiştirmişler ve MV boyarmaddesi biyosorpsiyonu için en uygun biyosorban miktarını $4,8\text{ g L}^{-1}$ olarak bulmuşlardır. Ayrıca bu çalışmada da biyosorban miktarıyla biyosorpsiyon verimi arasındaki ilişki çalışmamızda biyosorban miktarıyla MV boyarmaddesi biyosorpsiyonu verimi arasındaki ilişkiyle benzerlik göstermektedir (Li et al., 2010).

6.3. Sıcaklık ve Karıştırma Süresinin Biyosorpsiyon Üzerine Etkisi

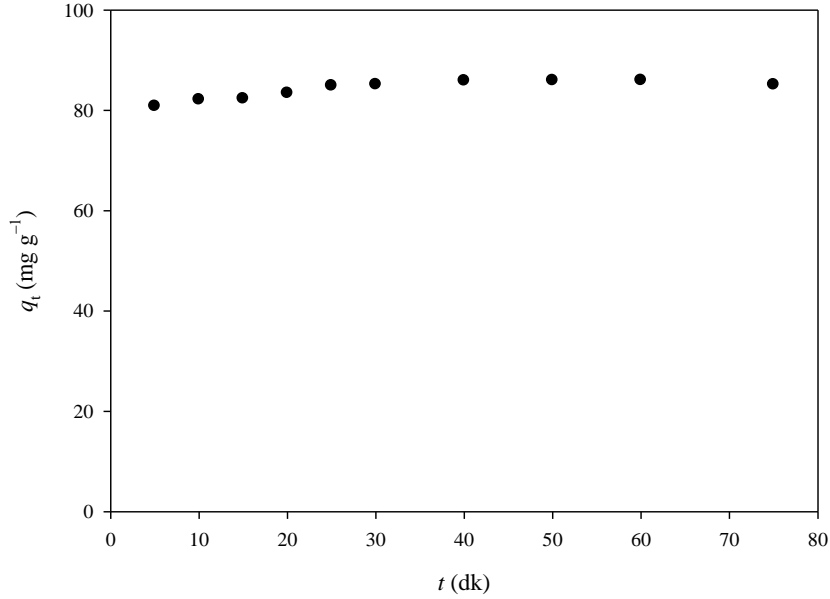
T. elegans fungal biyokütlesiyle farklı sıcaklıklarda (15, 25 ve 45 °C) gerçekleştirilen MV biyosorpsiyonuna ait grafik Şekil 6.4’de sunulmaktadır.



Şekil 6.3. *T. elegans* ile farklı sıcaklıklarda MV biyosorpsiyonu ($C_o= 100\text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH}=8,0$, $V= 25\text{ mL}$, $t= 60\text{ dk}$, $m=0,8\text{ g L}^{-1}$, $T= 25\text{ °C}$).

Şekil 6.3’e göre çalışılan 3 farklı sıcaklıkta da biyosorpsiyon kapasitesinde önemli bir değişiklik gözlemlenmemiştir. Bu nedenle yapılan bütün çalışmalar 25°C ’de gerçekleştirilmiştir.

Karıştırma süresi biyosorpsiyon çalışmalarında bir diğer önemli değişkendir. Şekil 6.4’de *T. elegans* biyokütlesi ile MV boyarmaddesinin farklı sürelerdeki biyosorpsiyon kapasitelerine ait değerler gösterilmektedir.



Şekil 6.4. *T. elegans* biyosorbanı ile MV biyosorpsiyonuna sürenin etkisi ($C_o= 100 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH}=8,0$, $V= 25 \text{ mL}$, $m=0,8 \text{ g L}^{-1}$).

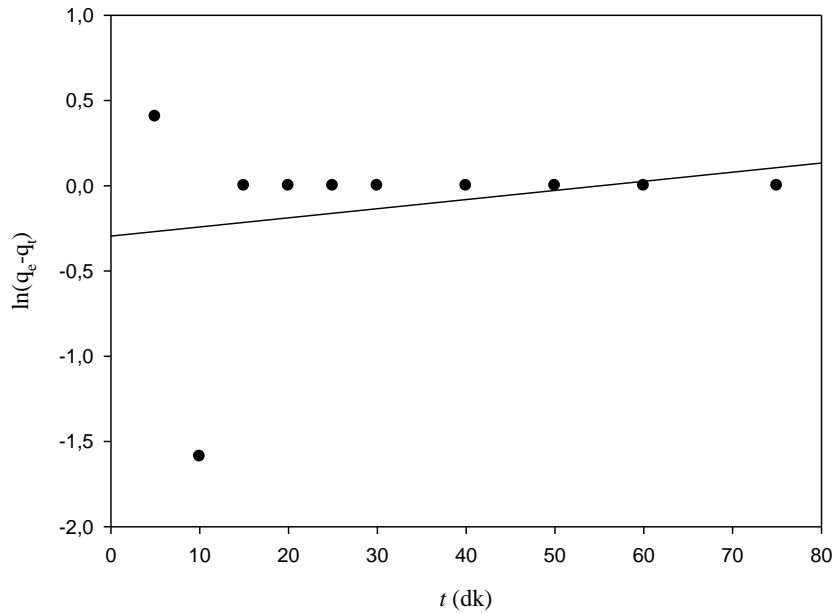
Şekil 6.4’e göre biyosorpsiyonun 15 dakikadan itibaren dengeye ulaştığı gözlemlenmiştir. Denge süresinden sonra biyosorbanın biyosorpsiyon kapasitesinde kaydadeğer bir değişiklik gözlemlenmemiştir ($p>0,05$). Biyosorpsiyon uygulamalarında kısa sayılabilecek biyosorpsiyon süreleri, biyosorbanların geniş ölçekli uygulamaları için oldukça önemli parametreler arasındadır. Literatürde de bu çalışmadaki gibi kısa sayılabilecek sürelerde gerçekleşen biyosorpsiyon çalışmaları bulunmaktadır.

Pyracantha coccinea biyokütlesi Metilen Mavisi boyarmaddesi biyosorpsiyonunda biyosorpsiyon dengesi 35 dk gibi kısa sayılabilecek bir sürede kurulduğu bildirilmiştir (Akar et al., 2009b).

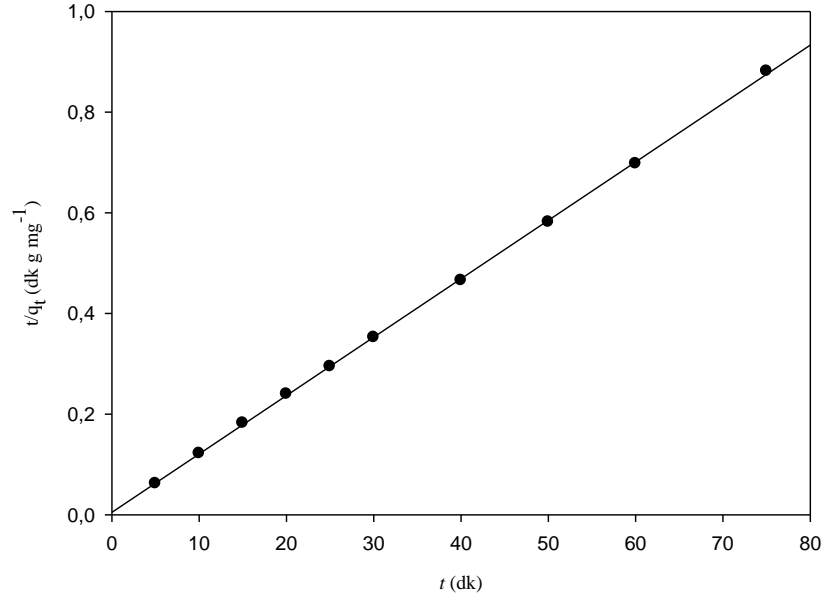
Phaseolus vulgaris atıklarıyla Reaktif Kırmızısı 198 boyarmaddesinin biyosorpsiyonunun incelendiği bir başka çalışmada biyosorpsiyon dengesine 20 dk da ulaşıldığı gözlemlenmiştir (Tunali Akar et al., 2009).

6.4. Biyosorpsiyonun Kinetik Değerlendirilmesi

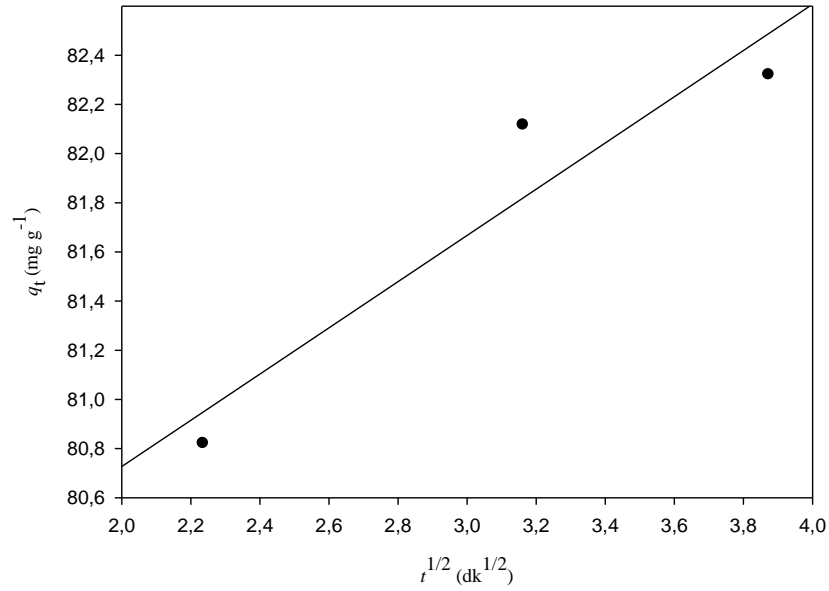
Biyosorpsiyon mekanizmasının daha iyi aydınlatılabilmek için MV boyarmaddesi biyosorpsiyonu verilerine uygulanan Lagergren yalancı–birinci–derece, yalancı–ikinci–derece kinetik ve tanecik içi difüzyon modellerine ait grafikler sırasıyla Şekil 6.5–6.7’de gösterilmektedir.



Şekil 6.5. *T. elegans* biyosorbanı ile MV boyarmaddesinin biyosorpsiyonu için Lagergren yalancı–birinci–dereceden kinetik grafiği.



Şekil 6.6. *T. elegans* biyosorbanı ile MV boyarmaddesinin biyosorpsiyonu için yalancı-ikinci-dereceden kinetik grafiği.



Şekil 6.7. *T. elegans* biyosorbanı ile MV boyarmaddesinin biyosorpsiyonu için tanecik içi difüzyon grafiği.

Grafiksel olarak Şekil 6.5–6.7 arasında sunulan Lagergren yalancı–birinci–derece, yalancı–ikinci–derece ve tanecik içi difüzyon modellemelerine ait parametreler Çizelge 6.1’de sunulmaktadır.

Çizelge 6.1. *T. elegans* biyosorbanı ile MV boyarmaddesinin biyosorpsiyonuna ait kinetik parametreler

	k_1 (dk ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	r^2
Yalancı–birinci–derece	$5,35 \times 10^{-3}$	$7,44 \times 10^{-1}$	0,053
	k_2 (g mg ⁻¹ dk ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	r^2
Yalancı–ikinci–derece	$2,73 \times 10^{-2}$	86,21	0,999
	k_p (mg g ⁻¹ dk ^{-1/2})	C (mg g ⁻¹)	r^2
Tanecik içi difüzyon	0,940	78,85	0,900

Çizelge 6.1’de modellere ait r^2 değerleri incelendiğinde biyosorpsiyona daha çok Yalancı–ikinci–derece kinetik medeline uygunluk gösterdiği görülmektedir. Ayrıca biyosorpsiyon sürecinin 15 dk’ya kadar tanecik içi difüzyon modeli ile de uyumlu olduğu belirlenmiştir.

6.5. Sürekli Sistemde Biyosorpsiyon

Sürekli sistem biyosorpsiyon uygulamaları endüstriyel ölçekli arıtım sistemleri için oldukça önemlidir. Bu çalışmalarda dolgulu yatak kolonlarının kullanılması basit uygulama, yüksek verim ve biyosorbanın tekrar kullanımında kolaylık sağlaması gibi avantajlar sağlamaktadır (Aksu, 2005). Çizelge 6.2’de MV boyarmaddesinin *T. elegans* biyokütlesiyle sürekli akış sistemi biyosorpsiyonu çalışmalarına ait bulgular yer almaktadır.

Çizelge 6.2. Sürekli akış sisteminde *T.elegans* ile MV boyarmaddesi biyosorpsiyonuna akış hızı ve biyosorban miktarının etkisi

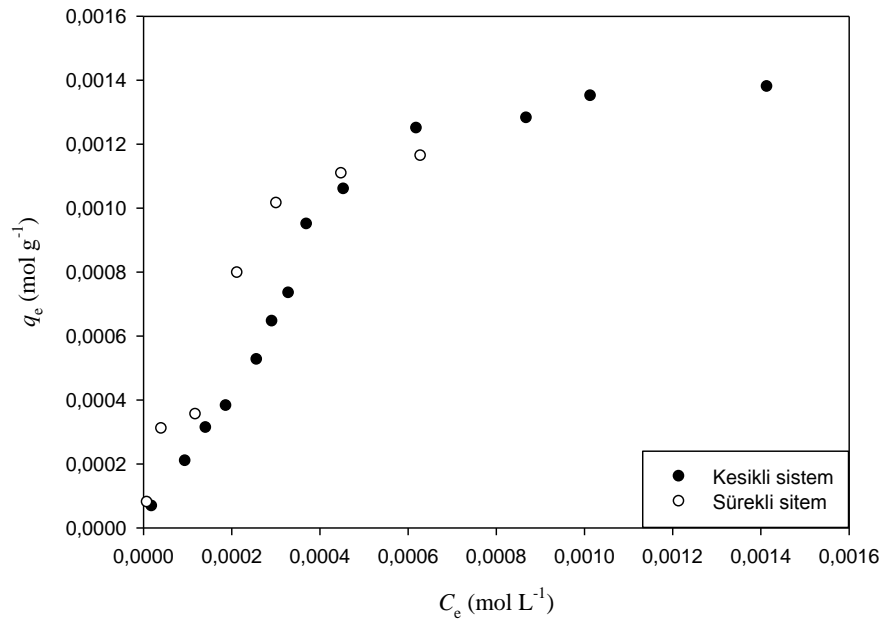
Akış hızı (mL dk⁻¹)	0,5	1,0	2,0	3,0	
Biyosorpsiyon verimi (%)	95,89	95,76	94,53	93,68	
Biyosorban miktarı (g L⁻¹)	0,8	1,2	1,6	2,0	2,4
Biyosorpsiyon verimi (%)	95,76	96,01	94,26	92,37	89,77

Farklı akış hızlarında (0,5, 1,0, 2,0 ve 3,0 mL dk⁻¹) sürekli sistem biyosorpsiyonu incelendiğinde en uygun akış hızının 1,0 mL dk⁻¹ olduğu görülmektedir. Düşük akış hızlarında boyarmadde ile biyosorban arasındaki etkileşim süresi artmaktadır. Akış hızı arttırıldıkça bu etkileşim azalmakta ve biyosorpsiyon kapasitesinde düşüş gözlenmektedir (Gupta and Suhas, 2009).

Ayrıca çalışmada, sürekli akış sisteminde 1,0 mL dk⁻¹ akış hızında, 0,8 g L⁻¹ ile 2,4 g L⁻¹ arasında değişen biyosorban miktarları ile değişik yatak yükseklikleri sağlanmıştır. Çizelge 6.2'den de görüleceği üzere 0,8 g L⁻¹'de yüksek bir verim elde edilmiş ve 1,6 g L⁻¹'ye kadar önemli bir değişiklik gözlenmemiştir, bu miktardan sonra ise biyosorpsiyon veriminde düşüş gözlenmiştir. Biyosorban miktarındaki artış bazen biyosorpsiyon veriminde düşüşe neden olabilmektedir. Miktarın artmasıyla biyosorban taneciklerinin topaklanmasına bağlı olarak biyosorbanın bağlanma noktalarının kapanabildiği ve bu nedenle de biyosorpsiyon veriminde düşüş gözlenebildiği diğer araştırmacılar tarafından da açıklanmıştır (Crini et al., 2008; Ahmad, 2009; Saeed et al., 2010).

6.6. Biyosorpsiyon İzotermeleri

Kesikli sistem ve sürekli sistem biyosorpsiyon çalışmaları için biyosorpsiyon izotermeleri Şekil 6.8’de verilmiştir. Freundlich, Langmuir ve Dubinin–Radushkevich modellerine ait izoterm parametreleri ise Çizelge 6.3’de verilmektedir.



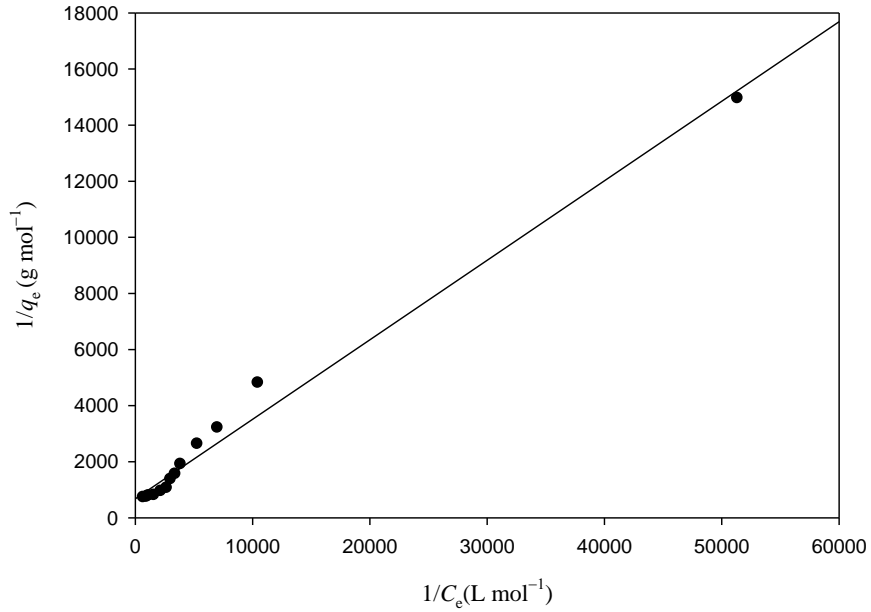
Şekil 6.8. *T. elegans* biyosorbanı ile MV boyarmaddesinin biyosorpsiyonu için kesikli ve sürekli sistemlerde genel izoterm grafiği.

Genel izoterm grafiği incelendiğinde hem kesikli hem de sürekli sistemlerde biyosorbanın biyosorpsiyon kapasitesi artan boyarmadde derişimi ile artış göstermekte ve kapasitede belirli derişimden sonra önemli bir değişiklik meydana gelmemektedir.

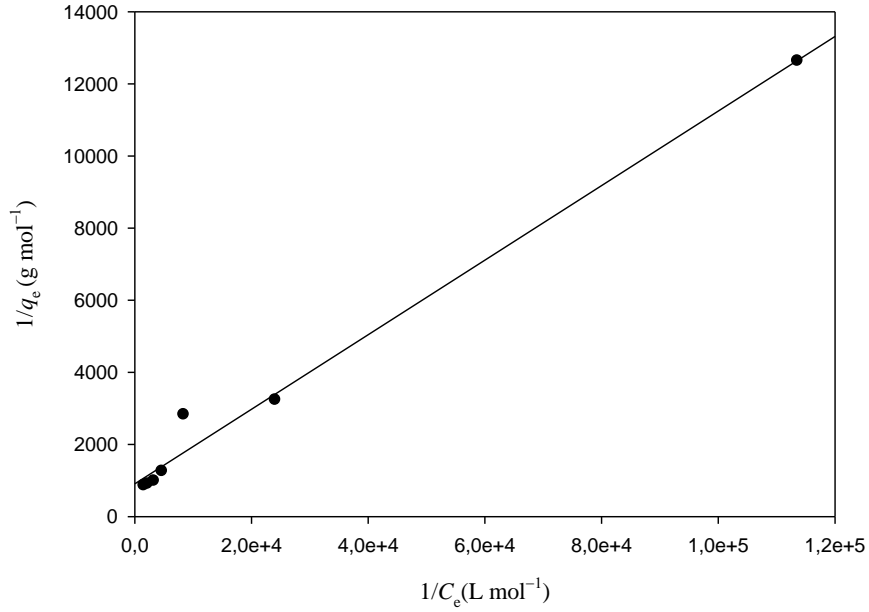
Çizelge 6.3. Kesikli ve Sürekli sistemde MV boyarmaddesinin biyosorpsiyonu için izoterm parametreleri

Biyosorpsiyon sistemi	Langmuir		Freundlich		Dubinin–Radushkevich (D–R)					
	q_{\max} (mol g ⁻¹)	K_L (L mol ⁻¹)	r_L^2	n	K_F (L g ⁻¹)	r_L^2	q_{\max} (mol g ⁻¹)	β (mol ² kJ ⁻²)	r_{D-R}^2	E (kJ mol ⁻¹)
Kesikli	1,47x10 ⁻³	2,40x10 ³	0,986	1,291	0,3195	0,958	1,15x10 ⁻²	2,85x10 ⁻³	0,967	13,24
Kolon	1,10x10 ⁻³	8,78x10 ³	0,988	1,559	2,34x10 ⁻¹	0,964	7,99x10 ⁻³	2,34x10 ⁻³	0,964	14,603

Çizelge 6.3'deki r^2 değerleri karşılaştırıldığında, hem kesikli hem de sürekli sistemdeki biyosorpsiyonun Langmuir izoterm modeline uygun olduğu görülmektedir. Kesikli ve sürekli sistemde Langmuir izotermi için hesaplanan R_L değerleri sırasıyla 0,141 ve 0,069 olduğu gözönüne alındığında MV boyarmaddesinin *T. elegans* biyosorbanı üzerine biyosorpsiyon sürecinin istemli olduğu düşünülebilir ($0 < R_L < 1$). Kesikli ve sürekli sistem biyosorpsiyon kapasiteleri sırasıyla $1,47 \times 10^{-3}$ mol g^{-1} ($579,11$ mg g^{-1}), $1,10 \times 10^{-3}$ mol g^{-1} ($433,35$ mg g^{-1}). Şekil 6.9 ve 6.10'da kesikli ve sürekli sisteme ait Langmuir izoterm grafikleri sunulmaktadır.



Şekil 6.9. Kesikli sistemde *T. elegans* biyosorbanı ile MV boyarmaddesinin biyosorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği



Şekil 6.10. Sürekli sistemde *T. elegans* biyosorbanı ile MV boyarmaddesinin biyosorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği

MV ve bazı katyonik boyarmaddelerin değişik sorbanlar üzerine sorpsiyonundan elde edilen maksimum sorpsiyon kapasiteleri ve literatür bilgileri Çizelge 6.4'te verilmiştir.

Çizelge 6.4. Literatürde çeşitli sorbanlar ile MV boyarmaddesi ve bazı katyonik boyarmaddeler için yapılan çalışmalar ve sorpsiyon kapasiteleri

Sorban Materyali	Boyarmadde	Sorpsiyon Kapasitesi (mg g ⁻¹)	Referans
Pirinç kepeği	Crystal Viyole	42,25	Wang et al., 2008
Çöl çiçeği yaprağı	CrystalViyole	4,14	Ali and Muhammed, 2008
Portakal kabuğu	Methyl Viyole	14,30	Annadurai et al., 2004
Talaş	Methyl Viyole	37,83	Parab et al., 2009
Zencefil atığı	Methyl Viyole	64,90	Malarvizhi and Ho, 2010
Domates bitkisi kökü	Crystal Viyole	94,34	Kannan et al., 2009
<i>Aspegillus wentii</i>	Metilen Mavi	3,30	Acemioğlu et al., 2010

Çizelge 6.4. Literatürde çeşitli sorbanlar ile MV boyarmaddesi ve bazı katyonik boyarmaddeler için yapılan çalışmalar ve sorpsiyon kapasiteleri (devam)

Sorban Materyali	Boyarmadde	Sorpsiyon Kapasitesi (mg g ⁻¹)	Referans
Fosforik asitle elde edilen aktif karbon	Crystal Viyole	60,42	Senthilkumaar et al., 2006
Sülfirik asitle elde edilen aktif karbon	Crystal Viyole	85,84	Senthilkumaar et al., 2006
Jackfruit yaprağı tozu	Crystal Viyole	43,39	Saha et al., 2012
<i>Spirodela polyrrhiza</i>	Metilen Mavi	144,93	Waranusantigul et al., 2003
Ananas yaprağı tozu	Crystal Viyole	78,22	Chakraborty et al., 2012
<i>Nostoc linckia</i>	Crystal Viyole	72,11	Mona et al., 2011
Greyfurt kabuğu	Crystal Viyole	254,16	Saeed et al., 2010
Buğday kamışı	Methyl Viyole	227,27	Gonga et al., 2008
Çapraz bağlanmış amfoterik nişasta	Methyl Viyole	333,33	Xua et al., 2006
<i>Fomes fomentarius</i>	Metilen Mavi	249,92	Maurya et al., 2006
<i>T. elegans</i>	Methyl Viyole	579,11	Bu çalışmada

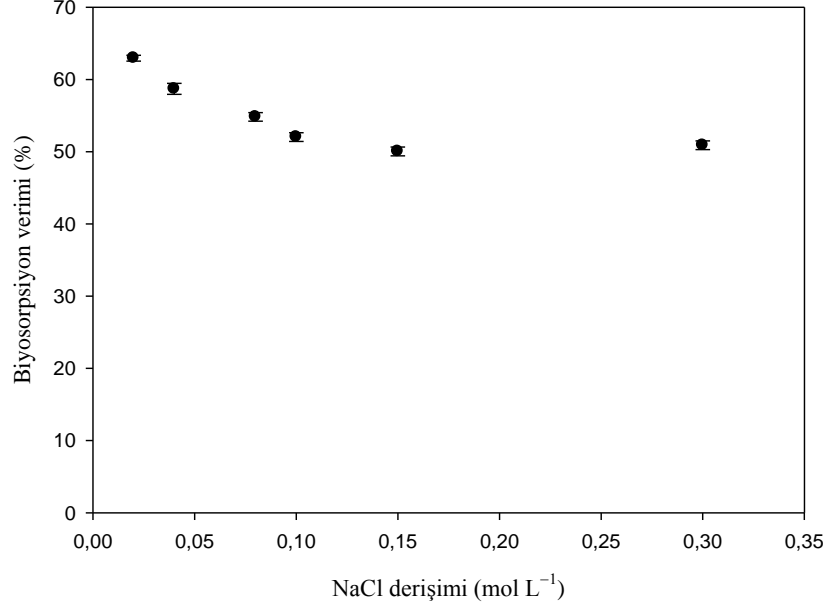
Çizelge 6.4'den de görülebileceği gibi bu çalışmada kesikli sistemde elde edilen maksimum sorpsiyon kapasitesi değerinin, literatürdeki çeşitli sorbanlar için bildirilen kapasite değerlerinden oldukça yüksek olduğunu söylemek mümkündür.

6.7. Boyarmadde Gideriminde Yabancı İyon Etkisi

6.7.1. Biyosorpsiyona tuz derişiminin etkisi

T. elegans ile MV boyarmaddesi biyosorpsiyonuna tuz derişimi etkisini incelemek için biyosorpsiyon ortamındaki NaCl derişimleri 0,02 mol L⁻¹ ile 0,3 mol L⁻¹

arasında değiştirilmiş ve NaCl içeren ortamlarda kaydedilen biyosorpsiyon verimleri Şekil 6.11’de sunulmuştur.



Şekil 6.11. *T. elegans* biyosorbanın MV biyosorpsiyon performansına NaCl derişiminin etkisi. ($C_o= 100 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH}=8,0$, $V= 25 \text{ mL}$, $m=0,8 \text{ g L}^{-1}$ $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$, $t=15 \text{ dk}$)

Şekil 6.11’de görülebileceği gibi NaCl derişimi arttıkça MV boyarmaddesinin biyosorpsiyon kapasitesi düşmektedir. Bunu Na^+ iyonlarının MV katyonik boyarmaddesi ile biyosorbanın bağlanma bölgelerine bağlanmak adına yarışma içerisine girmesi ile ilişkilendirmek mümkündür. Ancak $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ derişiminde halen %50’nin üzerinde bir biyosorpsiyon verimi gözlenmesi biyokütle için bir avantaj olarak düşünülebilir.

6.7.2. Biyosorpsiyona ağır metal etkisi

Bu aşamada beş farklı ağır metal varlığında *T. elegans* biyosorbanının MV boyarmaddesi biyosorpsiyonu incelenmiştir. Pb^{+2} , Cd^{+2} , Mn^{+2} , Ni^{+2} ve Co^{+2} ağır

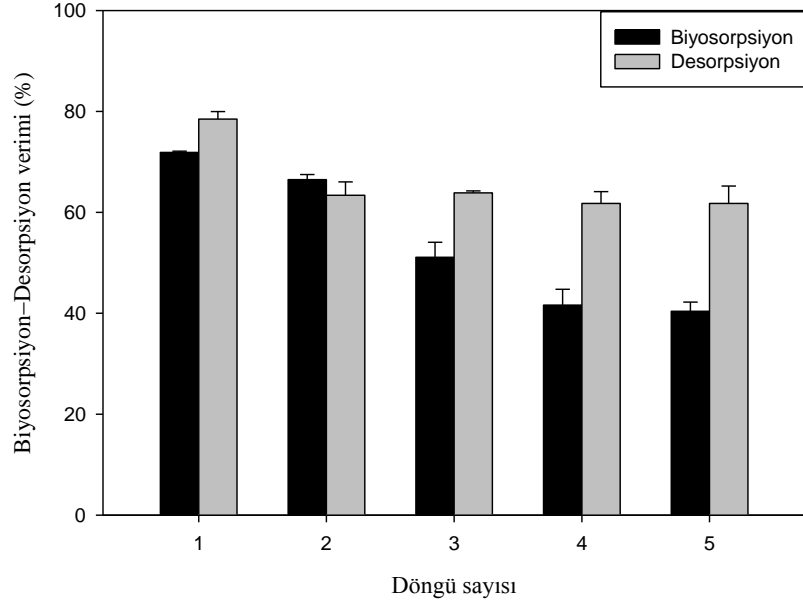
metallerinin varlığında MV biyosorpsiyon veriminin %35,16'ya biyosorpsiyon kapasitesinin ise $52,47 \text{ mg g}^{-1}$ 'a kadar düştüğü gözlemlenmiştir. Yaklaşık %33'lük bu verim kaybı, Pb^{+2} , Cd^{+2} , Mn^{+2} , Ni^{+2} ve Co^{+2} ağır metallerinin MV katyonik boyarmaddesi ile *T. elegans* biyosorbanı üzerindeki bağlanma bölgelerine bağlanmak adına bir yarışma içine girmesiyle ilişkilendirilebilir.

6.8. Atıksu Ortamında Biyosorpsiyon

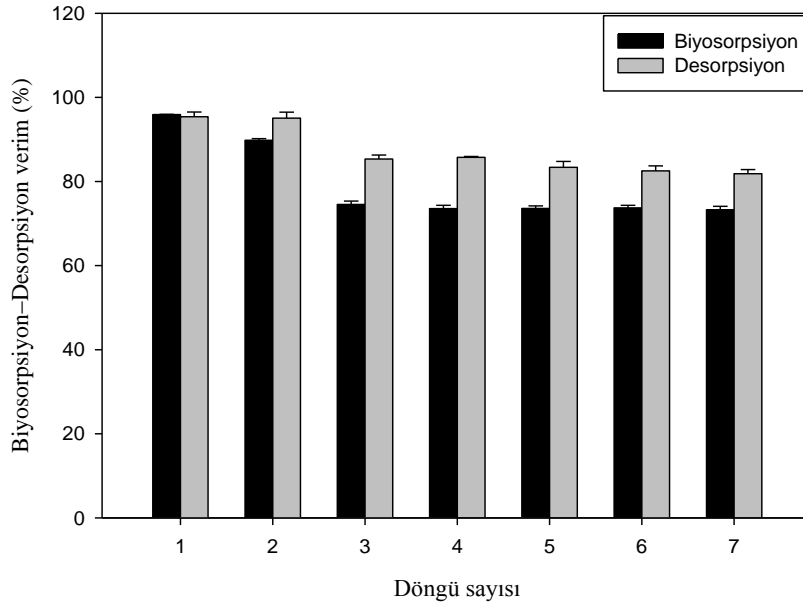
T. elegans biyosorbanı ile MV boyarmaddesi biyosorpsiyonu içeriği Bölüm 5.7'de verilen gerçek atıksu ortamında çalışılmış, kesikli ve sürekli sistem biyosorpsiyon verimleri sırasıyla %52,39 ve %60,91 olarak bulunmuştur. Her iki sistemdeki biyosorpsiyon verimlerde sırasıyla yaklaşık %16 ve %36 oranındaki düşüşü atıksu içeriğindeki katyonik bileşiklerin MV biyosorpsiyonu mekanizmasına yarışmalı olarak katıldığı şeklinde yorumlanabilir.

6.9. Desorpsiyon ve Tekrar Kullanılabilirlik

Biyosorbanın tekrar kullanımı, boyarmaddenin geri alınıp değerlendirilebilmesi endüstriyel açıdan çok büyük önem taşımaktadır. Bu açıdan desorpsiyon çalışmaları hem kesikli hem de sürekli sistemlerde incelenmiştir. Kesikli ve sürekli sistem desorpsiyon çalışmalarına ait grafikler sırasıyla Şekil 6.12 ve Şekil 6.13'de gösterilmektedir.



Şekil 6.12. Kesikli sistemde *T. elegans* biyosorbanı ile MV boyarmaddesinin biyosorpsiyon-desorpsiyon grafiği.



Şekil 6.13. Sürekli sistemde *T. elegans* biyosorbanı ile MV boyarmaddesinin biyosorpsiyon-desorpsiyon grafiği.

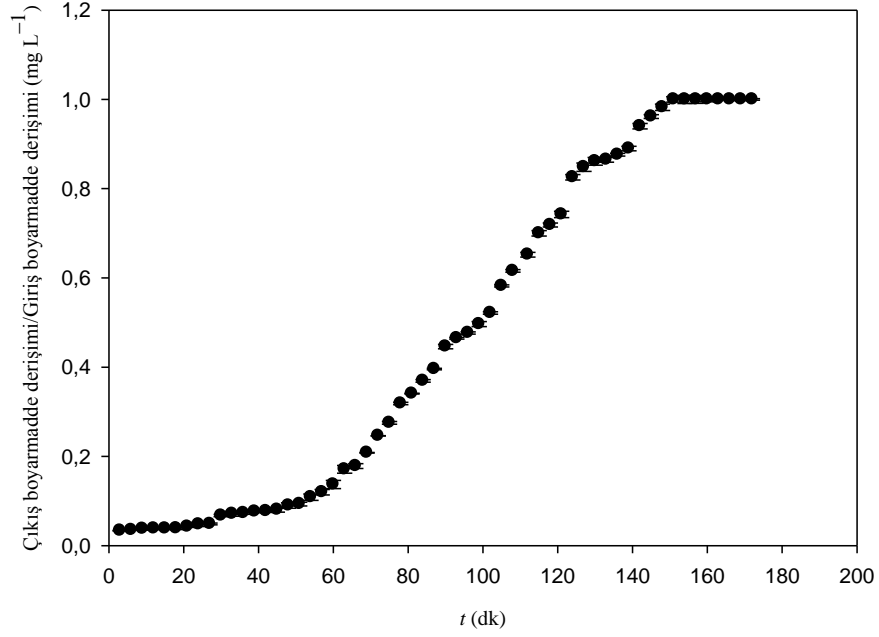
Şekil 6.12’de görüldüğü gibi kesikli sistem biyosorpsiyon veriminde 1. turdan 3. tura kadar bir düşüş 4. ve 5. turlarda da %41 civarında sabitlenme eğilimi gözlenmiştir. Desorpsiyon verimlerinde ise 2. turdan itibaren %63–61 arasında sabitlenme eğilimi gözlemlenmiştir. Biyosorpsiyon veriminin 3. turdan sonra %30 civarında bir düşüş göstermesinden dolayı biyosorbanın sürekli sistemde 3 tur boyunca daha etkili kullanılabilceği söylenebilir.

Şekil 6.13’de görüldüğü gibi 3. Turdan itibaren, sürekli sistem biyosorpsiyon verimi %74–73 civarında, desorpsiyon verimi ise %82 civarında bir sabitlenme eğilimi göstermektedir. Biyosorpsiyon ve desorpsiyon verimlerinin 3. turdan itibaren uzunca bir süre hemen hemen sabit kalması önerilen biyosorbanın tekrar kullanım özelliğine sahip olduğunu göstermektedir.

Kesikli ve sürekli sistemde biyosorbanın rejenerasyon (yenilenebilme) özelliğini iyileştirmek adına immobilizasyon ve modifikasyon gibi çeşitli işlemlerin uygulanması sonucu daha verimli sistemler elde edilebileceği düşünülebilir.

6.10. Kırılma Eğrisi

Biyosorbanın endüstriyel ölçekte kullanılabilirliğini test etmek amacıyla sürekli sistemde büyük hacimde boyarmadde çözeltisi hazırlanarak kırılma eğrisi elde edilmeye çalışılmıştır (Şekil 6.14).

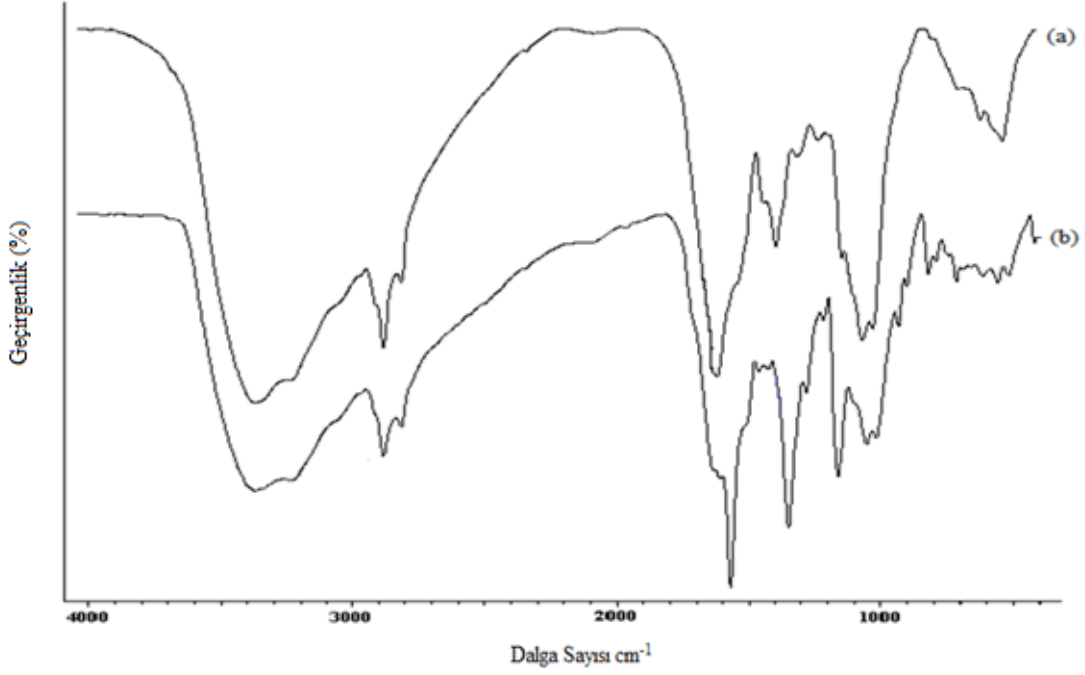


Şekil 6.14. *T. elegans* biyosorbanı ile MV boyarmaddesinin biyosorpsiyonuna ait kırılma eğrisi.

Kırılma eğrisi çalışması kolona paketlenen 0,04 g biyosorban ile gerçekleştirilmiştir. Çalışmada yaklaşık 60 dk'ya kadar MV boyarmaddesinin etkili bir şekilde sulu ortamdan uzaklaştırıldığı görülmüştür. Bu süreyi uzatmak adına yine immobilize veya modifiye biyomateryal kullanımı düşünülebilir, fakat farklı kolon ve farklı biyosorban miktarı kullanımının da bu süreyi etkileyeceği unutulmamalıdır.

6.11. FTIR Analizi

T. elegans biyosorbanının MV biyosorpsiyonundan (a) önceki ve (b) sonraki FTIR spektrumları Şekil 6.15'de sunulmaktadır.



Şekil 6.15. *T. elegans* biyosorbanının biyosorpsiyondan; (a) önceki ve (b) sonraki FTIR spektrumları.

T. elegans biyokütlesinin biyosorpsiyondan önceki (a) ve biyosorpsiyondan sonraki (b) FTIR spektrumları Şekil 6.15’de görülmektedir. Fungal biyokütlenin FTIR spektrumunda (Arslan, 2011) 3422 cm^{-1} ($-\text{OH}$, $-\text{NH}$ gerilme titreşimleri), 2926 ve 2856 cm^{-1} ($-\text{CH}_2$ ve $-\text{CH}_3$ gruplarının gerilme titreşimleri), 1456 ve 1325 cm^{-1} ($-\text{CH}_2$ ve $-\text{CH}_3$ gruplarının eğilme titreşimleri), 1633 cm^{-1} (amid kaynaklı karbonil gerilme titreşimi), 1407 cm^{-1} ($\text{C}-\text{N}$ gerilme titreşimi), 1242 ve 1151 cm^{-1} (sırasıyla asimetrik ve simetrik $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ gerilme titreşimleri), 1072 cm^{-1} (karbonil grubu $\text{C}-\text{O}$ gerilme titreşimi hidroksil grubu eğilme titreşimi veya $\text{P}-\text{O}$ gerilme titreşimi) ve 1031 cm^{-1} ($\text{P}-\text{OH}$ gerilme titreşimi) kaydadeğer pikler olarak görülmektedir. Metil Viyole biyosorpsiyonu sonrasında 3422 cm^{-1} pikinin 3417 cm^{-1} değerine kaydığı gözlenmiştir. Boyarmadde yapısında bulunan $-\text{NH}$ grubunun bu değişime katkıda bulunduğu düşünülebilir. Yine boyarmadde biyosorpsiyonundan sonra 1633 cm^{-1} , de gözlenen pikin ortadan kalktığı net olarak görülmektedir. Bu bulguya göre amid kaynaklı karbonil grubunun

biyosorpsiyonda etkili olduğu düşünölmektedir. Ayrıca 1587 cm^{-1} (C=C) gerilmesi ile 1365 ve 1172 cm^{-1} lerde (C-N gerilmeleri) gözlenen pikler boyarmadde biyosorpsiyonundan sonra ortaya çıkmıştır. Bu pikler Şolpan ve arkadaşları (2003) tarafından Metil Viyole boyarmaddesi için bildirilen FTIR spektrumu pikleri ile de örtüşmektedir. Bundan başka yine MV biyosorpsiyonu sonrasında gözlenen 829 cm^{-1} pikinde (para substitüye benzen) tüm bu bulgularla birlikte bu boyarmaddenin *T. elegans* biyosorbantı üzerine biyosorpsiyonunu doğrulamaktadır.

BÖLÜM 7

SONUÇ

Bu çalışmada serbest *Thamnidium elegans* biyosorbanı ile bir tekstil boyarmaddesi olan Metil Viyole boyarmaddesinin sulu ortamlardan uzaklaştırılmasına yönelik biyosorpsiyon koşulları araştırılmıştır. Deneysel çalışmalar kesikli sistem ve sürekli sistem olmak üzere iki farklı yöntem kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kesikli sistemde gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda denge süresi, biyosorban miktarı, pH, başlangıç boyarmadde derişimi ve sıcaklık gibi parametrelerin boyarmadde giderimi üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Sürekli sistemde gerçekleştirilen çalışmalarda ise adsorban miktarı ve akış hızı gibi parametrelerin biyosorpsiyon kapasitesine etkisi incelenmiş ve her iki sistemde de biyosorpsiyon süreci için optimum koşullar belirlenmiştir. Kesikli sistem çalışmalarında optimum pH=8 ve biyosorban miktarı 0,8 g L⁻¹ olarak bulunmuştur. Sürekli sistemde ise biyosorban miktarı 0,8 g L⁻¹ ve akış hızı 1 mL dk⁻¹ olarak belirlenmiştir. MV biyosorpsiyonu yalancı-ikinci-dereceden reaksiyon kinetiği ile açıklanmıştır. Yapılan çalışmalarda biyosorpsiyon kapasitesine sıcaklığın bir etkisi olmadığı görülmüştür. MV biyosorpsiyonunun daha çok Langmuir izotermi ile tanımlandığı belirlenmiş ve maksimum biyosorpsiyon kapasitesi 579,11 mg g⁻¹, sürekli sistemde ise 433,35 mg g⁻¹ olarak bulunmuştur.

Sonuçlar *T. elegans* biyosorbanının, MV katyonik boyarmaddesinin sulu çözelti ortamından uzaklaştırılmasında alternatif, ekonomik ve etkili bir biyosorban olabileceğini düşündürmektedir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Acemioglu, B., 2004, Adsorption of Congo Red from aqueous solution onto calcium-rich fly ash, *Journal of Colloid and Interface Science*, 274, 371–379.
- Acemioglu, B., Kertmen, M., Digrak, M. and Alma, M. H., 2010, Use of *Aspergillus wentii* for biosorption of Methylene Blue from aqueous solution, *African Journal Biotechnology*, 9 (6), 874–881p.
- Ahmad, R., 2009, Studies on adsorption of crystal Viyole dye from aqueous solution onto coniferous pinus bark powder (CPBP), *Journal of Hazardous Materials*, 171, 767–773.
- Akar, T., Tunali, S., Ozcan, A. S. and Ozcan, A., 2008, Biosorption of a textile dye (Acid Blue 40) by cone biomass of *Thuja orientalis*: Estimation of equilibrium, thermodynamic and kinetic parameters, *Bioresource Technology*, 99, 3057–3065
- Akar, T., Tunali Akar, S., Tosun, I., Kaynak, Z., Ozkara, E., Yeni, O. and Sahin, E., 2009a, An attractive agro-industrial by-product in environmental cleanup: Dye biosorption potential of untreated olive pomace, *Journal of Hazardous Materials*, 166, 1217–1225.
- Akar, T., Tunali Akar, S., Anilan, B. and Gorgulu, A., 2009b, Assessment of cationic dye biosorption characteristics of untreated and non-conventional biomass: *Pyracantha coccinea* berries, *Journal of Hazardous Materials*, 168, 1302–1309.
- Akar, T., Tunali Akar, S., Tosun, İ., Kaynak, Z., Kavas, E. and Incirkus, G., 2009c, Assessment of the biosorption characteristics of a macro-fungus for the decolorization of Acid Red 44 (AR44) dye, *Journal of Hazardous Materials*, 171 865–871.
- Akar, T., Tunali Akar, S. and Celik, S., 2010a, Biosorption performance of surface modified biomass obtained from *Pyracantha coccinea* for the decolorization of dye contaminated solutions, *Chemical Engineering Journal*, 160, 466–472.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Akar, T. and Divrikoglu, M., 2010b, Biosorption applications of modified fungal biomass for decolorization of Reactive Red 2 contaminated solutions: Batch and dynamic flow mode studies, *Bioresource Technology*, 101, 7271–7277.
- Akar, T. and Celik, S., 2011, Efficient biosorption of a reactive dye from contaminated media by *Neurospora sitophila cells–Zea mays* silk tissue biomass system, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 86, 1332–1341.
- Aksu, Z., 1988, Atıksulardaki ağır metal iyonlarının yeşil alglerden *Chlorella vulgaris* 'e biyosorpsiyonunun kesikli düzende karıştırılmalı ve akışkan yatak tepkime kaplarında incelenmesi, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 190 s.
- Aksu, Z. and Donmez, G., 2003, A comparative study on the biosorption characteristics of some yeasts for Remazol Blue Reactive dye, *Chemosphere*, 50, 1075–1083.
- Aksu, Z., 2005, Application of biosorption for the removal of organic pollutants: A review, *Process Biochemistry*, 40, 997–1026.
- Aksu, Z. and Tezer, S., 2005, Biosorption of reactive dyes on the green alga *Chlorella vulgaris*, *Process Biochemistry*, 40, 1347–1361.
- Aksu and Çağatay, 2006, Investigation of biosorption of Gemazol Turquoise Blue–G reactive dye by dried *Rhizopusarrhizus* in batch and continuous systems, *Separation and Purification Technology*, 48, 24–25
- Aksu, Z. and Isoglu, A., 2007, Use of dried sugar beet pulp for binary biosorption of Gemazol Turquoise Blue–G Reactive dye and copper(II) ions: Equilibrium modeling, *Chemical Engineering Journal*, 127, 1–3, 177–188
- Aksu, Z. and Karabayır, G., 2008, Comparison of biosorption properties of different kinds of fungi for the removal of Gryfalan Black RL metal–complex dye, *Bioresource Technology*, 99 (16), 7730–7741.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Aksu, Z., Ertuğrul, S. and Dönmez, G., 2009, Single and binary chromium(VI) and Remazol Black B biosorption properties of *Phormidium* sp., Journal of Hazardous Materials, 168, 310–318.
- Aksu, Z. and Balibek, E., 2010, Effect of salinity on metal–complex dye biosorption by *Rhizopus arrhizus*, Journal of Environmental Management, 91, 1546–1555.
- Ali, H. and Muhammad, S.K., 2008, Biosorption of crystal Viyole from water on leaf biomass of *Calotropis procera*, Journal of Environmental Science and Technology, 1, 143–150.
- Allen, R.L.M., 1971, Colour Chemistry, Nelson Publication, Great Britain, 193 p.
- Alyüz, B. and Veli, S., 2005, Low–cost adsorbents used in heavy metal contaminated waste water treatment, Journal of Engineering and Natural Sciences, 3, 94–105.
- Anjaneya, O., Santoshkumar, M., Anand, S.N. and Karegoudar, T.B., 2009, Biosorption of Acid Violet dye from aqueous solutions using native biomass of a new isolate of *Penicillium* sp., International Biodeterioratin & Biodegradation, 63, 782–787.
- Annadurai, G., Juang, R.–S. and Lee, D.–J., 2004, Use of cellulose–based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions, Journal of Hazardous Materials, 92, 263–274.
- Arslan, I., Akmehmet Balcioglu, I. and Bahnemann D.W., 2000, Advanced chemical oxidation of Reactive dyes in simulated dyehouse effluents by ferrioxalate–Fenton UV–A and TiO₂ UV–A processes, Dyes and Pigments, 47, 207–218.
- Arslan, S., 2011, Sulu ortamlardan Reaktif Kırmızısı 198 boyarmaddesinin giderimi için *Thamnidium elegans* fungal biyosorbanının biyosorpsiyon özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 101 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Asgher, M. and Bhatti, H., 2010, Mechanistic and kinetic evaluation of biosorption of Reactive azo dyes by free, immobilized and chemically treated *Citrus sinensis* waste biomass, *Ecological Engineering*, 36, 12, 1660–1665.
- Aspland, J.R., 1992, Disperse dyes and their application to polyester, *Textile Chemist and Colorist*, 24 (2), 19–23.
- Atımtay, A. ve Yetis, Ü., 1992. Kimyasal Arıtım Yöntemleri. Kimya Mühendisleri Odası Endüstriyel Atıksu Arıtımı Teknik Okulu, Ankara, 27 Nisan–1 Mayıs, 1992, Endüstriyel Atıksu Arıtımı, 67–87, Türkiye.
- Banat, I.M., Nigam, P., Singh, D. and Marchant, R., 1996, Microbial decolorization of textile–dye containing effluents: A review, *Bioresource Technology*, 58, 217–227.
- Başer İ. ve İnanıcı Y., 1990, Boyarmadde Kimyası, Marmara Üniversitesi Yayın No: 482, İstanbul, 216 s.
- Başbüyük, M., Yüceer, A. ve Yılmaz, T., 1998, Tekstil Atıksularında Renk Giderilmesinde Kullanılan İleri Teknolojiler, I. Atıksu Sempozyumu, Kayseri, 82–86, 451 s.
- Basibuyuk, M. and Forster, C. F., 2003., An examination of adsorption characteristics of a basic dye (Maxilon red BL–N) on to live activated sludge system, *Process Biochemistry*, 38 (9), 1311–1316.
- Bayramoglu, G. and Arica, M.Y., 2006, Biosorption of benzidine based textile dyes Direct Blue 1 and Direct Red 128 using native and heat–treated biomass of *Trametes versicolor*, *Journal of Hazardous Materials*, 143, 135–143.
- Beckers–Maessen C.M.H., 1994, Toxicity Tests in WWO Law Regulatory Framework, RIZA Document 94, 0171 p.
- Berkün, M., 2006, Atıksu Arıtma ve Deniz Deşarjı Yapıları, Seçkin, 374 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Brierley, J.A., 1990, Production and application of a *Bacillus*-based product for use in metals biosorption, In: Biosorption of Heavy Metals, B. Volesky, (Ed.) pp. 305–312, Boca Raton, FL, CRC Press.
- Butter, T.J., Evison, I.M., Hancock, J.C. and Holland, F.S., 1995, Removal and Recovery of Cadmium from Diluted Aqueous Streams by Biosorption, Elution and Electrolysis, Proceeding of 9th Forum for Applied Biotechnology, Med Fac Landbouww Univ. Gent., 2581–2584.
- Caner, O., 1998, Beyaz Çürükçül Mantar *Phanerochaete chrysosporium* ile Tekstil Endüstrisi Atıksularının Arıtılması, Doktora Tezi, İstanbul Üniv. Fen Bilimleri Ens., İstanbul.
- Chakraborty, S., Chowdhury, S. and Saha, P., 2012, Insight into biosorption equilibrium, kinetics and thermodynamics of Crystal Violet onto *Ananas comosus* (pineapple) leaf powder, Applied. Water Science, 2, 135–141.
- Chatzifragkou, A., Makri, A., Belka, A., Papanikolaou, S., Bellou, S., Mavrou, M Mastoridou, M., Mystriotti, P., Onjaro, G. and Aggelis, G., 2011, Biotechnological conversions of biodiesel derived waste glycerol by yeast and fungal species, Energy, 36, 1097–1108.
- Chojnacka, K., 2010, Biosorption and bioaccumulation the prospects for practical applications, Environment International, 36, 299–307.
- Chowdhury, S., Chakraborty, S. and Saha, P., 2011, Biosorption of Basic Green 4 from aqueous solution by *Ananas comosus* (pineapple) leaf powder, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 84, 520–527.
- Christie R.M., 2001, Colour Chemistry, RSC Publication, England, 206 p.
- Chu, H.C. and Chen, K.M., 2002, Reuse of tivated sludge biomass: II. The rate processes for the adsorption of Basic dyes on biomass, Process Biochemistry, 37, 1129–1134.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Crini, G. 2006 Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Bioresource Technology*, 9 (7), 1061–1085.
- Crini, G. and Badot, P.M., 2008, Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal by aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature, *Progress in Polymer Science*, 33, 399–447.
- Clarke, E.A. and Anliker, R., 1980, *Handbook of Environmental Chemistry, Anthropogenic Compounds*, Springer-Verlag, 3, 181–215.
- Çolak, F., Atar, N. and Olgun, A., 2009, Biosorption of Acidic dyes from aqueous solution by *Paenibacillus macerans*: Kinetic, thermodynamic and equilibrium studies, *Chemical Engineering Journal*, 150, 122–130.
- Daneshvar, E., Kousha, M., Sohrabi, M.S., Khataee, A. and Converti, A., 2012, Biosorption of three acid dyes by the brown macroalga *Stoechospermum marginatum*: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies, *Chemical Engineering Journal*, 195–196, 297–306
- Deniz, F. and Saygideger, S., 2010, Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of Acid Orange 52 dye biosorption by *Paulownia tomentosa* Steud. leaf powder as a low-cost natural biosorbent, *Bioresource Technology*, 101, 14, 5137–5143.
- Deniz, F., Karaman, S. and Saygideger, S., 2011, Biosorption of a model Basic dye onto *Pinus brutia* Ten.: Evaluating of equilibrium, kinetic and thermodynamic data, *Desalination*, 270, 199–205.
- Demir A., Kanat G. ve Debik E., 2000, Atıksu arıtımında fiziksel, kimyasal ve biyolojik metodlar, Yıldız Teknik Üniversitesi Yayınları, 175 s.
- Diniz, W., Weber, M.E., Volesky, B. and Naja, G., 2008, Column biosorption of lanthanum and europium by *Sargassum*, *Water Research*, 42, 363–371.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Doğar, Ç., Gürses, A., Açıkyıldız, M. and Özkan, E., 2010, Thermodynamics and kinetic studies of biosorption of a Basic dye from aqueous solution using Green algae *Ulothrix* sp., *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 76, 279–285.
- Dotto, G., Cadaval, T. and Pinto, L., 2012, Use of *Spirulina platensis* micro and nanoparticles for the removal synthetic dyes from aqueous solutions by biosorption, *Process Biochemistry*, 47, 1335–1343.
- Dubinin, M.M. and Radushkevich, L.V., 1947, Equation of the characteristic curve of activated charcoal, *Proceedings of the Academy of Sciences, Physical Chemistry Section, U.S.S.R.*, 55, 331–333.
- Eckenfelder, W.W., 2000, *Industrial Water Pollution Control*, Mc Graw–Hill, 584 p.
- El–Sayed, G.O., 2011, Removal of Methylene Blue and Crystal Violet from aqueous solutions by palm kernel fiber, *Desalination*, 272, 225–232.
- Erdem, B., 2004, Na–Bentonit ve Organo–bentonit üzerine boya adsorpsiyonunun incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 74 s.
- Erşahin, M., 2005, Mısır işleme atıksularının anaerobik arıtımına ADM1 modelinin uygulanması, İTÜ Merkez Kütüphanesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.
- Ertaş, M., Acemioğlu, B., Alma, M.H. and Usta M., 2010, Removal of methylene blue from aqueous solution using cotton stalk, cotton waste and cotton dust, *Journal of Hazardous Materials*, 183, 421–427
- Evans, G.M. and Furlong, J.C., 2003, *Environmental Biotechnology: Theory and Application*, Chichester West Sussex: J. Wiley, 285 p.
- Farah, J.Y., El–Gendy, N.S. and Farahat, L., 2007, Biosorption of Astrazone Blue Basic dye from an aqueous solution using dried biomass of Baker’s yeast, *Journal of Hazardous Materials*, 148, 402–408.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Fernandez, M., Nunell, G., Bonelli, P. and Cukierman, A., 2012, Batch and dynamic biosorption of Basic dyes from binary solutions by alkaline-treated cypress cone chips, *Bioresource Technology*, 106, 55–62.
- Fiorentin, L., Trigueros, D., Módenes, A., Espinoza–Quiñones, F., Pereira, N., Barros, S. and Santos, O., 2010, Biosorption of Reactive Blue 5G dye onto drying Orange bagasse in batch system: Kinetic and equilibrium modeling, *Chemical Engineering Journal*, 163, 1–2, 68–77.
- Forgacs, E., Cserhati, T. and Oros, G., 2004, Removal of synthetic dyes from wastewaters: A review, *Environmental International*, 30, 953–971.
- Freundlich, H.M.F., 1906, Über die adsorption in lösungen, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 57, 385–470.
- Fu, Y. and Viraraghavan, T., 2001, Fungal decolorization of dye wastewater: A review, *Bioresource Technology*, 79 (3), 251–262.
- Gadd, G.M., 2009, Biosorption: Critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 84, 13–28.
- Gallagher, K.A., Healy, M.G. and Allen, S.J., 1997, Biosorption of synthetic dye and metal ions from aqueous effluents using fungal biomass, *Studies in Environmental Science*, 66, 27–50.
- Ghimire, S.K., Lama, Y.C., Tripathi, G.R., Schmitt, S. and Aumeeruddy, Y., Thomas 2001. Conservation of Plant Resources, Community Development and Training in Applied Ethnobotany at Shey–Phoksundo National Park and its Bufferzone, Dolpa. Fourth Year. WWF/Nepal Program, Report Series No. 41, WWF Nepal Program, Kathmandu, Nepal.
- Gong, R., Ding, Y., Li, M., Yang, C., Liu, H. and Sun, Y., 2005, Utilization of powdered peanut hull as biosorbent for removal of anionic dyes from aqueous solution, *Dyes and Pigments*, 64, 187–192.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Gong, R., Zhang, X., Liu, H., Sun, Y. and Liu, B., 2007, Uptake of cationic dyes from aqueous solution by biosorption onto granular kohlrabi peel, *Bioresource Technology* 98, 1319–1323.
- Gonga, R., Zhua, S., Zhanga, D., Chenb, J., Nia, S. and Guana, R., 2008, Adsorption behavior of cationic dyes on citric Acid esterifying wheat straw: kinetic and thermodynamic profile, *Desalination*, 230, 220–228.
- Gupta, V.K. and Suhas, 2009, Application of low-cost adsorbent for dye removal: A review, *Journal of Environmental Management*, 90, 2313–2342.
- Gürcüm, B.H., 2005, *Tekstil Malzeme Bilgisi*, 1. Basım Grafiker Yayınları, 321–328.
- Hall, K.R., Eagleton, L.C., Acrivos, A. and Vermeulen, T., 1966, Pore and solid diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions, *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 5, 212–223.
- Hasany, S.M. and Chaudhary, M.H., 1996, Sorption potential of Hare River sand for the removal of antimony from Acidic aqueous solution, *Applied Radiation and Isotopes*, 47, 467–471.
- Helfferich, F., 1962, *Ion Exchange*, McGraw Hill, New York, USA, 166 p.
- Ho, Y.S. and McKay, G., 1998, Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood, *Process Safety and Environmental Protection*, 76 (B2), 183–191.
- Horikoshi, K., 1979, Production and industrial applications of betacyclodextrin, *Process Biochemistry*, 14, 26–30.
- Hu, T.L., 1992, Sorption of Reactive dyes by *Aeromonas* biomass, *Water Science and Technology*, 26, 357–366.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Hunger, K., 2003, *Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications*, Wiley–VCH: Weinheim, 660 p.
- Iqbal, M. and Saeed, A., 2007, Biosorption of Reactive dye by loofa sponge–immobilized fungal biomass of *Phanerochaete chrysosporium*, *Process Biochemistry*, 42, 1160–1164.
- İTKİB AR&GE ve Mevzuat Şubesi, 2005, *Tekstil ve Konfeksiyon Sektöründe Ekoloji ve Ekolojik Etiketler*.
- Jonhson, I., Wharfe, J., Tinsley, D. and Boumphery, R., 1996, *Toxicity Based Consents Pilot Study*, Technical Report, UK., 35 p.
- Jördening, H.J. and Winter, J., 2005, *Environmental Biotechnology: Concepts and Applications*, Weinheim: Wiley–VCH, 463 p.
- Kannan, C., Buvaneswari, N. and Palvannan, T., 2009, Removal of plant poisoning dyes by adsorption on tomato plant root and Green carbon from aqueous solution and its recovery, *Desalination*, 249, 1132–1138.
- Kaushik, P. and Malik, A., 2009, Fungal dye decolourization: Recent advances and future potential, *Environment International*, 35, 127–141.
- Keskinkan, O., Göksu, M.Z.L., Yüceer, A., Basıbüyük, M. and Forster, C.F., 2003, Heavy metal adsorption characteristics of a submerged aquatic plant (*Myriophyllum spicatum*), *Process Biochemistry*, 39 (2), 179–183.
- Khalaf, M., 2008, Biosorption of Reactive dye from textile wastewater by non–viable biomass of *Aspergillus niger* and *Spirogyra* sp., *Bioresource Technology*, 99, 6631–6634.
- Kousha, M., Daneshvar, E., Dopeikar, H., Taghani, D. and Bhatnagar, A., 2012, Box–Behnken design optimization of Acid Black 1 dye biosorption by different brown macroalgae, *Chemical Engineering Journal*, 179, 158–168.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Kuhnt, M., Bitsch, F., Ponelle, M., Fehr, T. and Sanglier, J.J., 1997, Microbial conversion of rapamycin, *Enzyme and Microbial Technology*, 21, 405–412.
- Kumar, R. and Ahmad, R., 2011, Biosorption of hazardous Crystal Violet dye from aqueous solution onto treated ginger waste (TGW), *Desalination*, 265, 1–3, 112–118.
- Kumari, K. and Abraham, T.E., 2007, Biosorption of anionic textile dyes by nonviable biomass of fungi and yeast, *Bioresource Technology*, 98, 1704–1710.
- Kurbanova, R., Mirzaoğlu, R., Ahmedova, G., Şeker, R. ve Özcan, E., 1998, *Boya ve Tekstil Kimyası ve Teknolojisi*, Selçuk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Yayınları, 263 s.
- Lagergren, S., 1898, Zur theorie der sagenannten adsorption geliöster stoffe, *Kunglika Svenska vetenskapsakademiens, Handlingar*, 24, 1–39.
- Langmuir, I., 1918, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *Journal of American Chemical Society*, 40, 1361–1403.
- Li, P., Su, Y., Wang, Y., Liu, B. and Sun, L., 2010, Bioadsorption of methyl Violet from aqueous solution onto Pu–erh tea powder, *Journal of Hazardous Materials*, 179, 43–48.
- Lin, S.H. and Lin, C.M., 1993, Treatment of textile waste effluents by ozonation and chemical coagulation, *Water Research*, 27, 1743–1748.
- Lin, S.H. and Peng, C.F., 1994, Treatment of textile wastewater by electrochemical method, *Water Research*, 28, 277–282.
- Lucas, M.S., Amaral, C., Sampaio, A., Peres, J.A. and Dias, A.A., 2006, Biodegradation of the diazo dye Reactive Black 5 by a wild isolate of *Candida oleophila*, *Enzyme and Microbial Technology*, 39, 51–55.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Naumczyk, J., Szyprkiewicz, L. and Zilio–Grandi, F., 1996, Electrochemical Treatment of Textile Wastewaters, *Water Science and Technology*, 34, 17–24.
- Nacera, Y. and Aicha, B., 2006, Equilibrium and kinetic modelling of Methylene Blue biosorption by pretreated dead *Streptomyces rimosus*, Effect of temperature, *Chemical Engineering Journal* 119 121–125.
- Nayar, G.P., Crawshaw, G.J., and Neufeld J.L., 1979, Tularemia in a group of nonhuman primates, *Journal of the American Veterinary Medical Association*, 175 (9), 962–963.
- Nunn, D.M., 1979, *The Dyeing of Synthetic–Polymer And Acetate Fibers*. University of Bradford, Dyers Company Publications Trust, England, 358 p.
- Madigan, T.M., Martingo, J. M. and Parker, J., 2001, *Brock Biology of Microorganisms*, Prentice Hall, New Jersey, 986 p.
- Malarvizhi, R. and Ho, Y.–S., 2010, The influence of pH and the structure of the dye molecules on adsorption isotherm modeling using activated carbon, *Desalination*, 264, 97–101.
- Malik, A., 2004, Metal bioremediation through growing cells, *Environment International*, 30, 261–278.
- Mao, J., Won, S.W., Vijayaraghavan, K. and Yun, Y., 2009, Surface modification of *Corynebacterium glutamicum* for enhanced Reactive Red 4 biosorption, *Bioresource Technology*, 100, 1463–1466.
- Maurya, N.S., Mittal, A.K., Cornel, P. and Rother, E., 2006, Biosorption of dyes using dead macro fungi: effect of dye structure, ionic strength and pH, *Bioresource Technology*, 97, 512–521
- McCarty, P. and Rittmann, B. E., 2001, *Environmental Biotechnology*, The McGraw Hill–Companies, New York, 975 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- McKay, G., 1984, Analytical solution using a pore diffusion model for a pseudoirreversible isotherm for the adsorption of Basic dye on silica AICHE Journal, 30, 692–697.
- Meyer, J. M., 1977, Pigment fluorescent et métabolisme du fer chez *Pseudomonas fluorescens*, Thèse d'Etat, Strasbourg, 328.
- Meyer, U., 1981, Biodegradation of Synthetic Organic Colorants, Microbial Degradation of Xenobiotic and Recalcitrant Compounds, Leisinger, T., Cook, A.M., Hunter, R., Nuesch, J. (Eds.), Academic Press, 12, 371–385.
- Mittal, A.K. and Gupta, S.K., 1996, Biosorption of cationic dyes by dead macrofungus *Fomitopsis carnea*: Batch studies, Water Science and Technology, 34, 81–87.
- Modak, J.M., Natarajan, K.A. and Saha, B., 1996, Biosorption of copper and zinc using waste *Aspergillus niger* biomass, Mineral Metallurgical Process, 13, 52–57.
- Mohan, V., Ramanaiah, S., Sarma, P., 2008, Biosorption of Direct azo dye from aqueous phase onto *Spirogyra* sp. 102: Evaluation of kinetics and mechanistic aspects, Biochemical Engineering Journal 38 61–69.
- Mona, S., Kaushik, A. and Kaushik, C.P., 2011, Biosorption of Reactive dye by waste biomass of *Nostoc linckia*, Ecological Engineering, 37, 1589–1594.
- O'Mahony, T., Guibal, E. and Tobin, J.M., 2002, Reactive dye biosorption by *Rhizopus arrhizus* biomass, Enzyme and Microbial Technology, 31, 456–463.
- Olivo, H.F., Osorio-Lozana, A. and Peebles, T.L., 2005, Microbial oxidation/amidation of benzhydrylsulfanyl acetic Acid. Synthesis of (+)-modafinil, Tetrahedron: Asymmetry, 16, 3507–3511.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Özer, A., 1994, Atık sulardaki ağır metal iyonlarının *Rhizopus arrhizus* ve *Schizomeris leibleinii* Kütz'e adsorpsiyonunun farklı reaktör tiplerinde incelenmesi, Doktora tezi, Fırat Üniversitesi–Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, 269 s.
- Özer, A., Akkaya G. and Turabik, M., 2005, The biosorption of Acid Kırmızı 337 and Acid Blue 324 on *Enteromorpha prolifera*: The application of nonlinear regression analysis to dye biosorption, Chemical Engineering Journal, 112, 181–190.
- Özer, A., Akkaya, G. and Turabik, M., 2006, Biosorption of Acid Blue 290 (AB 290) and Acid Blue 324 (AB 324) dyes on *Spirogyra rhizopus*, Journal of Hazardous Materials, B135, 355–364.
- Öztürk, İ., 1999, Anaerobik Bioteknoloji ve Atık Arıtımındaki Uygulamaları, Su Vakfı Yayınları, 320 s.
- Öztürk, İ., Timur, H. ve Koşkan, U., 2005, atıksu arıtımının esasları, T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı.
- Padmesh, T., Vijayaraghavan, K., Sekaran, G. and Velan, M., 2005, Batch and column studies on biosorption of Acid dyes on fresh water macro alga *Azolla filiculoides*, Journal of Hazardous Materials, B125, 121–129.
- Padmesh, T., Vijayaraghavan, K., Sekaran, G. and Velan, M., 2006, Application of *Azolla rongpong* on biosorption of Acid Red 88, Acid Green 3, Acid Orange 7 and Acid Blue 15 from synthetic solutions, Chemical Engineering Journal, 122, 55–63.
- Papanikolaou, S., Andre, A., Diamantopoulou, P., Philippoussis, A., Sarris, D. and Komatis, M., 2010, Biotechnological conversions of bio–diesel derived waste glycerol into added–value compounds by higher fungi: production of biomass, single cell oil and oxalic acid, Industrial Crops and Products, 31, 407–416.
- Papic, S., Koprivanac, N., Bozic, A.L. and Metes, A., 2004, Removal of some Reactive dyes from synthetic wastewaters by combined Al (III) coagulation/carbon adsorption process, Dyes and Pigments, 62, 291–298.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Parab, H., Sudersanan, M., Shenoy, N., Pathare, T. and Vaze, B. 2009, Use of agroindustrial wastes for removal of basic dyes from aqueous solutions. *Clean–Soil, Air and Water*, 37, 963–969.
- Park, D., Yun, Y–S. and Park J.M., 2010, The past, present and future trends of biosorption, *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 15, 88–102.
- Patel, R. and Suresh, S., 2008, Kinetic and equilibrium studies on the biosorption of Reactive Black 5 dye by *Aspergillus foetidus*, *Bioresource Technology*, 99, 51–58.
- Peralto–Zamora, P., Kunz, A., Gomez de Morales, S., Pelegrini, R., de Capos Moleiro, P., Reyes, J. and Duran, N., 1999, Degradation of Reactive dyes I. A comparative study of ozonation, enzymatic and photochemical processes, *Chemosphere*, 38, 835–852.
- Pitt, J.I. and Hocking, A.D., 2009, *Fungi and Food Spoilage*, Springer Dordrecht, Heidelberg, London, New York, 519 p.
- Polikarpov G.G., 1966, *Radioecology of aquatic organisms*, Schultz V, Klement A.W. Jr, (Eds.), North–Holland Publishing Co, Reinhold Book Division, Amsterdam, New York, 314p.
- Resmî Gazete, 7 Ocak 1991, Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği Teknik Usuller Tebliği, 20748 sayılı.
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R. and Nigam, P., 2001, Remediation of dyes in textile effluent: A critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, *Bioresource Technology*, 77, 247–255.
- Robinson, T., Chandran, B. and Nigam, P., 2002, Removal of dyes from a synthetic textile dye effluent by biosorption on apple pomace and wheat straw, *Water Research*, 36, 2824–2830.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Ruggiero, R., da Silva, L., Gontijo, P. and Pinto, R., 2011, Adsorption of Brilliant Red 2BE dye from water solutions by a chemically modified sugarcane bagasse lignin, *Chemical Engineering Journal*, 168, 620–628.
- Saeed, A., Sharif, M. and Iqbal, M., 2010, Application potential of grapefruit peel as dye sorbent: Kinetics, equilibrium and mechanism of crystal Viyole adsorption, *Journal of Hazardous Materials*, 179, 564–572.
- Safa, Y. and Bhatti, H., 2011, Biosorption of Direk Kırmızı–31 and Direk Turuncu–26 dyes by rice husk: Application of factorial design analysis, *Chemical Engineering Research and Design*, 89 (12), 2566–2574.
- Saha, P., Chakraborty, S. and Chowdhury, S., 2012, Batch and continuous (fixed–bed column) biosorption of crystal violet by *Artocarpus heterophyllus* (Jackfruit) leaf powder, *Colloid Surface B: Biointerfaces*, 92, 262–270.
- Samsunlu, A., 1987, Kullanılmış Suların Arıtılması, Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik–Mimarlık Fakültesi, 378 s.
- Sarıkaya, Y., 2007, Fizikokimya ve Problem Çözümleri, Gazi Kitabevi, Ankara, 1151 s.
- Sawyer, C.N. and McCarty, P.L., 1978, *Chemistry for Environmental Engineering*, McGraw–Hill Inc., Singapore, 519 p.
- Senthilkumaar, S., Kalaamani, P. and Subburaam, C.V., 2006, Liquid phase adsorption of crystal violet on to activated carbons derived from male flowers of coconut tree, *Journal of Hazardous Matererials*, 136, 800–808.
- Seventekin, N., 1988, *Boyar Madde Kimyasına Giriş*, Bornova, İzmir.
- Seyhan, M., 1946, *Organik Boyarmaddeler*, İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul, 130 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Shumate, S.E., Strandberg, G.W. and Parrott, J.R., 1978, Biological removal of metal ions from aqueous process streams. *Biotechnology Bioengineering Symposium*, 8, 13–20.

Stredansky, M., Conti, E., Stredanska, S. and Zanetti, F., 2000, γ -Linolenic acid production with *Thamnidium elegans* by solid-state fermentation on apple pomace, *Bioresource Technology*, 73, 41–45.

Slabbert J.L. and Venter E.A., 1999, Biological assay for aquatic toxicity testing, *Water Science and Technology*, 39, 367–373.

Sutherland, I.W., 1999, Polysaccharases for microbial exopolysaccharides, *Carbohydrate Polymers*, 38, 319–328.

Şolpan, D., Duran, S., Saraydin, D. and Güven O., 2003, Adsorption of methyl violet in aqueous solution by poly(acrylamide-co-acrylic acid) hydrogels, *Radiation Physics and Chemistry*, 66 117–127.

T.C. Sanayi ve Ticaret Bakanlığı, 1991, Bitkilerden elde edilen boylarla yün liflerinin boyanması, T.C. Sanayi ve Ticaret Bakanlığı Küçük Sanatlar Sanayi Bölgeleri ve Siteleri Genel Müdürlüğü, 167 s.

Telefoncu, A., 1995, *Biyoteknoloji*, Ege Üniversitesi Basımevi, 356 s.

Tunali Akar, S., Akar, T., Özcan, S., Özcan A. and Kaynak, Z., 2009, Biosorption of a Reactive textile dye from aqueous solutions utilizing an agro-waste, *Desalination*, 249, 757–761.

Tunali Akar, S., Akar, T., Gorgulu, A. and Celik, S., 2011, Decolorization of Reactive Blue 49 contaminated solutions by *Capsicum annuum* seeds: Batch and continuous mode biosorption applications, *Chemical Engineering Journal*, 168, 125–133.

Türkiye Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, 19919 sayılı Resmî Gazete, 4 Eylül 1992.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Thieman, W.J. and Palladino, M.A., 2004, Introduction to Biotechnology, Pearson, 304 p.
- Tsezos, M. and Volesky B., 1981, Biosorption of uranium and thorium, *Biotechnology and Bioengineering*, 23, 583–604.
- Tsezos, M. and Volesky, B., 1982, The mechanism of thorium biosorption, *Biotechnology and Bioengineering*, 24, 55–969.
- Tsezos, M., 1984, Recovery of uranium adsorbed by biological origin adsorbents desorption equilibrium, *Biotechnology and Bioengineering*, 26, 973–981.
- Tsezos, M., 2001, Biosorption of metals, The experience accumulated and the outlook for technology development, *Hydrometallurgy*, 59, 241–243.
- Van Driessel, B. and Christous, L., 2002, Adsorption of colour from a bleach plant effluent using biomass and cell wall fractions from *Rhizomucor pusillus*, *Journal Chemical Technology and Biotechnology*, 77, 155–158.
- Vamvakaki A.N., Kandarakis I., Kaminarides S., Komaitis M. and Papanikolaou S., 2010, Cheese whey as a renewable substrate for microbial lipid and biomass production by *Zygomycetes*, *Engineering in Life Sciences*, 10, 348–360.
- Veglio, F. and Beolchini, F., 1997, Removal of metals by biosorption: A review, *Hydrometallurgy*, 44, 301–316.
- Venkataraman, K., 1952, *The Chemistry of Synthetic Dyes*, Academic Press, New York, 1007 p.
- Vigo, T.L., 1994, *Textile Processing and Properties; Preparation, Dyeing, Printing and Performance*, Elsevier Science B.V., 882243, Netherlands, 479 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Vijayaraghavan, K. and Yun T.-S., 2007, Utilization of fermentation waste (*Corynebacterium glutamicum*) for biosorption of Reactive Black 5 from aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials*, 141, 45–52.
- Vijayaraghavan, K. and Yun, Y.-S., 2008, Bacterial biosorbents and biosorption, *Biotechnology Advances*, 26, 266–291.
- Volesky, B., 1990, *Biosorption of Heavy Metals*, CRC Press, 396 p.
- Volesky, B. and Vieira, R., 2000, Biosorption: A solution to pollution, *International Microbiology*, 3, 17–24.
- Volesky, B., 2007, Biosorption and me, *Water Research Journal*, 41, 4017–4029.
- Walker, G. and Weatherley, L., 2000, Biodegradation and biosorption of acid anthraquinone dye, *Environmental Pollution*, 108, 219–223.
- Wang, J. and Chen, C., 2006, Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: A review. *Biotechnology Advances*, 24, 427–451.
- Wang, D., Li, W., Wei, D., Ca, Y., Zhang, Y. and Xing L., 2007, Identification and functional characterization of the delta 6 fatty acid desaturase gene from *Thamnidium elegans*, *Journal of Eukaryotic Microbiology*, 54, 110–117.
- Wang, X.S., Liu, X., Wen, L., Zhou, Y., Jiang, Y. and Li, Z., 2008, Comparison of basic dye crystal violet removal from aqueous solution by low-cost biosorbents, *Separation Science Technology*, 43, 3712–3731.
- Wang, J. and Chen, C., 2009, Biosorbents for heavy metals removal and their future, *Biotechnology Advances*, 27, 195–226.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Wang, B., Du, L., Li, G., Wang, S., Crowley, D. and Zhao, Y., 2012, Biosorption of the metal–complex dye Acid Black 172 by live and heat–treated biomass of *Pseudomonas* sp. strain DY1: Kinetics and sorption mechanisms, *Journal of Hazardous Materials*, 205–206, 47–54.
- Waranusantigul, P., Pokethitiyook, P., Kruatrachue, M., 2003, Kinetics of Basic dye (Methylene Blue) biosorption by giant duckweed (*Spirodela polyrrhiza*), *Environmental Pollution*, 125 (3), 385–392.
- Wase, D. and Forster C.F., 1997, *Biosorbents for Metal Ions*, Taylor and Francis, London.
- Weber, W.J. and Morris, J.C., 1963, Kinetics of adsorption on carbon from solutions, *Journal. Sanitary Engineering Division, American Society of Civil Engineers*, 89, 31–60.
- Weber, T.W. and Chakravorty, R.K., 1974, Pore and solid diffusion models for fix–bed adsorbers, *Journal of American Institutional Chemical Engineering*, 20, 228–238.
- Won S.W., Han, M.H., Yun, Y., 2008, Different binding mechanisms in biosorption of Reactive dyes according to their reactivity, *Water Research*, 42, 4847–4855.
- Wu, J.N. and Wang, T.W., 2001, Effects of some water–quality and operating parameters on the decolorization of Reactive dye solutions by ozone, *Journal of Environmental Science and Health*, 36, 1335–1347.
- Xu, Y. and Lebrun, R.E., 1999, Treatment of textile dye plant effluent by nanofiltration membrane, *Separation Science and Technology*, 34, 2501–2519.
- Xua, S., Wang, J., Wu, R., Wang, J. and Li, H., 2006, Adsorption behaviors of acid and basic dyes on crosslinked amphoteric starch, *Chemical Engineering Journal*, 117, 161–167.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Yakartepe, M. ve Yakartepe, Z., 1993, Tekstil ve Konfeksiyon Araştırma Merkezi Tekstil Ansiklopedisi, Tekstil ve Konfeksiyon Araştırma Merkezi Yayını, İstanbul, Cilt 5-6, 2158 s.
- Yang, J., Fan, H., Gao, T. and Yuan, H., 2012, Removal of a low-molecular basic dye (Azure Blue) from aqueous solutions by a native biomass of a newly isolated *Cladosporium* sp.: Kinetics, equilibrium and biosorption simulation, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 43, 386-392.
- Zhou, J.L. and Banks, C.J., 1993, Mechanism of humic acid colour removal from natural waters by fungal biomass biosorption, Chemosphere, 27, 607-20.
- Zollinger, H., 1987, Color Chemistry-Synthesis, Properties of Organic Dyes and Pigments, VCH, 92-100.