

Manyetik *Mucor plumbeus* Biyokütlesinin Sulu Ortamdan Renk Giderim Potansiyeli

Gizem Özçelik

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Ocak 2016

Decolorization Potential of Magnetic *Mucor plumbeus* Biomass from Aqueous Media

Gizem Özçelik

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemistry

January 2016

Manyetik *Mucor plumbeus* Biyokütlesinin Sulu Ortamdan Renk Giderim Potansiyeli

Gizem Özçelik

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

Danışman: Prof. Dr. Tamer Akar

Ocak 2016

ONAY

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Gizem ÖZÇELİK'in YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Manyetik *Mucor plumbeus* Biyokütlesinin Sulu Ortamdan Renk Giderim Potansiyeli" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek oybirliği ile kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Tamer Akar

İkinci Danışman : -

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye : Prof. Dr. Tamer AKAR

Üye : Prof. Dr. Ebru BİRLİK ÖZKÜTÜK

Üye : Yrd. Doç. Dr. Serpil TÜRKYILMAZ

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

Prof. Dr. Hürriyet ERŞAHAN
Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Prof. Dr. Tamer AKAR danışmanlığında hazırlamış olduğum Manyetik *Mucor plumbeus* Biyokütlesinin Sulu Ortamdan Renk Giderim Potansiyeli başlıklı YÜKSEK LİSANS tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 29/01/2016

Gizem ÖZÇELİK

İmza

ÖZET

Bu çalışmada *Mucor plumbeus* kültüründen elde edilen manyetik sorban ile sulu ortamdan Asit Kırmızısı 1 boyarmaddesinin giderimi araştırılmıştır. Geliştirilmiş sorban ile kesikli sistemde biyosorpsiyon için ideal pH değeri, sorban miktarı, süre, sıcaklık ve boyarmadde derişimi değerleri Yüzey Yanıt Metodu (Box-Behnken tasarımı) ile incelenmiştir. Doğal ve manyetik sorbanların sürekli akış sisteminde renk giderim performansları incelenmiştir. İzoterm modelleme çalışmalarında manyetik karakterli biyosorban ile renk gideriminin Langmuir izoterm modeline uygunluk gösterdiği gözlenmiş ve maksimum biyosorpsiyon kapasitesi 162,808 mg/g olarak belirlenmiştir. Manyetik biyosorbanın manyetik karakteri VSM analizi ile incelenmiştir. Biyosorban-boyarmadde arasında gerçekleşen olası etkileşimler zeta potansiyeli, FTIR, SEM ve EDX analizleriyle değerlendirilmiştir. Sürekli akış sistemlerinde doğal ve manyetik sorbanlar ile yapılan biyosorpsiyon-desorpsiyon çalışmalarında, 10 döngü sonunda doğal sorbanın %30, manyetik sorbanın %34 civarlarında desorpsiyon verimine sahip olduğu gözlemlenmiştir. Sorbana manyetik özellik kazandırılması ile ortamdan kolay uzaklaştırılabilme özelliğine ilave olarak desorpsiyon veriminde gözlenen artış da önemli bir avantaj olarak kaydedilmiştir. Sonuçlar hazırlanan sorbanın boyarmadde kirliliğini gidermede başarılı olduğunu göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Biyosorpsiyon, Boyarmadde, Manyetik sorban, Asit Kırmızısı 1, Yüzey Yanıt Metodu (YYM), Box Behnken Tasarımı

SUMMARY

In the present study, the removal of Acid Red 1 dye from aquatic media by *Mucor plumbeus* and magnetic sorbent material prepared from *Mucor plumbeus* has been investigated. Optimum pH, sorbent amount, contact time, temperature and dye concentration values have been investigated by Box-Behnken design. Dye removal potentials of the natural and magnetic sorbents have also been examined in dynamic flow mode. Isotherm studies indicated that dye removal process by magnetic sorbent is predicted by Langmuir isotherm model. Maximum biosorption capacity of magnetic biosorbent is recorded as 162,808 mg/g. The magnetic character of the prepared sorbent has been measured by VSM analysis. The possible interactions between biosorbent and dye have been evaluated by FTIR, SEM and EDX. Biosorption-desorption studies indicated that the desorption yields of natural and magnetic sorbents at the end of the ten cycle are recorded as %30 and %34, respectively. In addition to easy of separation after the modification process the increased desorption yield is recorded as another important advantage. Results indicated that the prepared sorbent material can be successfully used for the removal of dye pollution.

Keywords: Biosorption, Dye, Magnetic sorbent, Acid Red 1, Response Surface Methodology (RSM), Box-Behnken Design

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım süresince danışmanlığımı üstlenen, her türlü yardım ve desteğini esirgemeyen, tecrübeleriyle çalışmalarına yön veren Danışman Hocam Prof. Dr. Sayın Tamer AKAR'a

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

Yüksek lisans öğrenimim sırasında beni 12 ay boyunca bursiyerleri olarak kabul edip, maddi destek sağlayan Türkiye Çevre Koruma Vakfı (TUÇEV)'na

Çalışmalarım sırasında beni destekleyen, her zaman yanımda olduklarını hissettiren, varlıkları ve dostluklarıyla kendimi şanslı hissettiren değerli arkadaşlarım Sema ÇELİK, Cansu UZUN, Rukiye KARAGÖZ, Melike DİVRİKLİOĞLU, Gamze KURŞUNLU, Aydan TAŞPINAR ve Onur YURTTAŞ'a

Öğrenim hayatımın başlangıcından bu yana maddi ve manevi desteklerini asla esirgemeyen, hiçbir fedakarlıktan kaçınmayarak benim bugünlere ulaşmama vesile olan, sevgili annem Gülderen ÖZÇELİK, sevgili babam Hüsrev ÖZÇELİK ve biricik kardeşim Mert ÖZÇELİK'e

Sonsuz saygı, minnet, şükran ve teşekkürlerimi sunarım.

Gizem ÖZÇELİK

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	vi
SUMMARY	vii
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	3
3. BOYARMADDELER	5
3.1. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması	5
3.2. Boyarmaddelerin Kullanım Alanları	8
4. BOYARMADDE İÇEREN ATIKSULAR ve ARITIM YÖNTEMLERİ	10
4.1. Boyarmadde İçeren Atıksuların Özellikleri ve Çevreye Olan Etkileri	10
4.2. Boyarmadde İçeren Atıksuların Arıtım Yöntemleri	11
4.2.1. Biyolojik arıtım yöntemleri	11
4.2.2. Fizikokimyasal arıtım yöntemleri	13
4.2.3. Membran prosesleri	15
4.2.4. İleri oksidasyon prosesleri	15
4.2.4.1. <u>Ozonlama</u>	15
4.2.4.2. <u>Ozon/ UV</u>	16
4.2.4.3. <u>Hidrojen Peroksit/ UV</u>	16
4.2.4.4. <u>H₂O₂/ Fe²⁺</u> (Fenton	
<u>reaktifi</u>).....	16
4.2.5. Adsorpsiyon prosesleri	17
5. BİYOSORPSİYON	19
5.1. Biyosorpsiyonu Etkileyen Faktörler	20
5.2. Biyosorpsiyonda Kullanılan Biyosorbanlar	22
5.2.1. Biyosorpsiyonda kullanılan fungal biyosorbanlar	22

5.2.2. Biyosorpsiyonda kullanılan manyetik biyosorbanlar	25
--	----

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

5.3. Biyosorpsiyon İzotermi	25
5.3.1. Langmuir izoterm modeli	25
5.3.2. Freundlich izoterm modeli	26
5.3.3. Dubinin–Radushkevich (D–R) izoterm modeli	27
6. YANIT YÜZET METODU	29
7. MATERYAL ve YÖNTEM	31
7.1. Fungal Biyosorbanın Hazırlanması	31
7.2. Manyetik Biyosorbanın Hazırlanması	31
7.3. Reaktif ve Çözeltiler	31
7.4. Kesikli Sistemde Yapılan Biyosorpsiyon Çalışmaları	32
7.5. Sürekli Sistemde Biyosorpsiyon Çalışmaları	32
7.6. Biyosorpsiyonda Etkili Olan Karakterizasyon Çalışmaları	33
7.6.1. Titreşimli Örnek Magnetometresi (VSM) Analizi	33
7.6.2. Biyosorpsiyonun İzoterm Modelleri İle Değerlendirilmesi	34
7.6.3. Zeta Potansiyeli, SEM-EDX ve FTIR Spektrum Analizleri	34
8. BULGULAR VE TARTIŞMA	35
8.1. YYM ile AK1 Biyosorpsiyonuna Ait Etkili Parametrelerin Eş Zamanlı Optimizasyonu	35
8.2. Biyosorpsiyon İzotermilerinin Değerlendirilmesi	52
8.3. Sürekli Akış Sisteminde Biyosorpsiyon	55
8.4. Desorpsiyon ve Tekrar Kullanılabilirlik	57
8.5. Kırılma Noktası Eğrisi	58
8.6. SEM ve EDX Analizleri	59
8.7. VSM Analizleri	62
8.8. FTIR Analizi	62
9. SONUÇ	65
KAYNAKLAR DİZİNİ	66

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
7.1. AK1 boyarmaddesinin yapısı	32
8.1. MMP ile AK1 biyosorpsiyonu için deneysel biyosorpsiyon kapasitesi değerlerinin tahmini biyosorpsiyon kapasitesi değerleriyle karşılaştırılması	40
8.2. MMP ile AK1 biyosorpsiyonunda pH ve biyosorban miktarı ile değişen biyosorpsiyon kapasiteleri (mg/g)	41
8.3. MMP ile AK1 biyosorpsiyonunda süre ve pH ile değişen biyosorpsiyon kapasiteleri (mg/g)	42
8.4. MMP ile AK1 biyosorpsiyonunda sıcaklık ve pH ile değişen biyosorpsiyon kapasiteleri (mg/g)	43
8.5. MMP ile AK1 biyosorpsiyonunda boyarmadde derişimi ve pH ile değişen biyosorpsiyon kapasiteleri (mg/g)	44
8.6. MMP ile AK1 biyosorpsiyonunda süre ve biyosorban miktarı ile değişen biyosorpsiyon kapasiteleri (mg/g)	45
8.7. MMP ile AK1 biyosorpsiyonunda sıcaklık ve biyosorban miktarı ile değişen biyosorpsiyon kapasiteleri (mg/g)	46
8.8. MMP ile AK1 biyosorpsiyonunda boyarmadde derişimi ve biyosorban miktarı ile değişen biyosorpsiyon kapasiteleri (mg/g)	47
8.9. MMP ile AK1 biyosorpsiyonunda süre ve sıcaklık ile değişen biyosorpsiyon kapasiteleri (mg/g)	48
8.10. MMP ile AK1 biyosorpsiyonunda süre ve boyarmadde derişimi ile değişen biyosorpsiyon kapasiteleri (mg/g)	49
8.11. MMP ile AK1 biyosorpsiyonunda sıcaklık ve boyarmadde derişimi ile değişen biyosorpsiyon kapasiteleri (mg/g)	50
8.12. MMP'ye ait farklı pH değerlerindeki zeta potansiyeli değerleri	51
8.13. MMP ile AK1 biyosorpsiyonuna ait genel izoterm grafiği	52
8.14. MMP ile AK1 biyosorpsiyonuna ait Langmuir izoterm grafiği	53
8.15. MMP ile AK1 boyarmaddesinin biyosorpsiyon-desorpsiyon döngüsü grafiği	58

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
8.16. MMP ile AK1 boyarmaddesi biyosorpsiyonuna ait kırılma eğrisi grafiği (C_0 :100 mg L ⁻¹ ; pH:2,0; akış hızı:1 mL dk ⁻¹ ; T: 25°C)	59
8.17. MP'nin boyarmadde yüklemmeden (a) ve boyarmadde yüklendikten sonraki (b) ile MMP'nin boyarmadde yüklemmeden önceki (c) ve boyarmadde yüklendikten sonraki yüzey görüntüsü	60
8.18. MP'ye ait EDX Spektrumu	61
8.19. MMP'ye ait EDX Spektrumu	61
8.20. Fe ₃ O ₄ 'ün manyetizasyon eğrisi(a) ve MMP'nin manyetizasyon eğrisi(b)	62
8.21. Biyosorpsiyon sonrası MP (a), MMP (b), biyosorpsiyon öncesi MP (c), MMP (d) ..	63

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
5.1. Biyosorpsiyon çalışmalarında kullanılan biyosorbanlara örnekler	24
8.1. Box-Behnken deney tasarımına göre AK1 biyosorpsiyonunda kullanılan değişkenlerin değerleri ve sıraları	35
8.2. MMP ile AK1 biyosorpsiyonuna ait Varyans Analizi (ANOVA) tablosu	36
8.3. MMP ile AK1 biyosorpsiyonu için Box-Behnken deney tasarımına göre değişkenlerin matrisleri, % biyosorpsiyon verimleri ve istatistiksel verileri	38
8.4. MMP ile AK1 biyosorpsiyonuna ait izoterm parametreleri	54
8.5. MMP ile AK1 biyosorpsiyonuna ait doğrusal olmayan izoterm parametreleri	55
8.6. Sürekli sistemde MMP ile AK1 biyosorpsiyonu üzerine akış hızı ve biyosorban miktarı etkisi (kolon iç çapı: 11mm, pH: 2)	56

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

$^{\circ}\text{C}$	Santigrat derece
C_0	Maddenin çözeltideki başlangıç derişimi
C_e	Denge halinde çözeltide kalan maddenin derişimi
K_F	Freundlich izoterm sabiti
K_L	Langmuir izoterm sabiti
n	Freundlich izoterm sabiti
pH	Çözeltideki hidrojen iyonu molar derişiminin eksi logaritması
q_e	Dengedeki birim biyosorban üzerine sorplanan madde miktarı
q_{mak}	Maksimum tek tabakalı biyosorpsiyon kapasitesi
q_d	Deneysel biyosorpsiyon kapasitesi
R_L	Ayrırma faktörü
T	Sıcaklık
t	Zaman
ε	Polanyi potansiyeli
dk	Dakika
g	Gram
L	Litre
M	Molar
mg	Miligram
mL	Mililitre

Kısaltmalar

AK1	Asit Kırmızısı 1
EDX	Enerji Dağılımlı X Işınları
FTIR	Fourier Dönüşümlü Infrared
MP	<i>Mucor plumbeus</i>
MMP	Manyetik <i>Mucor plumbeus</i>
PDA	Potato Dekstroz Agar

SEM

Taramalı Elektron Mikroskobu

VSM

Titreşimli Örnek Magnometresi

1.GİRİŞ

Çevre; insan, hayvan, bitki, mikroorganizma gibi pek çok canlıya ev sahipliği yapmaktadır. Çevresel değerlerin korunması, sosyal ve ekonomik boyutları olan ve önemi gün geçtikçe artan bir konudur. Ancak baş döndürücü bir hızla ilerleyen teknolojik ve endüstriyel gelişmelerin beraberinde getirdiği çevresel tahribat ve yenilenemeyen kaynakların hızla azalması, günümüzün etkili çözümler bekleyen konuları arasında bulunmaktadır (Karabıçak ve Armağan, 2004).

Sanayileşme ve yaşam biçimlerindeki değişme beraberinde ortaya çıkan atıklar zaman içinde artış göstermiş ve bu atıklardan kaynaklanan genel çevre sorunları küresel bir boyut kazanmıştır. Ozon tabakasındaki incelme, küresel ısınma, asit yağmurları, doğal alıcı ortamlara yapılan tehlikeli atık deşarjları bu kapsamda değerlendirilebilir. Sonuç olarak insan faaliyetleri sonucu ortaya çıkan, cins ve miktarları artarak çeşitli şekillerde çevreye salınan bu kirleticiler, çevrenin doğal yapısını ve ekolojik dengeyi giderek bozmakta veya değiştirmekte ve çevre kirliliği sorununu meydana getirmektedir (Akdur, 2005).

Günümüzde çevre kirliliğinin, canlı sağlığını etkileyen önemli bir bölümünü de su kirliliği oluşturmaktadır. Çeşitli endüstriyel faaliyetler sonucu oluşan atıksuların su kaynaklarına karışması sonucu suyun yapısında değişimler meydana gelmektedir. Fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerinde değişim meydana gelen su ise canlıların yaşamsal faaliyetlerinde olumsuz etkilere yol açabilmektedir. Teknolojik ve endüstriyel gelişimlerle birlikte su kirliliğinin canlılar üzerindeki etkilerinin artması nedeniyle bu yönde yapılması gereken çalışmalara verilen önem artmakta ve hem etkili hem de maliyeti düşük çalışmalar öncelik kazanmaktadır (Akın ve Akın, 2007).

Canlı hücre ve doku kültürlerini kaynak olarak kullanan, biyokimya, mikrobiyoloji ve mühendislik bilimlerini kapsayan önemli bir çalışma alanı olan biyoteknolojiden günümüzde birçok problemin çözümünde faydalanılmaktadır. Çevre biyoteknolojisi ise, mikroorganizmalar gibi biyolojik kökenli materyaller kullanımına dayanan, az enerji harcanmasını da içeren çevre dostu özelliğiyle çevre kirliliği için çözüm yolları aranmasını amaçlayan bir biyoteknolojik araştırma alanıdır (Telefoncu, 1995; Vallero, 2010).

Bu bağlamda biyosorpsiyon, biyolojik materyaller kullanılarak sıvı ortamdan çeşitli kirleticilerin uzaklaştırılması olarak tanımlanmakta ve su kirliliğini önlemek için kullanılan geleneksel yöntemlere önemli bir alternatif olarak değerlendirilmektedir (Das ve Das, 2013; Abdolali vd., 2014).

Biyosorpsiyon uygulamalarında istatistiksel deney tasarımının önemi ise prosese etki eden birden fazla değişkenin etkisinin aynı anda incelenebilmesi ve en uygun koşulların belirlenmesinde sağladığı kolaylıktır. Bu süreç laboratuvar koşullarından geniş ölçek uygulamalarına geçişte ayrı bir önem arz etmektedir.

Çalışmamızda *Mucor plumbeus* kültürü ve bu kültürden hazırlanan manyetik biyosorban ile tekstil sanayinde kullanılan Asit Kırmızısı 1 (AK1) boyarmaddesinin sulu ortamdan uzaklaştırılmasına yönelik biyosorpsiyon koşulları araştırılmıştır. En uygun ortam pH değeri, biyokütle miktarı, başlangıç boyarmadde derişimi ve süre parametreleri istatistiksel deney tasarımına dayalı olarak incelenmiştir. Biyosorpsiyon denge verileri bazı izoterm modelleri ile değerlendirilmiştir. Sürekli akış sisteminde de biyosorpsiyon performansı incelenmiş, desorpsiyon ve tekrar kullanılabilirlik araştırılmıştır. Biyomateryal ile boyarmadde arasındaki olası etkileşimler zeta potansiyeli ölçümü, IR, SEM ve EDX analizleri ile incelenmiş, renk giderim mekanizmaları aydınlatılmaya çalışılmıştır.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Biyosorpsiyon, biyokütleler kullanılarak sulu çözeltilerde bulunan çeşitli kirleticilerin uzaklaştırılması yöntemi olarak tanımlanabilir. Biyosorpsiyon yöntemi ile ilgili araştırmaların uzun yıllardır devam etmesinin en önemli nedenleri, yüksek verim, düşük maliyet ve çevre dostu bir yöntem olmasıdır

Biyosorpsiyon alanındaki ilk çalışmalar sulu ortamda bulunan metal iyonlarını nicel olarak incelemek için 18. Yüzyılda yapılmıştır (Modak vd., 1995). 1949 yılında Werner'in biyokütle olarak mantar sporlarının kullanarak bakır alımı yaptığına ait raporlar bulunmaktadır (Werner, 1902). Ancak biyosorpsiyon çalışmalarına için resmi olarak ilk yazılan rapor 1949 yılında Ruchoft' aittir. Ruchoft atıksulardan radyoaktif metallerin uzaklaştırılması çalışmalarında biyosorpsiyon yöntemini kullanmıştır (Ruchoft, 1949).

Biyosorpsiyon ile atıksuların arıtılması konusunda ilk patent, 1973 yılında Ames Crosta Mills & Company Ltd tarafından tescil edilmiştir (Mills vd., 1973). Biyosorpsiyon teknolojisi kullanılarak yapılan ilk atıksu arıtımı çalışması ise 1982 yılında patentlenmiştir (Volesky ve Tsezos, 1982).

Endüstriyel alanda üretim ve kalite gün geçtikte artmakta, bunun yanı sıra atıksuların arıtımı önem kazanmaktadır. Endüstriyel kaynaklı atıksularda kirliliğe neden olan maddelerin başında boyarmaddeler gelmekte ve bu nedenle biyosorpsiyon alanında boyarmaddeler ile yapılmış pek çok çalışma bulunmaktadır.

Güngörmedi ve arkadaşları 2009 yılında *Trametes versicolor* biyokütlesi ile Reaktif Kırmızı 198 adlı boyarmaddenin atıksulardan giderim potansiyelini araştırmış, belirledikleri optimum koşullarda %92'lere varan verim elde etmişlerdir (Güngörmedi vd., 2009).

Biyokütle olarak nohut samanı tarla atığı kullanan Kılıç ve arkadaşları sulu çözeltilerden Metilen Mavisi boyarmaddesinin arıtımı üzerine çalışmışlardır. Biyokütle olarak atık bir madde kullanmaları maliyeti oldukça düşürmüş, elde ettikleri yüksek

biyosorpsiyon kapasitesi ile de biyokütlenin kullanılabilirliğini kanıtlamıştır (Kılıç vd., 2014).

Çiçek ve arkadaşları balkabağı kabuğu ile Reaktif Kırmızısı 120 boyarmaddesi tarafından kirletilmiş atıksuyun arıtılmasında biyosorpsiyon yöntemini kullanmış, seçtikleri biyokütle ile maliyeti düşürerek yüksek verim elde etmişlerdir (Çiçek vd., 2012).

Çelekli ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmalarda, *Spirogyra majuscula* biyokütlesinin sulu ortamdan Reaktif Sarı 1 boyarmaddesini kolayca uzaklaştırdığı görülmektedir (Çelekli vd., 2008).

Reaktif boyarmadde yapısına sahip Remazol Siyahı, Remazol Kırmızısı ve Remazol Altın Sarısı boyarmaddeleri ile kirletilmiş atıksulara, *Chlorella vulgaris* biyokütlesi ile biyosorpsiyon uygulayan Aksu ve Tezer, biyokütlenin biyosorpsiyon kapasitesinin her üç boyarmaddede de yüksek olduğunu kaydetmiş, biyokütlenin boyarmadde arıtımında etkili olduğunu kanıtlamışlardır (Aksu ve Tezer, 2005).

Bhattacharyya ve Sharma Nim bitkisi kullanarak, Metilen Mavisi boyarmaddesi ile kirletilmiş atıksuların arıtımı üzerine yaptıkları çalışmada, biyosorpsiyon yönteminin kullanılabilirliğini ortaya koymuşlardır (Bhattacharyya ve Sharma, 2005).

Çalışmalarda elde edilen yüksek verim ile 1990'lı yıllardan günümüze biyosorpsiyon alanındaki çalışmalar, basit arıtım denemelerine dayalı alternatif biyosorbentlerin üretimi kapsamında gelişim göstermekte, çevre dostu bir yöntem olması sebebiyle gittikçe artan önem kazanmaktadır (He ve Chen, 2014; Veglio ve Beolchini, 1997).

3. BOYARMADELER

Cisimlerin renkli hale getirilmesi için kullanılan maddelere “boyarmadde” denir. Boyarmaddelerle yapılan renklendirme işlemi boyalarla yapılan renklendirme işleminden farklıdır. Boyarmaddelerin çözelti veya süspansiyon şekline getirilmesiyle uygulandığı cisimler çeşitli yöntemlerle boyanır. Genellikle boyarmaddeler cismin yüzeyi ile kimyasal veya fizikokimyasal bir etkileşime girerek kararlı bir yapı oluşturular. Boyanan yüzeyler kazıma, silme, yıkama gibi fiziksel işlemler ile başlangıçtaki haline dönemez (Başer ve İnancı, 1990). Boyarmaddeler doğal kökenli olabilmekle birlikte büyük çoğunlukla sentetik olarak üretilirler. Doğal kökenli boyarmaddeler genellikle bitkilerin çeşitli kısımlarından, hayvanların deri ve salgı bezlerinden ve çeşitli mikroorganizmalardan basit işlemler sonucu elde edilirler (Zollinger, 1987).

Boyarmadde molekülleri kromofor ve okzokrom olmak üzere iki temel yapıdan meydana gelmektedir. Kromofor, moleküle renk veren, okzokrom ise kromofora bağlı olup boyarmadde molekülünün suda çözünmesini sağlayarak boyarmaddenin bağlanacağı maddeye karşı ilgisini arttıran kısımdır (Hunger, 2003; Gupta ve Suhas, 2009) .

Sentetik boyarmaddeler tekstil, kağıt, boya, baskı gibi endüstrilerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Günümüzde 100.000’den fazla sentetik boyarmadde ticari amaca hizmet etmekte ve yılda 700.000 ton boyarmadde üretilmektedir (Aksu, 2015; Karapınar,2000). Üretim ya da kullanım sırasında arta kalan boyarmadde miktarı düşünüldüğünde, boyarmadde ile renklendirilmiş atık suların neden olabileceği tahribat açığa çıkmaktadır (Aksu, 2015; Fu ve Viraraghavan, 2001).

3.1. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

Boyarmaddeler; çözünürlük, boyama özellikleri, kullanılış yerleri ve kimyasal yapıları gibi özellikler temel alınarak çeşitli şekillerde sınıflandırılmaktadır (Venkataraman, 1952; Başer ve İnancı, 1990; Hunger, 2003; Christie, 2007). Aşağıda boyarmaddelerin boyama özelliklerine göre sınıflandırılması verilmiştir.

Asidik (Anyonik) boyarmaddeler: Boyama işlemini asidik ortamda gerçekleştirebilen anyonik yapıli boyarmaddelerdir. (Başer ve İnanıcı, 1988) Genel formülleri $BM-SO_3 Na$ şeklindedir (B: boyarmadde, renkli kısım). Molekül yapılarında bir veya birden fazla sülfonik asit ($-SO_3H$) veya karboksilik asit ($-COOH$) içerirler. Bu gruplar boyarmaddenin suda çözünebilmesini sağlarlar. Boyarmadde ile boyanacak cisim arasında oluşan bağ iyoniktir. Boyarmaddenin anyonik yapısı ile cismin katyonik grupları arasında tuz oluşumu söz konusudur. Bu tür boyarmaddeler yün, ipek, poliamid, katyonik modifiye akrilonitril elyafı, deri, kağıt ve besin maddelerinin boyanmasında kullanılırlar. Renkleri parlak ve canlıdır, maliyetleri ise oldukça düşüktür (Yakartepe ve Yakartepe, 1993; Tutak, 2008).

Bazik (Katyonik) boyarmaddeler: Sulu çözeltilerinde artı yüklü iyonlarına ayrışan katyonik boyarmadde grubudur. Yapılarında pozitif yük taşıyıcı olarak S veya N atomu içerirler. Çok sayıda renk çeşidi ve renkler üzerinde yüksek parlaklık özellikleri bulunmaktadır (Yakartepe ve Yakartepe, 1993). Bazik boyarmaddelerle boyanacak cisim arasında iyonik bağ meydana gelmektedir. Genellikle poliakrilonitril, kısmen de pamuk elyaf ve yün boyanmasında kullanılırlar. Son yıllarda keşfedilmiş yapısında azo grubunu bulunan bazik boyarmaddeler de bulunmaktadır. Katyonik azo boyarmaddelerin yapısında (+) yüklü grup olarak genellikle amonyum katyonu yer almaktadır (Başer ve İnanıcı, 1990).

Doğrudan(Direkt) boyarmaddeler: Molekül yapılarında disazo ve poliazo maddeleri bulunmaktadır. Bu tip boyarmaddeler ile boyama işlemi ucuz ve basit şekilde yapılmaktadır. Genellikle sülfonik ve karboksilik asitlerin sodyum tuzlarını içerirler ($-SO_3Na$ ve $-COONa$). Doğrudan boyarmaddeler suda çözünebilmekte ve hiçbir işlem yapılmaksızın kimyasal bağ meydana getirmeden doğrudan boyama yapabilmektedirler. Sulu çözeltide zwitter iyon şeklinde bulunan doğrudan boyarmaddeler, renkli kısımda bazik grup içerirler (Yakartepe ve Yakartepe, 1993; Öztürk, 2004).

Mordan boyarmaddeler: Boyanacak malzemeyi boyarmadde alacak duruma getirmek, boyarmaddenin renklerini sabitlemek ve farklı renkler elde etmek amacıyla, boyamadan önce, boyama sırasında ya da boyama sonrası kimyasal madde ilave edilmesi işlemine mordanlama, bu işlemde kullanılan kimyasallara da mordan denilmektedir.

Mordan olarak en yaygın şap olmak üzere Al, Sn, Fe, Cr tuzları kullanılır. Krom bileşikleri katıldıktan sonra boyama gerçekleştirilir. Mordan boyarmaddeler asidik veya bazik fonksiyonel gruplar içerirler. Bitkisel ve hayvansal elyaf ile kararsız bileşikler oluştururlar (EPA, 1996; Kabay, 2002).

Reaktif boyarmaddeler: Reaktif boyarmaddelerin en önemli özelliği, uygulandığı materyal ile kovalent bağ yapmalarıdır. Yapılarında kromofor taşıyan renkli grup, bir reaktif grup ve moleküle çözünürlük sağlayan grup bulunmaktadır. Selülozik elyaf, yün, ipek ve poliamid boyanmasında sıklıkla kullanılırlar. Selülozik lifler için kullanılan boyarmaddelerin büyük kısmını reaktif boyarmaddeler oluşturmaktadır. Reaktif boyarmaddeler geniş bir çeşitlilik göstermekte ve tüm boyama yöntemlerine göre uygulanabilmektedirler (Hunger, 2003; Çelik, 2007).

Küpe boyarmaddeleri: Küpe boyarmaddeler yapılarında en az iki oksijen atomu bulundurmaktadırlar. Yapılarında karbonil grubu içerirler ve suda çözünmezler. Boyama sırasında çeşitli indirgeyici maddeler kullanılarak suda çözünebilir hale getirilirler. Bu indirgenme ve çözünme olayına küpeleme denir. Genellikle selüloz yapılı elyafların boyanmasında kullanılırlar. Yüksek maliyetleri ve uygulama zorlukları sebebiyle çok fazla tercih edilmezler (Öztürk, 2004; Kayar, 2003).

Metal kompleks boyarmaddeler: Yapısında azo ve anyonik grup bulunduran boyarmadde ile metal iyonlarının kompleks oluşturulması sonucu meydana gelen boyarmaddelerdir. Kompleks oluşumunda en çok kullanılan maddeler krom ve kobalt tuzlarıdır. Genellikle yün, pamuk, deri ve poliamid boyanmasında kullanılırlar (Başer, 1990; Özcan, 1978).

Dispersiyon boyarmaddeleri: Suda eser miktarda çözünmeleri nedeniyle sudaki dispersiyonlar halinde life uygulanan boyarmaddelerdir. Yapılarında amino ve hidroksil grupları bulunduran düşük molekül ağırlıklı maddelerdir (Bozdoğan, 1984). Bu tür boyarmaddeler poliester, poliamid ve akrilik elyafların boyanmasında kullanılırlar (Kılıçaslan, 1999).

Pigment boyarmaddeleri: Pigmentler suda çözünemeyen ancak bir kısmı organik çözücülerde çözünebilir, boyarmaddeye renk özelliğinin yanında opaklık, katılık, dayanıklılık gibi özellikler de kazandıran mikron büyüklüğündeki katı partiküllerdir. Pigment boyarmaddeler suda ve organik solventlerde çözünmezler. Pigment yapısının organik veya anorganik olması ile boyama özellikleri de değişim göstermektedir. Organik pigmentler, anorganik pigment renklerine göre daha saf ve daha parlaktır. Anorganik pigmentler ise genellikle daha ucuzdur ve organik pigment renklerine göre kimyasal dayanımları daha fazladır. Boyarmadde üretiminde en yaygın kullanılan anorganik pigmentlere titan oksit, organik pigmentlere mavi pigment örnek verilebilmektedir. Pamuklu, sentetik liflerden yapılan kumaşlarda ve tüm elyaf çeşitlerinde kullanılmaktadırlar (Yakartepe ve Yakartepe, 1993; Kurbanova, 1998).

3. 2. Boyarmaddelerin Kullanım Alanları

Boyarmaddeler kullanılacakları amaca ve renklendirilmesi istenen madde ve malzemelerin yapılarına göre organik ya da anorganik yapıda seçilmektedirler. Anorganik boyarmaddeler doğal olarak bulunabilecekleri gibi yapay olarak da üretilmektedirler. Organik yapıya sahip boyarmaddeler ise doğal kökenli olanların yanısıra büyük çoğunlukla kullanılacakları alana uygun olarak sentetik olarak üretilmektedirler (Seventekin, 1998). Boyarmaddeler maliyetleri düşük, sentezlenmeleri kolay, çeşitli çevresel etkilere karşı dayanıklı olmaları nedeniyle endüstriyel alanda yaygın olarak kullanılmaktadırlar (Rodriguez, 2009).

Boyarmadde gereksinimi ve kullanım alanları gün geçtikçe artış göstermektedir. Geniş kullanım alanına sahip olan sentetik boyar maddelerin %80'i tekstil sanayi (yün, pamuk, ipek, vb. boyanmasında) ilaç sanayi, plastik sanayi, sentetik lif üretim sanayi, lastik sanayi, kereste sanayi, selüloz ve kağıt sanayi, gıda sanayi, inşaat sanayii, deri sanayi, cam ve porselen sanayi, makine sanayi, matbaacılık, kozmetik sanayi, güzel sanatlar, otomotiv sanayi vb. alanlarda kullanılmaktadır (Kurbanova vd., 1998).

Boyarmaddelerin en fazla kullanıldığı alanlardan olan tekstil endüstrisinde, elyafa renk vermek için çeşitli boyarmaddeler kullanılmaktadır. Boyarmaddelerin elyaf üzerine tutunması Van der Waals kuvvetleri, hidrojen bağları ve hidrofobik etkileşimler ile

gerçekleşmektedir. Boyarmaddenin elyafta tutunma kuvveti, boyanın yapısına ve kimyasal bileşenlerine göre değişmektedir. En güçlü boyarmadde-elyaf bağlanması, boya ve elyafın zıt yüklere sahip olarak kovalent bağ oluşturması sonucunda gerçekleşmektedir. Boyarmaddelerin kullanıldığı endüstriyel uygulamalarda boyarmadde içerikli atıksular oluşmakta ve bu atıksuların arıtımı farklı yöntemlerle sağlanmaktadır (Welham, 2000; Topbaş vd., 1998; İnce vd., 2011).

4. BOYARMADDE İÇEREN ATIKSULAR VE ARITIM YÖNTEMLERİ

4.1. Boyarmadde İçeren Atıksuların Özellikleri Ve Çevreye Olan Etkileri

Boyarmaddeler genellikle sentetik kaynaklı olup kompleks aromatik moleküler yapıya sahiplerdir. Sentetik boyarmaddelerin son derece kararlı ve biyolojik parçalanmaya karşı dirençli olan yapıları, bu boyarmaddeler ile kirletilmiş atıksuların çevresel etkisini arttıran önemli özellikleridir (Fu ve Viraraghavan, 2001). Tüm olumsuz etkilerine karşı sentetik boyarmaddelerin tercih edilmelerinin sebepleri maaliyetlerinin düşük olması, oldukça dayanıklı olmaları, sentezlerinin kolay olması ve geniş renk aralığına sahip olmalarıdır (Wong ve Yuen, 1996).

Son yıllarda tekstil başta olmak üzere birçok endüstri alanında ortaya çıkan teknolojik gelişmeler sayesinde üretilen ürünlerin kalitesi artmakta ancak ortaya yeni çevre problemleri çıkmaktadır (Talarposhti vd, 2001). Ortaya çıkan atıksu miktarları baz alındığında tekstil endüstrisi diğer endüstrilerde daha fazla çevre problemlerine sebep olmaktadır (Uzal vd, 2005; Şen ve Demirer, 2003). Tekstil endüstrisi üretimi sonucu oluşan renkli atıksular, su yataklarına verilmeden önce renk içeriklerinin etkili bir şekilde uzaklaştırılması gerekmektedir (Zollinger, 1991). Tekstil atıksularının bir kısmı parçalanmaya uğramalarına rağmen oluşan ara ürünler ekosistemi olumsuz etkilemektedir (Spadaro ve vd., 1994; Young vd., 1997). Atıksulardan uzaklaştırılmayan çok düşük derişimlerdeki boyarmaddeler bile suda renk kirliliği yaratmaktadır ve sudaki ışık geçirgenliğini azaltıp besin zincirine geçebilmektedir (Shreve ve Brink, 1993; Al-Degs vd., 2000). Atıksuların su altı sistemlerine karışarak içme sularını kirletebileceği, solunum yolu ile vücuda alındıklarında akut solunum yetmezliğine, deri ile temas edildiğinde yüksek miktarda toksik madde içermeleri sebebiyle deride tahriş, kanser, mutasyon ve bazı alerjik reaksiyonlara sebep olabilecekleri bilinmektedir (Acemioğlu, 2004; Özcan, 1978).

Deri endüstrisinde üretim sonucu boyarmadde, deri parçaları, kan, çeşitli kimyasal ve organik kirlilikler içeren atıksular ortaya çıkmaktadır. Atıksulardaki bu kirlilikler hacim olarak çok fazla olduğu için deri endüstrisinde atıksuların geri dönüşümü oldukça zor olup arıtım, kirleticilerin yapılarına göre farklılık göstermektedir (Topbaş vd., 1998; Agrawal

vd., 2012; Deniz vd., 2009). Kağıt endüstrisinde oluşan atıksularda renk çoğunlukla reçineli bileşikler, fenol bileşikleri ve lignin bileşiklerinden kaynaklanmaktadır. Bu tür kirleticilerin biyolojik arıtımı zor olduğundan genellikle koagülasyon, adsorpsiyon, oksidasyon, membran filtrasyonu gibi fizikokimyasal arıtım yöntemleri tercih edilmektedir (Chakradhar ve Shrivastava, 2004; İnce vd., 2011).

Kimya ve petrokimya endüstrilerinde meydana gelen atıksular kompleks kimyasal maddeler içerdiği için arıtım oldukça zordur. Petrokimya endüstrisinde atıksu arıtımı için en yaygın kullanılan yöntem aktif çamur sistemleridir.

Kozmetik endüstrisinde parçalanmaya dayanıklı kimyasal kirlilik içeren atıksuların ve ilaç endüstrisinde organik madde içeriği zengin, biyolojik parçalanabilirliği oldukça düşük atıksuların biyolojik yöntemlerle arıtımı oldukça güçtür. Bu nedenle kimyasal arıtım yöntemleri tercih edilmektedir (Zhao vd., 2006, Sert, 2006; Akbulut vd., 2003).

4.2. Boyarmadde İçeren Atıksuların Arıtım Yöntemleri

4.2.1. Biyolojik arıtım yöntemleri

Biyolojik arıtım, renk içeren atık sularının arıtımı için yaygın olarak kullanılan bir arıtma prosesidir. Biyolojik arıtım yöntemleri, arıtımda kullanılan materyalin yapısına göre farklılık göstermektedir. En yaygın kullanılan biyolojik arıtım yöntemlerini bakterilerle, mantarlarla ve alglerle gerçekleştirilen arıtmalar oluşturmaktadır. Biyolojik arıtma sistemleri kimyasal ve fiziksel arıtma yöntemlerine göre daha az çamur oluşması, daha düşük maliyetli olması ve yan ürünlerin meydana gelmemesi gibi avantajlarından dolayı çoğunlukla tercih edilen çevre dostu arıtma teknolojileri arasında yer almaktadır.

Bakteriyel Arıtım Yöntemleri: Genel olarak, atıksuların bakteriyel arıtımı aerobik (oksijen varlığında) ve/veya anaerobik koşullarda (oksijen yokluğunda) gerçekleşmektedir. Sentetik boyarmaddelerin çoğu aerobik şartlar altında mikrobiyal parçalanmaya karşı dirençli olmasına rağmen son birkaç yıl içerisinde aerobik koşullarda boyarmaddeyi indirgeyen çeşitli bakteri grupları tespit edilmiştir (Stolz, 2001). Anaerobik koşullar ise boyarmadde içeren atıksuların arıtımında daha yaygın olarak kullanılmakta, bakterilerde

bulunan azoredüktaz adlı çözünmüş sitoplazmik enzimler ile azo boyarmaddelerin indirgenmesi ve renk giderimi sağlanabilmektedir (Baughmann ve Weber, 1994). Bazı bakteri türleri ise boyarmaddeleri enerji ve karbon kaynağı olarak kullanmaktadırlar. Bu bakteriler azo bağlarını kırarak oluşan aromatik aminleri karbon ve enerji kaynağı olarak kullanıp çoğalmaktadırlar. En yaygın kullanılan biyolojik arıtım yöntemi atıksuya arıtım bakterileri aşılması, aşılana bakteriler ile atıksuda bulunan kirliliklerin parçalanarak çöktürülmesi işlemidir (Yatome vd., 1993).

Mantarlarla Gerçekleştirilen Arıtım Yöntemleri: Boyarmaddelerin atıksulardan biyolojik ayrışması ile ilgili yapılan bilimsel araştırmalarda, en yaygın kullanılan biyolojik kökenli mikroorganizmalar beyaz çürükçül mantarlardır. Beyaz çürükçül mantarlar atıksu içerisinde bulunan organik maddeleri parçalayarak kendilerine enerji sağlamaktadırlar. Ayrıca bu organizma grubu, kompleks polimerik yapıya sahip olan bitki materyali olan ligninin ayrışmasında önemli rol oynamaktadır. Beyaz çürükçül mantarlar ligninin yanısıra biyolojik ayrışması zor olan organik kirleticilerin ayrıştırılmasında da kullanılmaktadır. Bu mikroorganizmalar, spesifik olmayan lignin peroksidaz, mangan peroksidaz ve lakkaz enzimleri yardımıyla bu organik kirleticileri biyolojik olarak ayrıştırırlar. Lignin peroksidaz aromatik olmayan bileşikler, mangan peroksidaz ve bakır içeren lakkaz ise birçok aromatik bileşikler katalize etmektedir (Glenn ve Gold, 1983; Edens vd., 1999). Ayrıca, beyaz çürükçül mantarların, ligninolitik enzimlerin düşük pH değerlerinde aktif olması ve atıksularda bulunma ihtimali düşük olan tiamin ile veratril alkol maddelerine ihtiyaç duyması gibi dezavantajları bulunmaktadır (Kapdan ve Kargı, 2000).

Alglerle Gerçekleştirilen Arıtım Yöntemleri: Alglerin birçok çalışmada azo boyaları indirgeyebildiği tespit edilmiştir (Semple vd., 1999). Alglerin sülfonatlı aromatik aminler de dahil olmak üzere birçok aromatik amini parçalayabildiği, özellikle stabilizasyon havuzları gibi yüzeyi açık atıksu arıtma tesislerinde atıksuya doğrudan ilave edildiklerinde renk ve aromatik amin giderimine katkı sağlayabildikleri kanıtlanmıştır. Ancak algler ipliksi yapıda olduklarından çökeltme ve uzaklaştırma işlemlerinde istenilen verimi sağlayamamaktadırlar. Yapılan çalışmalarda saf ve karışık alg kültürlerinin iki aylık inkübasyonlarında %70 oranında renk giderme verimleri elde edilmiştir. Fakat alglerle yapılan çalışmalarda atıksulardaki renk tamamen giderilemediği için yaygın bir arıtma uygulaması değildir (Lee vd., 1978).

4.2.2. Fizikokimyasal arıtım yöntemleri

Özellikle tekstil endüstrisinde kullanılan çoğu boyarmadde ve kimyasalların düşük oranlarda biyolojik parçalanabilirliğinden dolayı, biyolojik arıtımla her zaman etkili giderim sağlanamamaktadır (Allegre vd., 2006; Uzal, 2007). Fizikokimyasal prosesler ise boyarmadde içeren endüstriyel atıksulardan renk gideriminde etkili olarak kullanılan yöntemlerdendir. Çeşitli koagülan, dekoloran, yardımcı koagülan ve/veya polimerlerin kullanıldığı koagülasyon-flokülasyon-çökeltim, elektrokoagülasyon gibi yöntemler fizikokimyasal prosesler içinde yer almaktadır. Fizikokimyasal arıtma teknikleri renk gideriminde etkili bir şekilde kullanılabilmelerine rağmen, biyolojik proseslere kıyasla daha fazla enerji ve kimyasal gerektirmektedir (Shaw vd., 2002; Uzal, 2007).

Koagülasyon-Flokülasyon: Boyar madde içeren atıksuların arıtımında düşük maliyet sebebiyle koagülasyon yöntemi yaygın olarak kullanılmaktadır (Anjaneyulu vd., 2005; Golob vd., 2005). Koagülasyon-flokülasyon yöntemi atık suda bulunan renk, bulanıklık, askıda kalmış tanecikler, zararlı bakteriler, proteinler, tat ve koku oluşturan maddeler ve planktonlar gibi kirliliğe sebep olan etkilerin giderilmesinde kullanılmaktadır. (Şengül vd, 1995) Ancak koagülasyon ile arıtımın çamur üretimine sebep olduğu ve bazı çözünebilir boyarmaddelerin gideriminde etkili olamadığı bilinmektedir (Anjaneyulu vd., 2005; Hai vd., 2007).

Koagülasyon yöntemi, atıksularda bulunan ve kendi ağırlıkları ile çökemeyen kolloid boyutundaki katı taneciklerin çeşitli kimyasallar yardımıyla biraraya getirilerek kolayca çökebilen kümelerle dönüştürülmesi işlemidir. Oluşturulan bu kümelerin birleşerek çökmesinin sağlandığı işleme de flokülasyon denir. (Faust ve Aly, 1983) Atıksu arıtımında karşılaşılan kolloidal taneciklerin çoğu su ortamında bulunan iyonların tanecik yüzeyine tutunması sonucu negatif elektriksel yüke sahiptirler. Su içerisinde bulunan negatif ve pozitif yükler denge halinde bulunduğu için kolloidler birbirlerine yaklaşamazlar, durağan halde kalırlar. Koagülasyon işleminde bu tanecikler arasındaki stabilizasyonun bozulması sağlanmakta ve zıt yüklü tanecikler daha büyük parçacıklar oluşturmak için çarpışmaktadırlar. Flok adı verilen bu parçacıkların çeşitli kimyasallar yardımı ile çözünürlüğü daha düşük hale getirilip sudan uzaklaştırılması ise flokülasyon işlemi sağlamaktadır (Ali ve Jain, 2005).

Renkli atıksular özellikle negatif yüklü kolloidal partiküller ve doğal organik maddeler içermektedir (Birgöl, 2006). Özellikle suda çözünemeyen vat boyalar için etkili bir yöntem olan koagülasyon; kireç, alüm, demir sülfat ve polielektrolit gibi koagülanlar kullanılarak gerçekleştirilmektedir (Uzal, 2007). Koagülasyon prosesinde organik koagülanlarla ya da organik polimerlerle renk giderimi çalışmalarında, organik polimerler pahalı olmalarına rağmen, daha az çamur oluşumuna sebep olduklarından daha çok tercih edilmektedir (EPRI, 1996; Birgöl, 2006).

Elektrokoagülasyon: Atıksular özellikle yüksek pH, düşük biyolojik parçalanabilirlik ve boyarmadde içerme özelliklerine sahip olduklarında, koagülasyon yöntemiyle renk giderimi yapıldığında verim değişebilmektedir (Lin ve Chen, 1997; Vlyssides vd, 1999). Elektrokoagülasyon işleminde kirleticilerin uzaklaştırılması koagülasyon, adsorpsiyon, çöktürme ve floküasyon yöntemlerinin bir veya birkaçı birarada kullanılmaktadır. (Lin ve Chen, 1997) Elektrokoagülasyon yönteminde kolloidler alüminyum ve demir gibi metallerin sayesinde çözünmeye uğramakta, hidroliz ile metal hidroksitler oluşturulmaktadır. (Bayar vd., 2012; Birgöl, 2006) Yöntem demir anot ve katot elektrotlardan oluşan kapalı boru sistemlerinde uygulanmaktadır. Kullanılan demir elektroda elektrik verildiğinde çözünmeyen demir hidroksil üretilmekte ve atıksu bu sistemden geçirildiğinde içerisindeki kirleticiler çökeltilmektedir. Genellikle çözünür veya çözünmez boyarmaddelerin arıtımında yaygın olarak kullanılan bu yöntem çamur oluşumuna sebep olmazken, yüksek maliyeti sebebiyle uygulanabilirliği yetersiz kalmaktadır (Şeker, 2007; Verma vd, 2012).

İyon Değişimi: İyon değişimi, iyon değiştiricilerin çok çeşitli boyarmaddelere uyum göstermeleri sebebiyle atıksudan renk gideriminde yaygın olarak kullanılmamaktadır (Slokar ve Marechal, 1998). Renk içeren atıksular iyon değiştiricinin reçinesi içinden, mevcut iyon değiştiren alanlar tamamen doygunluğa ulaşıncaya kadar geçirilir. Bu metodu kullanarak katyonik ve anyonik boyar maddeler atıksulardan başarılı bir şekilde uzaklaştırılabilmektedir. Rejenerasyonda sorban kaybının olmaması, çözücünün yeniden kullanılabilmesi ve çözünebilir boyarmaddelerin etkili bir şekilde uzaklaştırılabilmesi bu metodun avantajları iken, yüksek maliyet, kullanılan organik çözücüler pahalı olması ve dispers boyaların gideriminde fazla etkili olmaması iyon değişimi metodunun önemli dezavantajlarıdır (Mishra ve Tripathy, 1993).

4.2.3. Membran prosesleri

Arıtımda membran prosesleri ve membran biyoreaktörler son yirmi beş yıldır oldukça yaygın olarak kullanılmakta olup, bu tip arıtımla istenmeyen moleküler ve iyonik yapılı maddelerin fiziksel olarak uzaklaştırılmaktadır (Hao vd., 2000). Membran iki farklı fazı ve ortamı birbirinden ayıran, bir tarafından diğer tarafına maddelerin seçici şekilde taşınmalarını sağlayan yapıdır. Tüm membranla arıtım yöntemlerinde, atıksuyun membran içerisinden akışını sağlayan bir itici kuvvet ile bazı maddelerin geçişini engellemek için kullanılan ayırıcı faktör bulunmaktadır. Membran yapılarında kullanılan itici kuvvet genellikle basınçtır. Çözünmüş ve kolloidal yapıda atıksu içinde bulunan kirleticilerin membran yapısından geçirilmeleri sonucu, kirletici partiküller zorunlu olarak membran üzerindeki ince açıklıklarda tutunurlar. Atıksu arıtımında membran prosesleri maaliyeti ve arıtma etkisi bakımından yaygın olarak kullanılan bir arıtım yöntemidir (Droste, 1997).

4.2.4. İleri oksidasyon prosesleri

Günümüzde tekstil atıksularının arıtımı için fizikokimyasal yöntemler sıkça kullanılmaktadır. Ancak yüksek konsantrasyona sahip boyarmadde içeren atıksularda klasik arıtma sistemleri yetersiz kalabilmektedir (Forgacs vd., 2004). İleri oksidasyon prosesleri, bu kirleticilerin parçalanması için hidroksil radikallerinin üretilmesi prensibine dayanan ve konsantrasyonu yüksek olan kirleticilerde başarılı olabilen arıtım yöntemleridir. Hidroksil molekülü, ozon ya da hidrojen peroksit gibi moleküllere göre çok daha hızlı reaksiyona giren, son derece güçlü ve maaliyeti de düşük bir kimyasaldır. Son yıllarda, geniş bir aralıktaki organik maddeleri hızlı ve seçici olmadan oksitleyen ileri oksidasyon prosesleri, klasik arıtma yöntemlerine alternatif olarak önem kazanmaya başlamıştır. Ozonlama, ozon-hidrojen peroksit, ozon-UV, hidrojen peroksit-UV ve $O_3/H_2O_2/UV$ gibi yöntemler ileri oksidasyon prosesleri içinde yer almaktadır (Loraine ve Glaze, 1992).

4.2.4.1. Ozonlama: Ozon atıksuda renk gideriminde etkili olup, doğrudan proses çıkış atıksuyuna uygulanabilmektedir. Bir çok boyarmaddenin ozon ile renk gideriminde ilk basamak, azo grup veya karbon-karbon çift bağ gibi aromatik halkaya bağlı olan tekli kromoforik grubun ozon ile reaksiyonudur (Özen vd, 2005). Ön arıtmadan geçirilmiş

atıksuların içerisindeki boyarmadde, fenol, virüs, bakteri gibi mikroorganizmaların gideriminde kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemde kullanılan ozon, boyarmaddelerde bulunan çift bağları parçalayarak renk giderimini sağlamaktadır. Boyarmaddelerin ozonlanması sonucu ortaya çıkan ara ürünlerin çevresel etkileri önem teşkil etmekte, bu konuda pek çok çalışma yapılmaktadır (Stasinakis, 2008; Klemencic vd., 2012). Yapılan çalışmaların bir kısmında atıksuda ph değerlerinin düştüğü ve zararsız sayılabilecek miktarda CO₂ oluştuğu, bazı çalışmalarda ise ara ürünün maleik ve oksalik asit içerdiği görülmektedir. Oluşan ara ürünlerin belirsizliği ve önişlem maliyeti gerektirmesi nedeniyle yaygın olarak kullanılmayan ileri oksidasyon yöntemlerinden biridir (Schultz vd., 1992; Matsui vd., 1981).

4.2.4.2. Ozon/UV: Atıksuya UV ışığı eşliğinde ozon beslenmesi ozonun oksitleyici etkisini arttırmakta, ozonun fotolizi sonucu ortamda hidrojen peroksit radikali, oluşan hidrojen peroksitin fotolizi sonucunda ise hidroksil radikalleri açığa çıkmaktadır. Oluşan bu radikaller boyarmadde ile reaksiyona girerek renk giderimini sağlamaktadır (Arslan ve Balcıoğlu, 2000). Bu proses ile bazı organik bileşiklerin doğrudan uyarılması sağlanmakta ancak diğer proseslere göre maliyetinin çok yüksek olduğu bilinmektedir (Zhou vd., 2002).

4.2.4.3. Hidrojen Peroksit/UV: UV ışınlanması ile hidrojen peroksitin fotolizi sonucu ortamda iki adet hidroksil radikali meydana gelmektedir. Oluşan radikaller atıksuda bulunan organik kirleticiler ile reaksiyona girmekte, bu sayede kirleticiler atıksudan uzaklaştırılmaktadır (Crittenden vd., 1999). Ortamda gereğinden fazla bulunan hidrojen peroksit bulunması halinde, reaksiyonu bozucu etkileri olduğu bilinmektedir (Benitez vd., 1996). Reaksiyonların alkali ortamda gerçekleştirilmesi, UV ışınma süresi ve yoğunluğunun artırılması ve hidrojen peroksitin konsantrasyonunun yüksek tutulması ile oksidasyon verimi artırılabilir (Benitez, 2000).

4.2.4.4. H₂O₂ /Fe²⁺ (Fenton reaktifi): Fenton prosesleri 1960'lı yıllarda toksik kirleticilerin parçalanması amaçlı uygulanmaya başlayan, demir ve hidrojen peroksit varlığında gerçekleşen; oksidasyon ve koagülasyon-flokülasyon işlemlerini içeren ileri oksidasyon yöntemidir (Aydın, 2002; Fenton, 1894; Nam vd., 2001). Hidrojen peroksitin,

Fe^{2+} katalizörlüğünde, asidik bir ortam içerisinde hidroksil iyonu oluşturması sonucu kirletici moleküller atıksudan uzaklaştırılmaktadır (Kitis vd., 1999).

4.3.5. Adsorpsiyon prosesleri

Atıksulardan boyarmaddelerin gideriminde kullanılan fizikokimyasal prosesler içinde adsorpsiyon yöntemi yüksek verimli ve ekonomik olması nedeniyle son yıllarda yaygın olarak kullanılan teknolojilerden biridir. Adsorpsiyon, atom, iyon ya da moleküllerin temas ettikleri yüzeydeki çekim kuvvetinin etkisi ile yüzeyde tutunması olarak tanımlanmaktadır. Adsorpsiyon işleminde adsorplanan maddeye adsorbat, yüzeyinde adsorpsiyon gerçekleşen maddeye ise adsorbant denir. Adsorpsiyonla atıksulardan rengin giderilmesi amacıyla çeşitli organik ve inorganik adsorbanlar (sorbanlar) kullanılmaktadır ve kullanılan her adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi birbirinden farklıdır. İnorganik materyaller, mekanik ve kimyasal etkilere karşı dayanıklılık, yüksek özel yüzey alanı, mikrobiyal parçalanmaya karşı direnç gösterme gibi avantajlara sahipken; organik materyallerin yenilenebilir olmaları, ticari değeri düşük endüstriyel yan ürün veya atıklar olmaları gibi avantajları bulunmaktadır (Forgacs vd., 2004). İnorganik sorbanlar içerisinde karbon bazlı sorbanlar farklı özelliklere sahip boyarmaddelerin gideriminde kullanılmaktadır. Boyarmaddenin moleküler yapısı ve çözünürlüğü adsorpsiyon mekanizmasını etkileyen önemli faktörler arasında yer almaktadır (Joshi ve Purwar, 2004). Bunlara ek olarak adsorpsiyonla renk giderimi; boyarmadde/sorban etkileşimi, sorban yüzey alanı, partikül büyüklüğü, sıcaklık, pH ve temas süresi gibi birçok fizikokimyasal faktörlere bağlıdır (Kumar vd., 1998). Yapılan çalışmalar sonucu genellikle düşük moleküler ağırlıklı asit ve reaktif boyaların adsorpsiyonunun düşük, yüksek moleküler ağırlıklı bazik ve direkt boyaların adsorpsiyonunun yüksek, hidrofobik özellikli reaktif boyaların ise adsorpsiyonunun orta-yüksek derecede olduğu bilinmektedir (Reife ve Freeman, 1996). Karbon bazlı sorbanlar kullanılarak yapılan çalışmalar, atıksulardan sentetik boyarmaddelerin gideriminde karbonun mükemmel bir giderim verimine sahip olduğunu göstermektedir. Fakat karbon sorbanlara uygulanan ön hazırlık işlemi genellikle enerji gerektiren bir işlemdir ve bu sebeple karbon sorbanların ticari olarak maaliyeti yüksektir. Yüksek hacimli bir atıksudan boyarmadde gideriminde kullanılacak karbon sorban miktarı da oldukça fazla olacağından, maliyet bu tip sorbanların geniş ölçekte kullanımında önemli bir dezavantaj olarak kabul

edilmektedir (Forgacs vd., 2004). Adsorpsiyon prosesleri için uygun materyal belirleme araştırmaları hızla sürmekte, bu bağlamda sorban materyal olarak biyolojik materyal kullanımı çalışmalarına dayanan biyosorpsiyon yöntemi önem kazanmaktadır.

5. BİYOSORPSİYON

Geleneksel arıtım yöntemlerinin, çeşitli kirleticiler içeren endüstriyel atıksuların arıtılması sırasında ikincil arıtmalar gerektirmesi, maaliyet yüksekliği, kirletici konsantrasyonuna bağlı olarak istenilen verimin alınamaması ve uygulanan arıtım sırasında yeni kirleticilerin meydana gelmesi gibi dezavantajları bulunmaktadır (Hussein vd., 2004; Liu vd., 2004). Yapılan çalışmalar ile maaliyeti düşük, etkili ve emniyetli arıtım yöntemlerinin geliştirilmesi hedeflenmekte, geleneksel arıtım yöntemlerinin dezavantajlarını en aza indirmek amaçlanmaktadır (Çubukçu, 1998; Ucu, 2001).

Biyosorpsiyon canlı ya da ölü biyokütle tarafından, biyolojik olarak parçalanması zor olan kirleticilerin (metal, boyarmadde vs.) sulu çözeltilerden uzaklaştırılması yöntemidir (Robinson vd, 2001). Biyosorpsiyon prosesinde kirletici, canlı veya ölü hücre yüzeyi üzerinde tutunur veya hücre içinde biriktirilir. Bu biyolojik materyaller; mantarlar, bakteriler, algler vb. canlılardır. Bu canlıların genellikle ölü formlarından hazırlanan biyosorbanlar, boyarmadde içeren atık sulardan renk gideriminde kullanılabilir. Özellikle atıksu toksik özellik gösteriyorsa canlı hücre ile biyolojik arıtımın uygulaması zor veya imkânsız olduğundan, biyosorpsiyon yöntemi avantajlı olmaktadır (Sternberg ve Dorn 2002; Keskin vd., 2004; İlhan vd., 2003).

Bu prosesin giderim mekanizmaları kirletici molekülleri ile hücre yüzeyindeki fonksiyonel gruplar arasındaki fizikokimyasal etkileşimlere dayanmaktadır (Kadukova ve Vircikova, 2004). Biyosorpsiyon; metabolizmadan bağımsız pasif birleşme (topaklaşma) prosesleri ile fiziksel veya kimyasal adsorpsiyon, iyon değişimi, koordinasyon, kompleksleştirme, şelat oluşumu ve mikroçökme proseslerini kapsayan bir yöntem olarak kabul edilmektedir. Biyosorbanların hücre duvarları; polisakkaritler, proteinler ve yağlardan oluşmakta ayrıca kirletici iyonlarıyla bağ yapabilen; karboksilat, hidroksil, sülfat, fosfat ve amino gibi çeşitli fonksiyonel gruplar içermektedir. Kirletici iyonları bu gruplar ile fiziksel veya kimyasal bağlar yaparak veya hücre zarı üzerinde gerçekleşen iyon değişimi ile biyosorbana tutunmaktadır (Göksungur vd., 2003; Breierova vd., 2002; Al-Qunaibit vd., 2005).

Boyarmaddeler yapılarında azo, trifenil metan gibi farklı kromofor grupları bulunduran organik yapıları kirleticilerdir. Bu kirleticilerin canlı biyosorbanda bulunan enzimler ile kırılması olayına biyodegradasyon (biyoyıkım) denir (Banat vd, 1996). Gelişmekte olan biyosorban hücrelerinin, yapılarında bulunan karbon ve azot kaynaklarını kullanarak kirleticiyi alması olayı ise biyoakümülyasyon (biyobirikim) olarak tanımlanmaktadır. Bakteri, maya, fungus gibi pek çok biyosorban türü ile biyoakümülyasyon ile ağır metal gideriminde yüksek verimler elde edildiği bilinmektedir (Lo vd., 1996). Biyoyıkım ve biyobirikimde aktif taşıma etkili iken, biyosorpsiyon olayında biyosorban genellikle cansız formda kullanıldığı için, sorbanın biyolojik metabolizması giderimde rol oynamamakta, hücre yüzeyine tutunma şeklinde pasif taşıma gerçekleşmektedir (Kapoor vd., 1999).

5.1. Biyosorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Kirletici uzaklaştırılması işleminde biyosorpsiyon verimini birçok faktör etkilemektedir. Biyosorpsiyon sürecinin gerçekleşebilmesi için bazı en uygun koşulların oluşturulması zorunludur. Bu koşullar kirletici ve biyosorban türüne göre spesifik olarak değişiklik gösterir. Biyosorbana bağlanan kirletici iyonları konsantrasyonu, sıcaklık, karıştırma hızı, biyosorban tipi, biyosorban miktarı ve çözelti pH'sı gibi parametreler bu kapsamdadır (Volesky, 2003).

Biyosorban Tipi: Biyosorpsiyonda kullanılması gereken biyosorbanın türü, ortamdan uzaklaştırılması hedeflenen kirleticinin yapısına göre farklılık göstermektedir. Biyosorbanların yüzeyinde bulunan çeşitli fonksiyonel gruplar (nükleik asitler, fosfat grupları, amino asitler, polisakkaritler vb.) kirleticinin uzaklaştırılmasında rol oynarken, aynı zamanda mevcut kirleticinin kimyasal yapısı da biyosorpsiyonu etkilemektedir. Örneğin fungal biyosorbanlar yapısında büyük miktarda polisakkaritler içerdiği için özellikle ağır metal biyosorpsiyonunda, bakteriyal biyosorbanlar yapılarında bulunan azoredüktaz enzimi ile azo boyarmaddelerin biyosorpsiyonunda kullanılmaktadır (Alluri vd., 2007; Demir ve Yalçın, 2014).

Karıştırma Hızı: Sistemin karıştırma hızına bağlı olarak biyosorpsiyon hızı, ya film difüzyonu ya da por difüzyonu ile tespit edilmektedir. Eğer karıştırma işlemi yapılsa

tanecik etrafındaki sıvı film kalınlığı artacak ve film difüzyonu, hızı sınırlandıran etmen olacaktır. Yeterli bir karışım sağlandığında film difüzyon hızı, hızı sınırlandıran etmen olan por difüzyon noktasına doğru artış gerçekleştirmektedir. Por difüzyonunun genellikle yüksek derecede karıştırılan kesikli sistemlerde hızı sınırlandıran faktör olduğu bilinmektedir (Benefield vd., 1982; Ahmad vd., 2005).

Çözelti pH'sı: Çözeltinin pH'sı biyosorpsiyonu etkileyen en önemli faktörlerden biri olarak kabul edilmektedir Bu faktör yalnızca bağlanma olayında değil, aynı zamanda kirleticinin moleküler olarak etkilenmesinde de rol oynamaktadır (Fiol vd., 2006). Kirleticinin yapısal özelliklerine ve kirletici tipine göre kullanılması gereken pH değeri farklılık göstermektedir. Genellikle katyonik kirleticiler sorplanırken düşük pH değerleri kullanılırken, anyonik kirleticiler için ise daha yüksek pH değerlerinde elde edilen verimin arttığı gözlemlenmektedir (Weber, 1972).

Sıcaklık: Biyosorpsiyonun gerçekleştiği reaksiyona bağlı olarak, biyosorpsiyon verimini etkileyen önemli faktörlerden biri de sıcaklıktır. Teorik olarak sıcaklık arttıkça, biyosorbente bağlanan kirletici iyonları yeniden biyosorbentten salınma eğilimine girmektedirler (Horsfall ve Spiff, 2005; Mungasavalli vd., 2007). Yapılan çalışmalarda endotermik reaksiyonlar ile gerçekleşen biyosorpsiyon işlemlerinde sıcaklık arttıkça, ekzotermik reaksiyonlar ile gerçekleşen biyosorpsiyon işlemlerinde sıcaklık azaldıkça biyosorpsiyon veriminin arttığını gözlemlenmektedir (Deng vd., 2007).

İyonik Şiddet: İyonik güç biyosorpsiyona etki eden faktörlerden biridir. Örneğin klor gibi bazı inorganik iyonlar ortamda bulunduğunda çözeltinin dengesi iyonlardan etkilenmekte ve bu durum biyosorpsiyon prosesine yansımaktadır (Vijayaraghavan ve Yun, 2008). Çözeltide bulunan yabancı iyonların biyosorbanın bağlanma bölgelerini işgal etmesi sayesinde biyosorpsiyon veriminin düşebileceği gibi, bazı iyonların biyosorpsiyona katkı sağlayabileceği de bilinmektedir (O'Mahony vd., 2002).

Başlangıç çözelti derişimi: Başlangıç çözelti derişimi arttığında biyosorbana bağlanabilecek kirletici molekül sayısı da arttığından, belli bir noktaya kadar biyosorbanın biyosorpsiyon kapasitesi artmaktadır. Biyosorban maksimum kapasiteye ulaştıktan sonra

ise çözelti derişimini arttırmak doygunluğa ulaşmış biyosorbanın kapasitesini etkilememektedir (Kumari ve Abraham, 2007).

Tanecik boyutu ve biyosorban miktarı: Biyosorpsiyonu etkileyen faktörlerden bir diğeri de tanecik boyutudur. Biyosorbanın tanecik boyutu küçüldükçe toplam yüzey alanı arttığından, çözelti içerisindeki kirleticinin bağlanabileceği bölge artar ve böylece biyosorban ile kirletici daha fazla etkileşime girebilir. Biyosorban miktarı arttırıldığında, kirleticinin bağlanabileceği toplam yüzey alanı da artacağından, biyosorpsiyon verimi biyosorban doygunluğa ulaşana kadar armaktadır (Chu ve Chen, 2002; Das ve Das, 2013).

Önişlem: Biyosorbanlara kurutma, otoklavlama gibi çeşitli önişlemler uygulanabilir. Bu işlemler biyosorban üzerindeki bağlanma bölgelerinin arttırılmasını, fonksiyonel grupların daha çok aktive olmasını ve/veya varolan bağlanma bölgelerinin ortaya çıkmasını hedeflemektedir. Böylece biyosorban ile kirletici arasında daha fazla etkileşim sağlanmakta ve biyosorbanın biyosorpsiyon verimi artmaktadır. Ön işlemden negatif etkilenme de söz konusu olabilmektedir (Aksu, 2005; Göksungur vd., 2003).

5.2. Biyosorpsiyonda Kullanılan Biyosorbanlar

Su kirliliği her geçen gün daha ciddi sorunlar yaratırken, ucuz, etkili ve evre dostu olan biyolojik materyallerin su arıtımında kullanılması önem teşkil etmektedir. Biyosorpsiyon yönteminde biyokütle olarak birçok bitkisel ve hayvansal kökenli materyalin yanı sıra bakteri, fungus ve alg gibi mikroorganizmalar da kullanılmaktadır. Ayrıca çeşitli zirai ve endüstriyel atık biyosorbent olarak değerlendirilebilmektedir (Crini, 2006; Kaushik vd., 2009). Biyomateryalin hücre duvarında bulunan çeşitli yapılar (peptidoglukan, fosfolipit, selüloz, fibril, lipit ve kitin) biyosorpsiyon sürecine fonksiyonel gruplar ile katkıda bulunmaktadır (Munoz vd., 2006).

5.2.1. Biyosorpsiyonda kullanılan fungal biyosorbanlar

Atıksulardan ağır metallerin ve boyarmaddelerin uzaklaştırılması konusunda yapılan çalışmalarda fungal kültürlerden elde edilen biyokütlelerin başarıyla kullanıldığı görülmektedir. Ayrıca fungal kültürler üretim aşamalarının kolay ve ucuz olması nedeniyle

biyosorpsiyon çalışmaları için önemli biyosorban kaynaklarıdır. Bunun yanında biyosorpsiyon sonrasında elde edilen atık biyosorban tekrar biyosorban olarak kullanılabilirdiği gibi gıda ve ilaç endüstrisinde atık madde olarak bu mikroorganizmaların oluşması da maliyetin düşük olmasını açısından önem teşkil etmektedir (Gazso, 2001; Costa ve Leite, 1991).

Fungal hücre duvarları polisakkaritlerden meydana gelen çok tabakalı yapılardır. Fungal hücre duvarında bulunan polisakkaritlerin dışında kitin, protein, lipit, polifosfat ve diğer selülozik yapılara ait fonksiyonel gruplar çeşitli inorganik ve organik kirleticilerle etkileşime girerek sulu ortamdan kirlilik gideriminde önemli rol oynamaktadır (Yan ve Viraraghavan, 2000).

Fungal biyosorbanların dışında algal, bakteriyal, bitkisel ve hayvansal biyosorbanlar da yaygın olarak kullanılmaktadır. Çizelge 4.1’de literatürde biyosorpsiyon çalışmalarında kullanılan fungal, bakteriyal, algal, bitkisel ve hayvansal kökenli biyosorbanlara örnekler verilmiştir.

Çizelge 5.1. Biyosorpsiyon çalışmalarında kullanılan biyosorbanlara örnekler

	Materyal	Kirletici	Referans
Fungal Biyosorbanlar	<i>Trametes versicolor</i>	Reaktif Kırmızısı 189	Güngörmedi vd., 2009
	<i>Rhodotorula sp</i>	Remazol Mavisi	San, 2007
	<i>Candida zeylanoides</i>	Asit Turuncusu 7	Ramalho vd., 2002
	<i>Neurospora crassa</i>	Asit Kırmızısı 57	Akar vd., 2006
	<i>Aspergillus niger</i>	Fenol, 2-Klorofenol, 4-Klorofenol	Şentürk-Güler ve Büyüküngör, 2009
	<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	Remazol Turkuaz Mavisi	Hal-Pç vd., 2012
Bakteriyal Biyosorbanlar	<i>Bacillus polymyxa</i>	Bakır	Philip ve Venkobachr, 2001
	<i>Escherichia coli</i>	Bakır, Krom, Nikel	Churchill vd., 1995
	<i>Basillus thuring</i>	Metil Turuncusu, Evans Mavisi	Boustanabadimaralan, 2014
	<i>Ochrobactrum sp</i>	Krom (VI)	Koçberber-Kılıç, 2008
	<i>Bacillus subtilis</i>	Krom (VI)	Kıvanç vd., 1996
	<i>Citrobacter freundii</i>	Bakır	Al-Garni, 2005
Bitkisel Biyosorbanlar	Nohut Samanı	Metilen Mavisi	Kılıç vd.,2014
	Kızılçam Kozalak ve Yapağı	Bazik Kırmızısı 46, Asit Sarısı 220	Deniz ve Karaman, 2014
	<i>Cucumis melo</i> (Kavun)	Kurşun (II)	Akar vd., 2010
	Karpuz Çekirdeği	Direkt Mavi 71	Akkaya, 2012
	<i>Pirina</i> (Zeytin Posası)	Remazol Mavisi R	Dağdelen,2012
	<i>Cucurbita moshata</i>	Reaktif Kırmızısı 120	Çiçek vd., 2012
Alg Biyosorbanlar	<i>Chlorella emersoni</i>	Kalsiyum (II)	Jianlong ve Can, 2009
	<i>Ascophyllum sargassum</i>	Kurşun (II), Kalsiyum (II)	Volesky ve Holan, 1995
	<i>Chara sp, Cladophra sp, Chlorella sp</i>	Remazol Türk Mavisi-G	Elmacı vd., 2007
	<i>Gracilaria verrucosa</i>	Krom (VI)	Ata vd., 2012
	<i>Spirogyra majuscula</i>	Reaktif Sarısı 81	Çelekli vd., 2008
	<i>Chlorella vulgaris</i>	Nitrat-Azot, Fosfat-Fosfor	Shelknanloymilan vd., 2012
Hayvansal Biyosorbanlar	Tavuk Kemiği	Çinko (II), Bakır (II), Kadmiyum (II)	Filiz, 2007
	Yumurta Kabuğu	Fosfat	Okur ve Kayacan-Karadağlı, 2014
	Kitosan (Böcek ve Eklembacaklı)	Organik Turuncu (II)	Uzun ve Güzel, 2000
	Koyun Yünü	Kurşun (II)	Bilgin ve Balkaya, 2003

5.2.2. Biyosorpsiyonda kullanılan manyetik biyosorbanlar

Biyosorpsiyon alanındaki çalışmalarda kullanılan biyosorbanların, gelişen teknolojik imkanlar sayesinde modifiye edilmesi sonucu daha kararlı, yeniden kullanılabilir özelliğine sahip, bulunduğu ortamdan kolaylıkla ayrılabilen ve en önemlisi daha yüksek verim elde edilebilen biyosorbanlara dönüştürülmesi, biyosorpsiyon işleminin önemini arttırmaktadır. Modifikasyon işlemi sonucu manyetik özellik kazandırılan biyosorbanlar, özellikle buldukları ortamdan kolay uzaklaştırılabilmeleri sebebiyle biyosorpsiyon çalışmalarında kullanılmaya başlanmıştır. Gelişen teknolojik imkanlar sayesinde bu alanda yapılan çalışmalar nano boyuttaki parçacıklara manyetik özellik kazandırılmasına kadar ulaşmıştır (Zhang vd., 2013).

5.3. Biyosorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi biyosorpsiyon sürecinde sıcaklığın değerlendirilebilmesinde, biyosorbent ile biyosorbat arasındaki ilişkiyi açıklamada ve biyosorpsiyon mekanizmasını belirlemede; enerji, entalpi ve entropi değişimlerini inceleyen önemli bir yöntemdir (Maurya vd., 2006; Yao vd., 2010). Biyosorpsiyon çalışmalarında yaygın olarak Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modelleri kullanılmaktadır.

5.3.1. Langmuir izoterm modeli

Langmuir izoterm modeline göre, sorpsiyonun meydana geldiği yüzey homojendir bu yüzeyde tek tabakalı bir sorpsiyon meydana gelmektedir. Yani her yüzeyde aynı mekanizma ile biyosorpsiyon gerçekleştiği ve biyosorpsiyon uygulanan bölgelerin aynı aktivasyon enerjisine sahip olduğu ileri sürülmektedir.

Langmuir izoterm modeline ait eşitlik aşağıda verilmektedir (Langmuir, 1918).

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{mak}} + \left(\frac{1}{q_{mak} K_L} \right) \frac{1}{C_e} \quad (5.1)$$

Burada;

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

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

C_e : Denge de çözeltide kalan maddenin derişimi (mg L^{-1})

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

Biyosorpsiyon sürecinin istemliliği, ayırma faktörü olarak tanımlanan ve aşığıdaki eşitlikte verilen R_L değerinin analizi ile anlaşılmaktadır (Hall vd., 1966).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (5.2)$$

Burada;

C_0 : Ortamdaki sorbatın başlangıç derişimi (mg L^{-1}),

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

Bu eşitlik ile hesaplanan R_L değerleri aşığıdaki önermelere göre yorumlanmaktadır.

$R_L > 1$ ise istemsiz

$R_L = 1$ ise doğrusal

$0 < R_L < 1$ ise istemli

$R_L = 0$ ise tersinmezdir (Hall vd., 1966).

5.3.2. Freundlich izoterm modeli

Freundlich izoterm modelinde, biyosorbat yüzeyinde bulunan biyosorpsiyon bölgeleri heterojen yapıda olduğu için tek tabaka kaplaması ile sınırlı kalınamayacağı ve sürecin çok katmanlı oluşan sistem sayesinde ilerlemekte olduğu düşünölmektedir. Model aşığıdaki eşitlik ile verilir (Freundlich, 1906).

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (5.3)$$

Burada;

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

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

K_F : Sorpsiyon şiddetini (L g^{-1}),

n: Çözelti konsantrasyonu ile sorpsiyon arasında doğrusal olmayan dereceyi ifade eden (birimsiz) Freundlich izoterm sabitidir.

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

Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modeli, diğer izoterm modellerinden farklı olarak, hesaplanan biyosorpsiyon enerjisi değeri ile biyosorpsiyonun fiziksel veya kimyasal özellikleri hakkında bilgi sahibi olunmasını sağlamaktadır. Bu modele ait eşitlik aşağıda verilmektedir (Dubinin ve Radushkevich, 1947).

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (5.4)$$

Burada;

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

q_e : Dengedeki sorplanan madde miktarı (mol g^{-1}),

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

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

Polanyi potansiyeli, aşağıdaki eşitlikten hesaplanmaktadır.

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (5.5)$$

Bu formülde,

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

T: Mutlak sıcaklıktır (K).

Bu modelleme ile her bir sorbat molekülünde gerçekleşen sorpsiyonun ortalama serbest enerjisini E (kJmol^{-1}) hesaplamada kullanılan eşitlik aşağıdaki verilmektedir (Hasany ve Chaudhary, 1996).

$$E = \frac{1}{(2\beta)^{\frac{1}{2}}} \quad (5.6)$$

Buradaki E değerini, sorpsiyonda kimyasal-iyon değişimi veya fiziksel mekanizmalardan hangisinin etkin olduğunu gösterir. E değerinin $8-16 \text{ kJ mol}^{-1}$ arasında olması biyosorpsiyonun genel olarak iyon değişimi ile, $8-16 \text{ kJ mol}^{-1}$ 'den daha küçük olması fiziksel değişimler ile, $8-16 \text{ kJ mol}^{-1}$ 'den büyük olması ise kimyasal değişimler ile gerçekleştiğini göstermektedir (Kurtoğlu ve Atun, 2006; Helfferich, 1962).

6. YANIT YÜZEY METODU

Geleneksel deney tasarım çalışmalarında her bir parametrenin sistem üzerine etkisi araştırılır iken diğer tüm parametreler sabit tutulmaktadır. Kullanılan yöntemler ile sistemde bulunan tüm değişkenlerin farklı seviyelerinin etkisini incelenmesi mümkün olmadığı için bu konudaki araştırmalar gün geçtikçe önem kazanmaktadır. Optimizasyon yöntemi bu olumsuzlukları önlemek için geliştirilen, proste hedeflenen sonuçlar göz önüne alınarak, bağımsız değişkenlerin birbiriyle olan etkileşimlerini ve hedefe olan etkilerini belirlemeyi sağlayan bir yöntemdir (Banga vd., 2003; Eren, 2004).

1951'de Box ve Wilson tarafından bir optimizasyon tekniği olarak geliştirilen ve tanımlanan Yüzey Yanıt Metodu, prosesi etkileyen parametreler arasında etkileşim olup olmadığını, varsa hangi etkileşimin daha baskın olduğunu, prosesin hangi bağımsız değişkene daha duyarlı olduğunu belirleyebilen ve bu avantajlarından dolayı da sıklıkla birçok alanda kullanılabilen bir yöntemdir (Türkyılmaz, 2011). Yanıt yüzey metodunda proseslerin geliştirilmesi ve optimasyonunda, istatistiksel ve matematiksel teknikler birarada kullanılmaktadır (Myers ve Montgomery, 1995). Box ve Wilson'ın bu metodu geliştirmekteki asıl amaçları, mümkün olan en az sayıda gözlem değeri ile amaçlanan maksimum değer elde edilmesidir (Mead ve Pike, 1975).

YYM deneysel faktörleri ve gözlemlenen sonuçları içeren deneysel bir modelleme tekniğidir. Bir sistemi optimize etmek için x_1, x_2, \dots, x_n gibi değişkenlere bağlı olan y olarak adlandırılan cevapları içerir. y ve x_1, x_2, \dots, x_n arasındaki bu ilişki aşağıdaki eşitlikteki gibi ifade edilebilir:

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_n) + \varepsilon \quad (6.1)$$

Buradaki f cevabın fonksiyonu, ε ise hatayı temsil etmektedir (Sharma vd., 2009).

1960 yılında Box ve Behnken tarafından geliştirilen Box-Behnken deney tasarımları, birbirinden bağımsız uygulanan deneylerde, yani deneyin yalnızca bir defa yapılacağı durumlarda kullanılmaktadır (Şehiroğlu, 1997). Bu deney tasarım yöntemi, diğer yöntemlerle kıyaslandığında, maliyet açısından daha uygun olduğu görülmektedir

(Köksoy, 2001) Box Behnken deney tasarımında yapılması gereken deney sayısı aşağıdaki eşitlikten elde edilebilir (Pouralinazar vd., 2012).

$$N=2k \times (k-1) + cp \quad (6.2)$$

Eşitlikte;

k: Faktor sayısı,

cp: Merkez noktanın tekrar sayısını ifade etmektedir.

YCM ile Box Behnken deney tasarımına göre yapılan çalışmalarda 3 bağımsız değişken (x_1, x_2, x_3) ve bir cevap (y) içeren quadratik denklem eşitlik aşağıdaki gibi ifade edilir (Pouralinazar vd., 2012).

$$y= \beta_0+ \beta_1x_1+ \beta_2x_2+ \beta_3x_3+ \beta_{12}x_1x_2+ \beta_{13}x_1x_3+ \beta_{23}x_2x_3+ \beta_{11}x_1^2+ \beta_{22}x_2^3+ \beta_{33}x_3^2 \quad (6.3)$$

7. MATERYAL VE YÖNTEM

7.1. Fungal Biyosorbanın Hazırlanması

Biyosorban üretiminde kullanılan *Mucor plumbeus* (MP) (ATCC 8773), Potato Dekstroz Agar (PDA) yatık besiyerinde +4°C'de muhafaza edilmiş ve sıvı besiyerine aşılama yapmak için PDA yatık besiyerinde 26°C'de 7 gün inkübe edilen kültür kullanılmıştır.

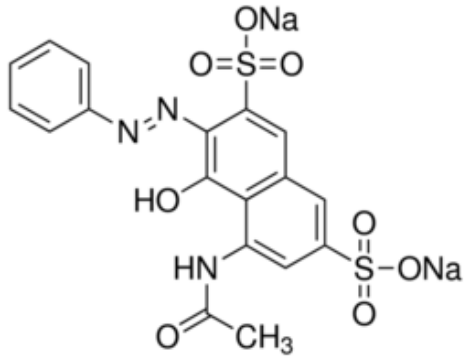
Kullanılmış olan besiyerinin pH değeri, 0,1 mol L⁻¹ HNO₃ ile pH 5,5'e ayarlanmıştır. 250 mL'lik erlenlere hazırlanan besiyerinden 100'er mL konulmuş ve erlenlerin ağzları pamukla kapatılmış ve alüminyum folyo ile sarılmıştır. Besiyeri 121°C'de 20 dk otoklavlanarak (Hirayama HV-50L) sterilizasyon sağlanmıştır.

7.2. Manyetik Biyosorbanın Hazırlanması

Manyetik biyosorban Pannerselvam ve arkadaşları tarafından kullanılan yöntemle hazırlanmıştır. Buna göre 1,5 g demirsülfat heptahidrat (FeSO₄.7H₂O) ve 1,75 g demir(III) klorür (FeCl₃) oranında alınan katılar yeteri kadar saf su içerisinde çözülüp üzerine amonyak (NH₃) ilavesi yapılmıştır. Çözelti içerisine MP biyokütlesi ilave edilip, çalkalamalı inkübatörde karıştırılmıştır. İnkübatörden çıkartılan karışım vakum altında süzülüp, yıkanmış ve kurutulmuştur. Çalışmalarda, elde edilen manyetik biyosorbent *Mucor plumbeus* (MMP) öğütülerek kullanılmıştır (Panneerselvam vd., 2011).

7.3. Reaktif ve Çözeltiler

Asit Kırmızısı 1 (AK1) boyarmaddesinden (Şekil 6.2) hazırlanan 1 g L⁻¹'lik stok çözelti kullanılarak, çalışmalar için gerekli diğer boyarmadde çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltilerin pH'ları istenen değerlere 0,1 mol L⁻¹ HCl ve 0,1 mol L⁻¹ NaOH çözeltileri ile ayarlanmıştır.



Şekil 7.1. AK1 boyarmaddesinin yapısı

7.4. Kesikli Sistemde Yapılan Biyosorpsiyon Çalışmaları

Biyosorpsiyon çalışmaları Box-Behnken dizaynı ile YYM metodu kullanılarak yapılmış, çalışmalarda Design Expert 7.0 programı kullanılarak belirlenen optimum değerler esas alınmıştır. MMP ile yapılan istatistiksel çalışmalarda, boyarmadde derişimleri, biyokütle miktarı, pH değerleri, sıcaklık ve süre gibi değişkenleri kullanılmış ve biyosorpsiyon için en uygun değerlerin belirlenmesi hedeflenmiştir. Bu çalışmalarda AK1 boyarmaddesinin 50, 275, 500 mg L⁻¹ başlangıç derişimleri pH 1,0; 5,0 ve 9,0 değerleri; 0,005; 0,0275; 0,05 g biyokütle miktarları ile; 5 dk, 32,5 dk ve 60 dk sürelerinin farklı kombinasyonları eş zamanlı çalışılmıştır. Sıcaklık parametresinin incelenmesinde Gerhardt THO 500/1 model dairesel çalkalayıcı cihazı kullanılmış, 120 devir dk⁻¹ karıştırma hızında gerçekleştirilen kesikli sistem biyosorpsiyon çalışmalarında 100 mL'lik erlenler içerisine 25 mL lik boyarmadde çözeltileri kullanılmıştır. Biyosorpsiyon sonrası doğal formdaki biyosorban çözeltiden 4500 devir dk⁻¹ santrifüj hızı ile 5 dakika santrifüj edilerek, manyetik formdaki biyosorban ise çözeltiden mıknatıs yardımı ile ayrılmıştır. Çözeltide kalan boyarmadde derişimleri UV spektrofotometre cihazı (Shimadzu UV-2550) ile belirlenmiştir.

7.5. Sürekli Sistemde Biyosorpsiyon Çalışmaları

Sürekli sistem biyosorpsiyon çalışmaları; 11 mm iç çapında hazneli kolonlar ile gerçekleştirilmiştir. Doğal formdaki biyosorban ve manyetik biyosorban cam pamuğu arasında kolonlara yerleştirilip, sıkıştırılmış yatak kolonlarda sürekli sistem parametreleri aşağı akış yönlü olarak çalışılmıştır. Biyosorpsiyona biyosorban miktarının etkisi

0,01–0,06 g L⁻¹ aralığında incelenmiştir. Bu çalışma pH 2,0 değerinde, 100 mg L⁻¹ boyarmadde derişiminde, 25 mL boyarmadde çözeltilisi kolonlardan akış hızı 1 mL dk⁻¹ olarak ayarlanarak ve peristaltik pompa yardımıyla geçirilmiştir. Biyosorpsiyona akış hızı etkisi 0,5–6,0 mL⁻¹ aralığında incelenmiş, bu çalışmada kolonlar belirlenen en uygun miktarda biyokütle ile hazırlanmıştır. Kolon sisteminde yapılan desorpsiyon-biyosorpsiyon döngüsü 10 tur boyunca tekrarlanmış, biyosorpsiyon döngüleri arasında boyarmadde ile yüklenmiş biyosorbanlar 25 mL 0,01 mol L⁻¹ NaOH kullanılarak boyarmadde çözeltilisinden arındırılmış ve saf su ile yıkama sonrasında biyosorbanların tekrar kullanılabilirliği araştırılmıştır. Laboratuvar ölçeğinden endüstriyel ölçekli çalışmalara geçişte yöntemin kullanılabilirliği adına bir fikir vermesi açısından manyetik biyosorbanın yüksek miktarları (0,5 g) kolonlara yüklenerek, belirlenen en uygun koşullar altında kırılma ve doygunluk noktaları belirlenmiştir. Sürekli sistem çalışmaları Ismatec IP16 model peristaltik pompa ile yapılmış, kolonlar ve pompa arasında tygon hortum bağlantıları kullanılmıştır.

SPSS 15.0 programı kullanılarak sürekli ve kesikli sistemden elde edilen veriler istatistiksel olarak değerlendirilmiştir.

7.6. Biyosorpsiyonda Etkili Olan Karakterizasyon Çalışmaları

Biyosorpsiyona etkili olan karakterizasyon çalışmaları, titreşimli örnek magnometresi (VSM), biyosorpsiyonun izoterm modellemeleri ile değerlendirilmesi, zeta potansiyeli, SEM-EDX ve FTIR spektrum analizleri olarak incelenmiştir.

7.6.1. Titreşimli örnek magnetometresi (VSM) analizi

Titreşimli Örnek Magnetometresi (VSM) analizi ile MMP biyosorbanının manyetik özellikleri, manyetizasyon eğrisi ile deneysel olarak grafiğe aktarılmıştır. VSM analizinde Fe₃O₄'in (manyetit) de manyetik karakteri incelenerek MMP ile karşılaştırılmıştır. Analizler LakeShore VSM 7407 model cihazla 80 Hz titreşim frekansında ve 23 G–23 KG manyetik alan aralığında yapılmıştır.

7.6.2. Biyosorpsiyonun izoterm modelleri ile değerlendirilmesi

Uygulanan biyosorpsiyon çalışmalarında, başlangıç boyarmadde derişiminin biyosorpsiyona etkisini anlamaya yönelik yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modelleriyle değerlendirilmiştir.

7.6.3. Zeta Potansiyeli, SEM-EDX ve FTIR spektrum analizleri

Çalışmalarda kullanılan biyosorbentin manyetize edilmiş halinin yüzey yüklerinin belirlenmesine yönelik zeta potansiyeli ölçümleri için, AR1 boyarmaddesinin ve saf suyun pH değerleri 1,0-9,0 arasında değişen değerlere ayarlanmış ve lmler Malvern Zetasizer cihazı ile yapılmıştır. Biyosorbanların biyosorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR spektrumları, Bruker Tensor 27 spektrofotometresinde 400–4000 cm^{-1} aralığında alınmış, yüzey görüntüleri ise taramalı elektron mikroskobu (JEOL 560 LV SEM) ile kaydedilerek biyosorpsiyon sürecinde meydana gelen değişimler değerlendirilmiştir. EDX analizleri her iki tip biyosorbana da uygulanmış, değişiklikler incelenmiştir.

8. BULGULAR VE TARTIŞMA

8.1. YYM ile AK1 Biyosorpsiyonuna Ait Etkili Parametrelerin Eşzamanlı Optimizasyonu

MMP ile renk giderimine yönelik deney tasarımı çalışmalarında Çizelge 8.1’de verilen değişkenler esas alınmıştır. Değişkenlerin alt ve üst sınırları aynı çizelgede verilmiştir. Deney sonuçlarının değerlendirilmesi sonucu elde edilen varyans analiz değerleri (ANOVA) Çizelge 8.2’de verilmiştir. Yanıt yüzey metodu kullanılarak yapılan deneyler sonucu renk giderim prosesine ait istatistiksel denklemler ANOVA tablolarındaki katsayılar kullanılarak çıkartılmış ve eşitlik 8.1’de verilmiştir. İstatistiksel olarak elde edilmesi gereken biyosorpsiyon kapasiteleri, deneysel çalışmalardan elde edilen biyosorpsiyon kapasiteleri ve deneyde kullanılan değişkenlerin matrisleri Çizelge 8.3’te verilmiştir.

Çizelge 8.1. Box-Behnken deney tasarımına göre AK1 biyosorpsiyonunda kullanılan değişkenlerin değerleri ve sıraları

Değişkenler	Sembol	Değişken Sınırları			
		Alt Sınır	Ortalama	Üst Sınır	Xi
pH	x_1	1	5	9	2
Biyosorban Miktarı (g)	x_2	0.005	0.0275	0.05	0.01
Süre (dk)	x_3	5	32.5	60	59.25
Sıcaklık (°C)	x_4	20	30	40	24.16
Derişim (mg/L)	x_5	50	275	500	387.99

Çizelge 8.2. MMP ile AR1 biyosorpsiyonuna ait Varyans Analizi (ANOVA) tablosu

Değişkenlerin Varyasyonları	Katsayı	Kareler Toplamı	df	Kareler Ortalaması	F Değeri	p-Değeri
Kesişme	7.69					
A-pH	-50.43	40692.57	1	40692.57	59.69	<0.0001
B-m	-20.50	6721.62	1	6721.62	9.86	0.0043
C-t	2.06	68.03	1	68.03	0.100	0.7547
D-T	-6.66	709.41	1	709.41	1.04	0.3175
E-C	6.30	635.14	1	635.14	0.93	0.3437
AB	10.14	411.08	1	411.08	0.60	0.4447
AC	-8.27	273.26	1	273.26	0.40	0.5324
AD	8.42	283.75	1	283.75	0.42	0.5247
AE	-15.98	1021.73	1	1021.73	1.50	0.2323
BC	4.62	85.48	1	85.48	0.13	0.7262
BD	4.68	87.58	1	87.58	0.13	0.7230
BE	0.000	0.000	1	0.000	0.000	1.0000
CD	-5.21	108.73	1	108.73	0.16	0.6930
CE	0.000	0.000	1	0.000	0.000	1.0000
DE	-2.98	35.47	1	35.47	0.052	0.8214
A ²	40.85	14565.15	1	14565.15	21.36	<0.0001
B ²	21.06	3871.59	1	3871.59	5.68	0.0251
C ²	15.65	2136.42	1	2136.42	3.13	0.0889
D ²	-0.61	3.25	1	3.25	4.763E-0,03	0.9455
E ²	-17.43	2651.71	1	2651.71	3.89	0.0598
Model		77527.56	20	3876.38		
Hata		16966.99	20	848.35		
$R^2 = 0.8198$						
$Adj R^2 = 0.6756$						

MMP ile AK1 biyosorpsiyonuna ait istatistiksel tasarım denklemi:

$$\begin{aligned}
 y = & 7.69 - 50.43 x_1 - 20.50 x_2 + 2.06 x_3 - 6.66 x_4 + 6.30 x_5 + 10.14 x_1 x_2 - 8.27 x_1 x_3 + 8.42 x_1 x_4 \\
 & - 15.98 x_1 x_5 + 4.62 x_2 x_3 + 4.68 x_2 x_4 + 0.000 x_2 x_5 - 5.21 x_3 x_4 + 0.000 x_3 x_5 - 2.98 x_4 x_5 \\
 & + 40.85 x_1^2 + 21.06 x_2^2 + 15.65 x_3^2 - 0.61 x_4^2 - 17.43 x_5^2
 \end{aligned}
 \tag{8.1}$$

Eşitlik 8.1’de yer alan y değeri biyosorpsiyon kapasitesini temsil etmektedir.

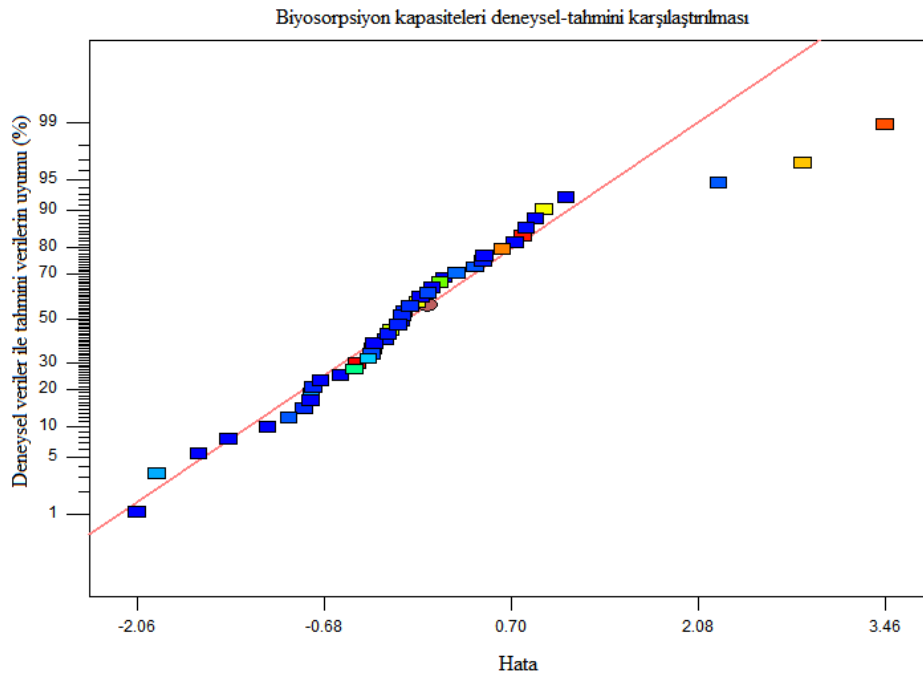
Çizelge 8.2’de yer alan p değerinin 0,05’den küçük olması verilen değişkenin biyosorpsiyon kapasitesi üzerinde anlamlı olduğunu yani değişken değerinde herhangi bir değişimin, biyosorpsiyon kapasitesini etkileyeceğini ifade etmektedir. Çizelge 8.2’ye ait ANOVA değerleri incelendiğinde pH değişkeninde p değeri < 0.0001 olarak görülmekte, buna göre AK1 boyarmaddesinin biyosorpsiyon kapasitesinin pH değişkenine önemli ölçüde bağlı olduğu sonucuna varılmaktadır. Şekil 8.13’te zeta potansiyeli analizi ile elde edilen sonuçlar incelendiğinde, istatistiksel olarak varsayılan pH değeri (2.0) doğrulanmaktadır.

Çizelge 8.3. MMP ile AK1 biyosorpsiyonu için Box-Behnken deney tasarımına göre değişkenlerin matrisleri, biyosorpsiyon kapasiteleri ve istatistiksel verileri

	Değişkenlerin kodlanmış değerleri					Değişkenlerin asıl değerleri					Biyosorpsiyon kapasitesi		
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	Deneysel	Tahmin	Hata
1	-1	0	0	0	-1	1	0,0275	32,5	30	50	24,148	59,26	35,112
2	-1	-1	0	0	0	1	0,005	32,5	30	275	142,75	150,67	-7,92
3	0	0	0	-1	-1	5	0,0275	32,5	20	50	1,392	-12,67	-
4	-1	0	0	0	1	1	0,0275	32,5	30	500	100,561	103,82	-3,259
5	0	1	0	0	1	5	0,05	32,5	30	500	0	-2,88	2,88
6	0	0	-1	0	1	5	0,0275	5	30	500	0	10,15	-10,15
7	0	-1	0	0	1	5	0,005	32,5	30	500	0	38,12	-38,12
8	0	0	0	1	-1	5	0,0275	32,5	40	50	0	-20,33	20,33
9	0	-1	0	0	-1	5	0,005	32,5	30	50	0	25,52	-25,52
10	1	1	0	0	0	9	0,05	32,5	30	275	3,85	8,81	-4,96
11	0	-1	-1	0	0	5	0,005	5	30	275	131,625	109,58	22,045
12	0	0	0	-1	1	5	0,0275	32,5	20	500	13,303	5,59	7,713
13	0	-1	0	1	0	5	0,005	32,5	40	275	28,875	37,3	-8,425
14	1	0	-1	0	0	9	0,0275	5	30	275	0	19,97	-19,97
15	-1	0	0	-1	0	1	0,0275	32,5	20	275	124,296	113,44	10,856
16	1	0	0	1	0	9	0,0275	32,5	40	275	0	-0,74	0,74
17	0	-1	0	-1	0	5	0,005	32,5	20	275	52,375	59,98	-7,605
18	1	0	1	0	0	9	0,0275	60	30	275	1,954	7,55	-5,596
19	0	1	0	1	0	5	0,05	32,5	40	275	2,742	5,66	-2,918
20	0	1	-1	0	0	5	0,05	5	30	275	10,325	17,22	-6,895
21	0	0	1	1	0	5	0,0275	60	30	500	0	14,27	-14,27
22	0	0	1	1	0	5	0,0275	60	40	275	0	12,92	-12,92
23	0	-1	1	0	0	5	0,005	60	30	275	115,25	98,22	17,03

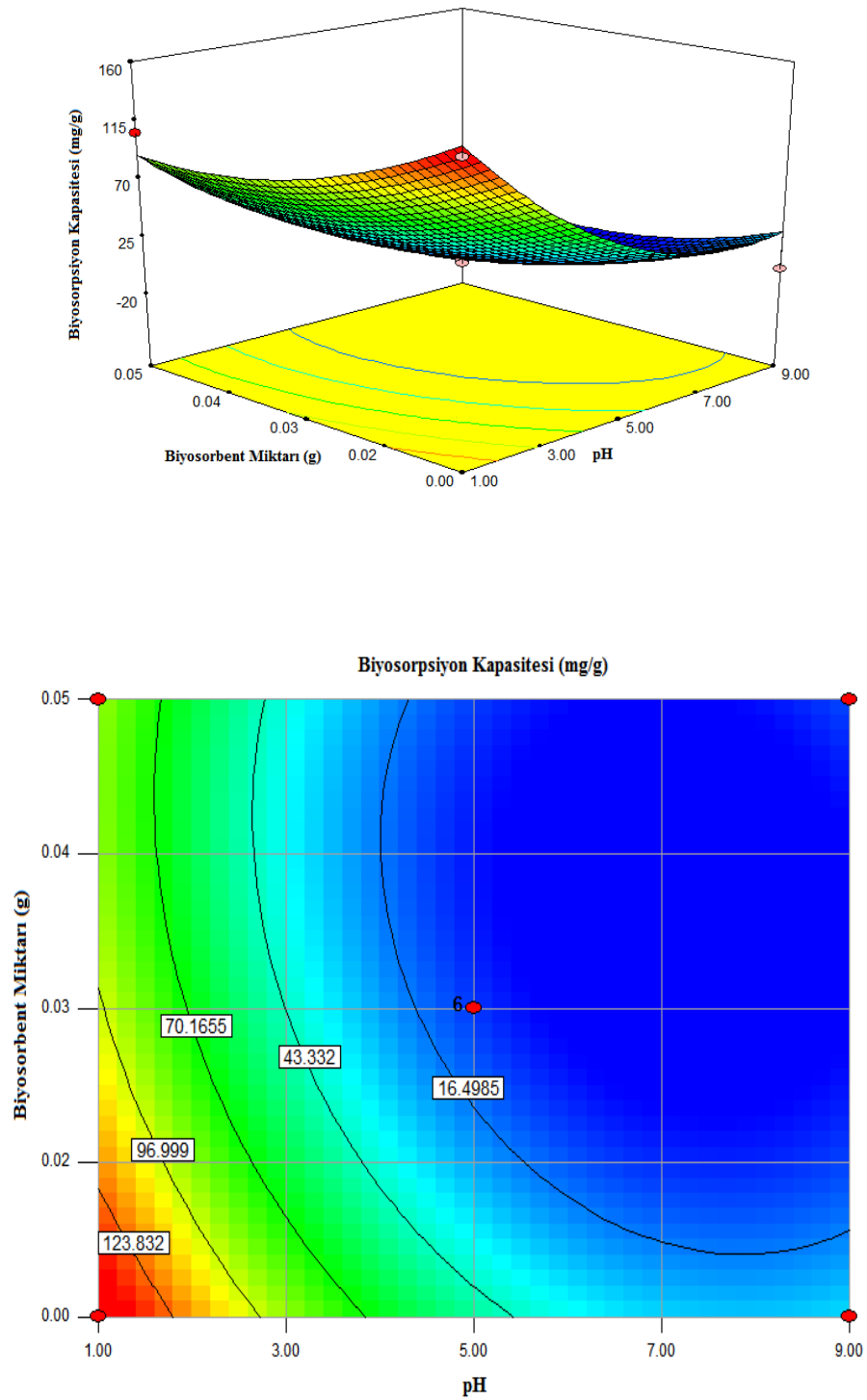
Çizelge 8.3. MMP ile AK1 biyosorpsiyonu için Box-Behnken deney tasarımına göre değişkenlerin matrisleri, biyosorpsiyon kapasiteleri ve istatistiksel verileri (devam)

	Değişkenlerin kodlanmış değerleri					Değişkenlerin asıl değerleri					Biyosorpsiyon kapasitesi		
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	Deneysel	Tahmin	Hata
24	0	1	1	0	0	5	0,05	60	30	275	12,441	30,58	-
25	0	0	0	0	0	5	0,0275	32,5	30	275	14,772	7,69	7,082
26	0	0	0	0	0	5	0,0275	32,5	30	275	5,477	7,69	-2,213
27	1	-1	0	0	0	9	0,005	32,5	30	275	0	29,58	-29,58
28	0	0	1	0	-1	5	0,05	32,5	30	50	0	-15,48	15,48
29	0	0	1	-1	0	5	0,0275	60	20	275	21,454	36,66	15,206
30	0	0	0	0	0	5	0,0275	32,5	30	275	9,727	7,69	2,037
31	0	0	1	0	-1	5	0,0275	60	30	50	0	1,67	-1,67
32	1	0	0	0	-1	9	0,0275	32,5	30	50	0	-9,64	9,64
33	-1	0	-1	0	0	1	0,0275	5	30	275	104,788	104,29	0,498
34	1	0	0	0	1	9	0,0275	32,5	30	500	12,484	29	16,516
35	0	0	0	0	0	5	0,0275	32,5	30	275	5,166	7,69	-2,524
36	0	0	0	1	1	5	0,0275	32,5	40	500	0	-3,69	3,69
37	0	0	0	0	0	5	0,0275	32,5	30	275	4,454	7,69	-3,236
38	0	0	-1	0	-1	5	0,0275	5	30	50	0	-2,45	2,45
39	0	0	0	0	0	5	0,0275	32,5	30	275	6,522	7,69	-1,168
40	1	0	0	-1	0	9	0,0275	32,5	20	275	3,909	-4,26	8,169
41	0	0	-1	-1	0	5	0,0275	5	20	275	5,886	22,12	-
42	0	0	-1	1	0	5	0,0275	5	40	275	5,287	19,67	-
43	-1	1	0	0	0	1	0,05	32,5	30	275	106,05	90,39	15,66
44	0	1	0	-1	0	5	0,05	32,5	20	275	7,525	9,62	-2,095
45	-1	0	1	0	0	1	0,0275	60	30	275	139,803	124,95	14,853
46	-1	0	0	1	0	1	0,0275	32,5	40	275	86,697	83,28	3,417



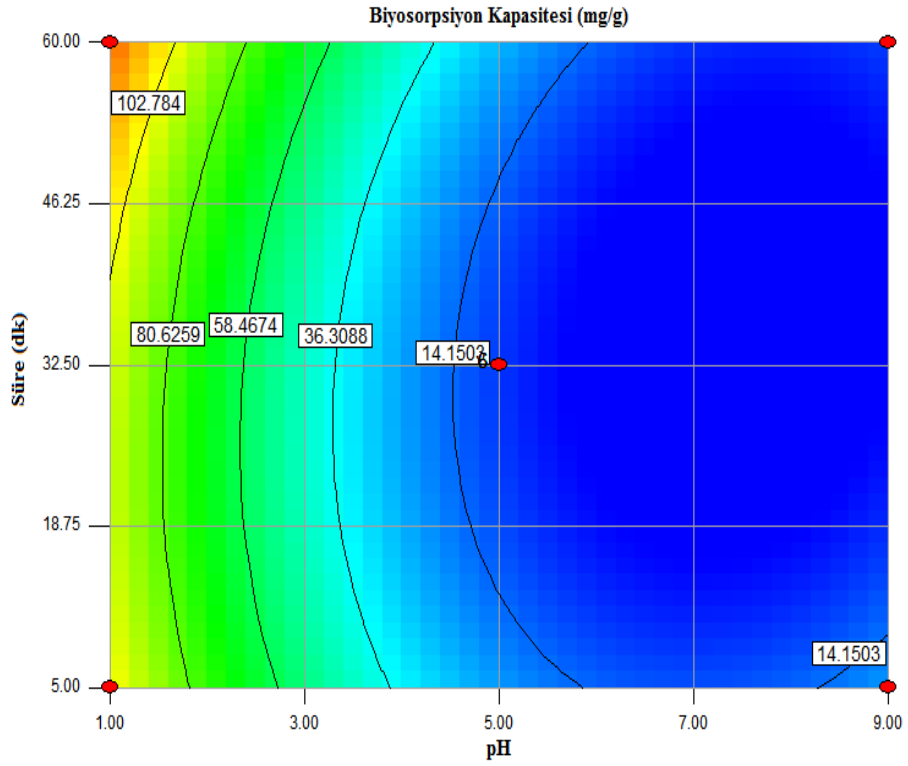
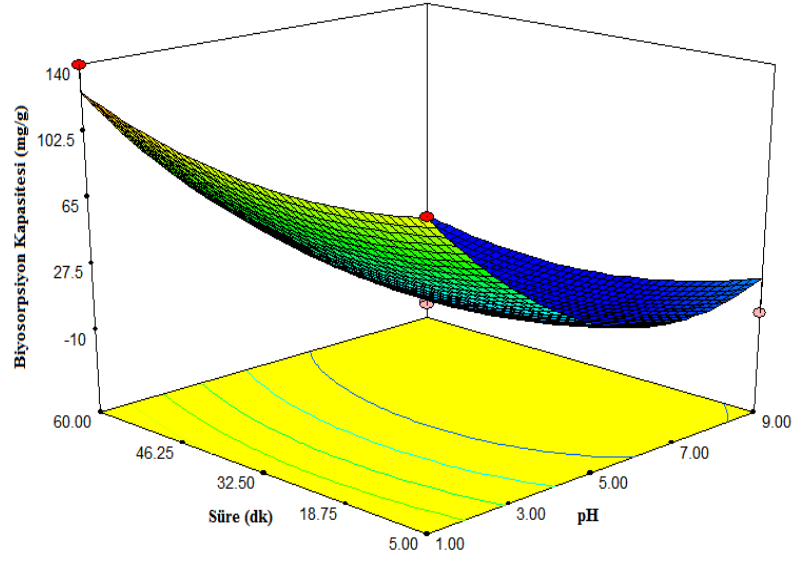
Şekil.8.1. MMP ile AK1 biyosorpsiyonu için deneysel biyosorpsiyon kapasitesi değerlerinin tahmini biyosorpsiyon kapasitesi değerleriyle karşılaştırılması

Çizelge 8.3 ve Şekil 8.1’de MMP’ye ait istatistiksel ve deneysel AK1 biyosorpsiyon kapasiteleri için tahmini veriler ile deneysel verilerin uyumu incelenmektedir. Şekil 8.3’te tahmini veriler ile deneysel veriler doğrusal bir uyum olarak gösterildiğinde, deneysel veriler bu doğruya büyük ölçüde uyum sağlamaktadır. Buradan uygulanan tasarımın, yapılan çalışma ile uyumlu olduğu sonucu çıkartılmıştır. Şekil 8.3, 8.4, 8.5, 8.6, 8.7, 8.8, 8.9, 8.10, 8.11 ve 8.12’de MMP ile AK1 biyosorpsiyonuna ait biyosorpsiyon kapasitesinin verilen pH (x_1), biyosorbent miktarı (x_2), süre (x_3), sıcaklık (x_4) ve boyarmadde derişimi (x_5) değişkenlerinin ikili kombinasyonlarıyla nasıl değiştiği üç boyutlu grafikler ile gösterilmektedir.



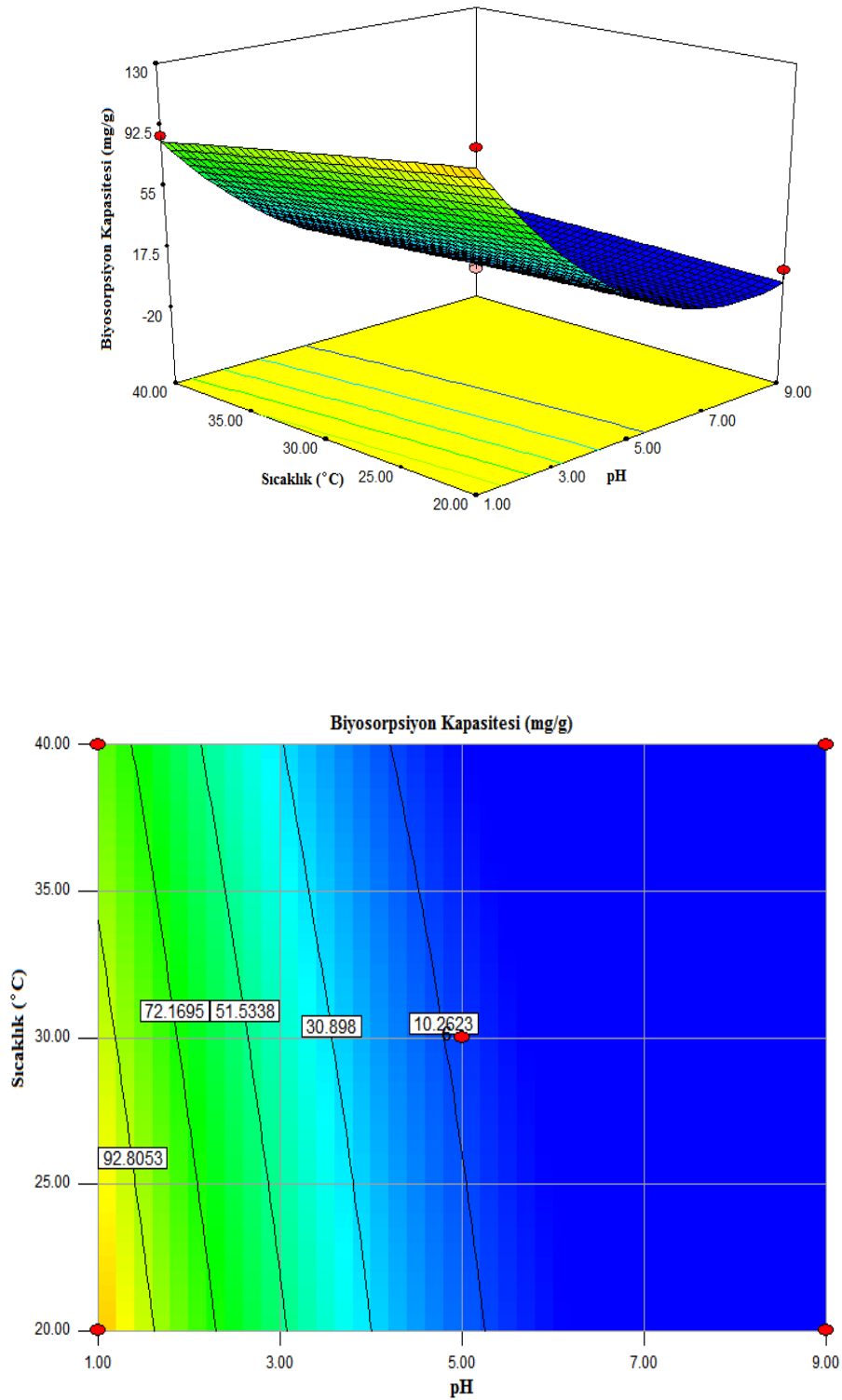
Şekil 8.2. MMP ile AK1 biyosorpsiyonunda pH ve biyosorban miktarı ile değişen biyosorpsiyon kapasiteleri (mg/g)

Şekil 8.2 incelendiğinde azalan pH miktarına karşılık artan biyosorban miktarı ile biyosorpsiyon kapasitesinde artış gözlemlenmektedir.



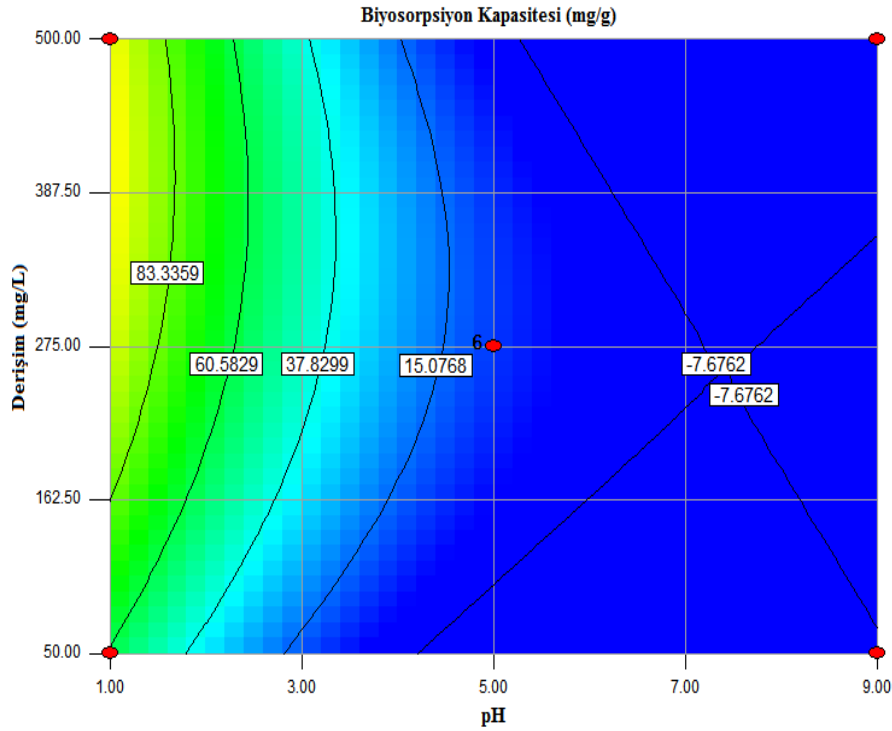
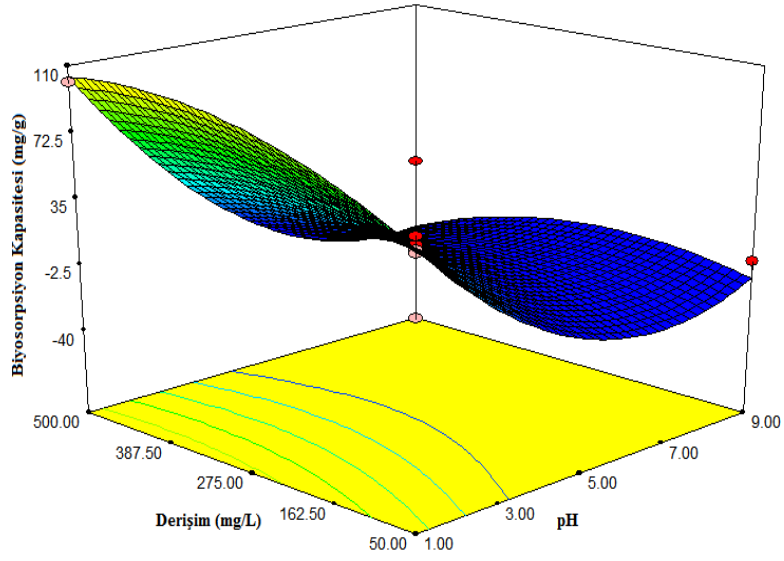
Şekil 8.3. MMP ile AK1 biyosorpsiyonunda süre ve pH ile değişen biyosorpsiyon kapasiteleri (mg/g)

Şekil 8.3 incelendiğinde azalan pH miktarına karşılık artan süre değerlerinde biyosorpsiyon kapasitelerinde artış gözlemlenmektedir.



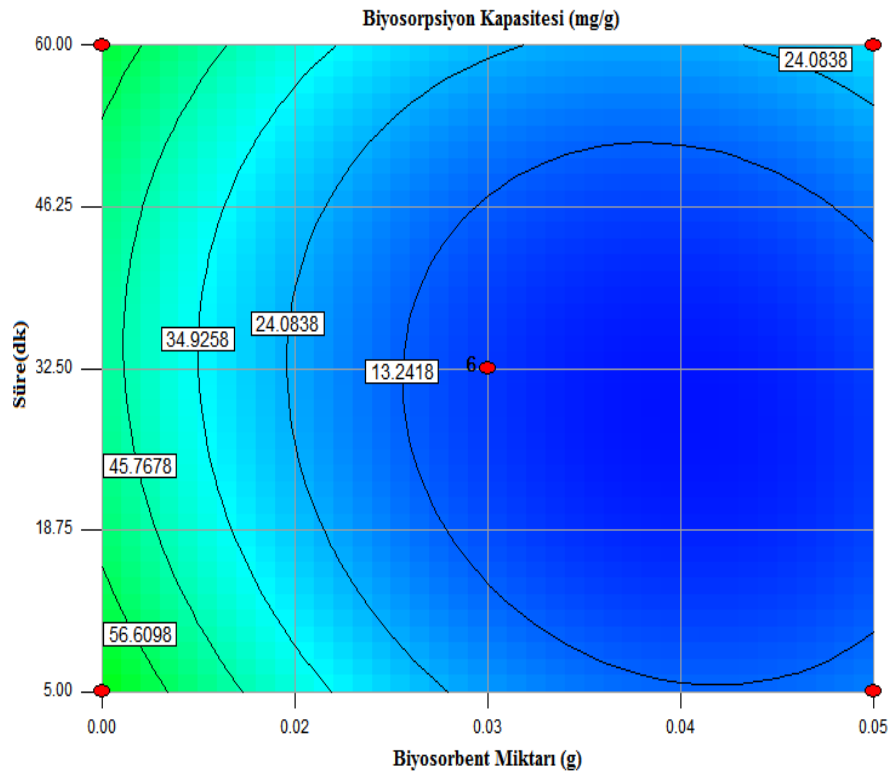
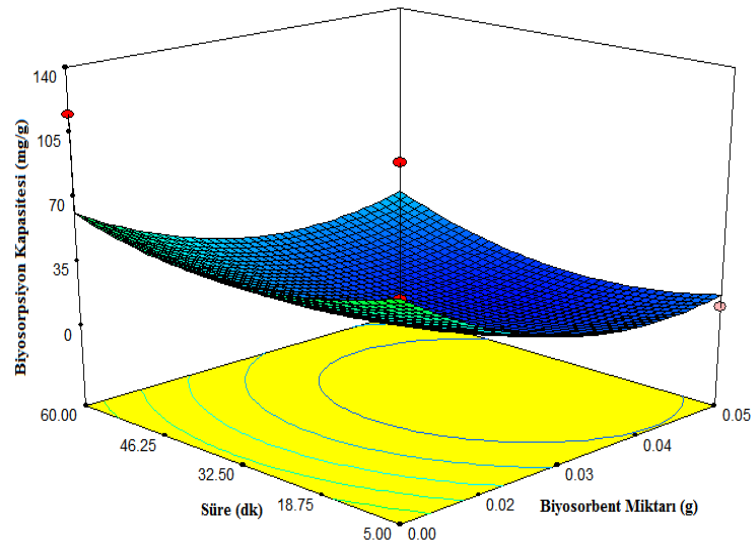
Şekil 8.4. MMP ile AK1 biyosorpsiyonunda sıcaklık ve pH ile değişen biyosorpsiyon kapasiteleri (mg/g)

Şekil 8.4 incelendiğinde azalan pH miktarına karşılık azalan sıcaklık değerleri ile biyosorpsiyon kapasitelerinde artış gözlemlenmektedir.



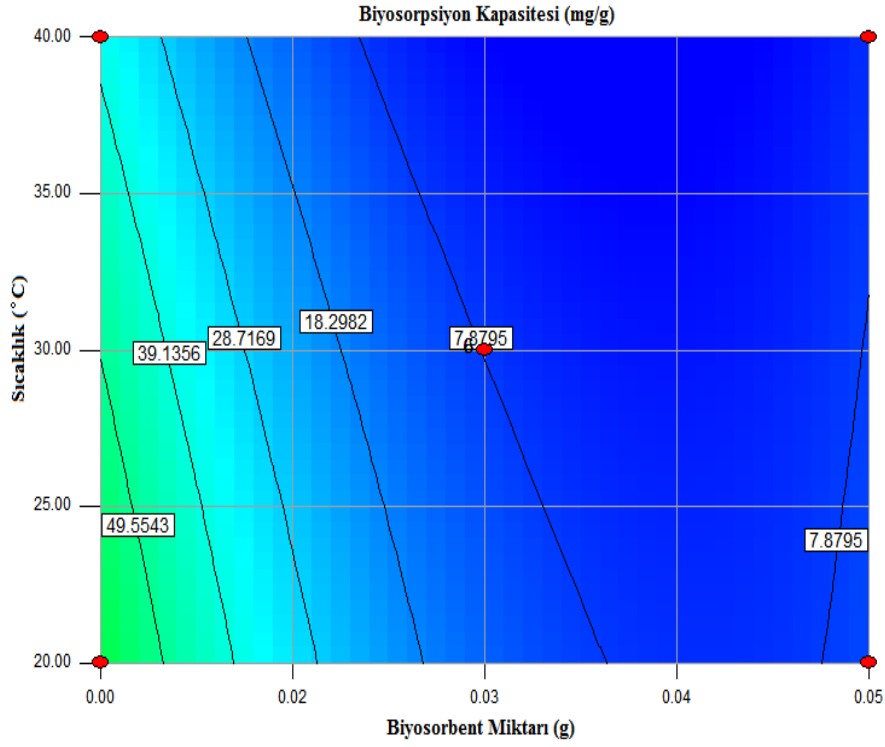
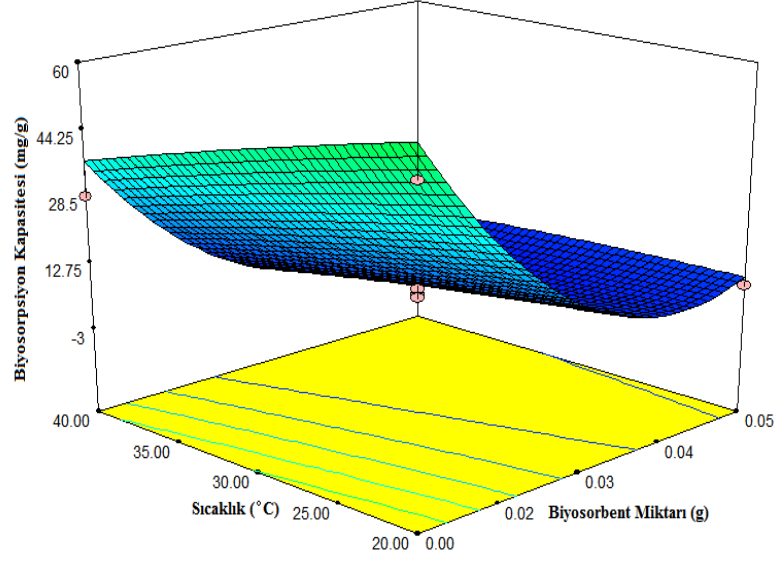
Şekil 8.5. MMP ile AK1 biyosorpsiyonunda boyarmadde derişimi ve pH ile değişen biyosorpsiyon kapasiteleri (mg/g)

Şekil 8.5 incelendiğinde artan boyarmadde derişimine karşılık azalan pH değerleri ile biyosorpsiyon kapasitelerinde artış gözlemlenmektedir.



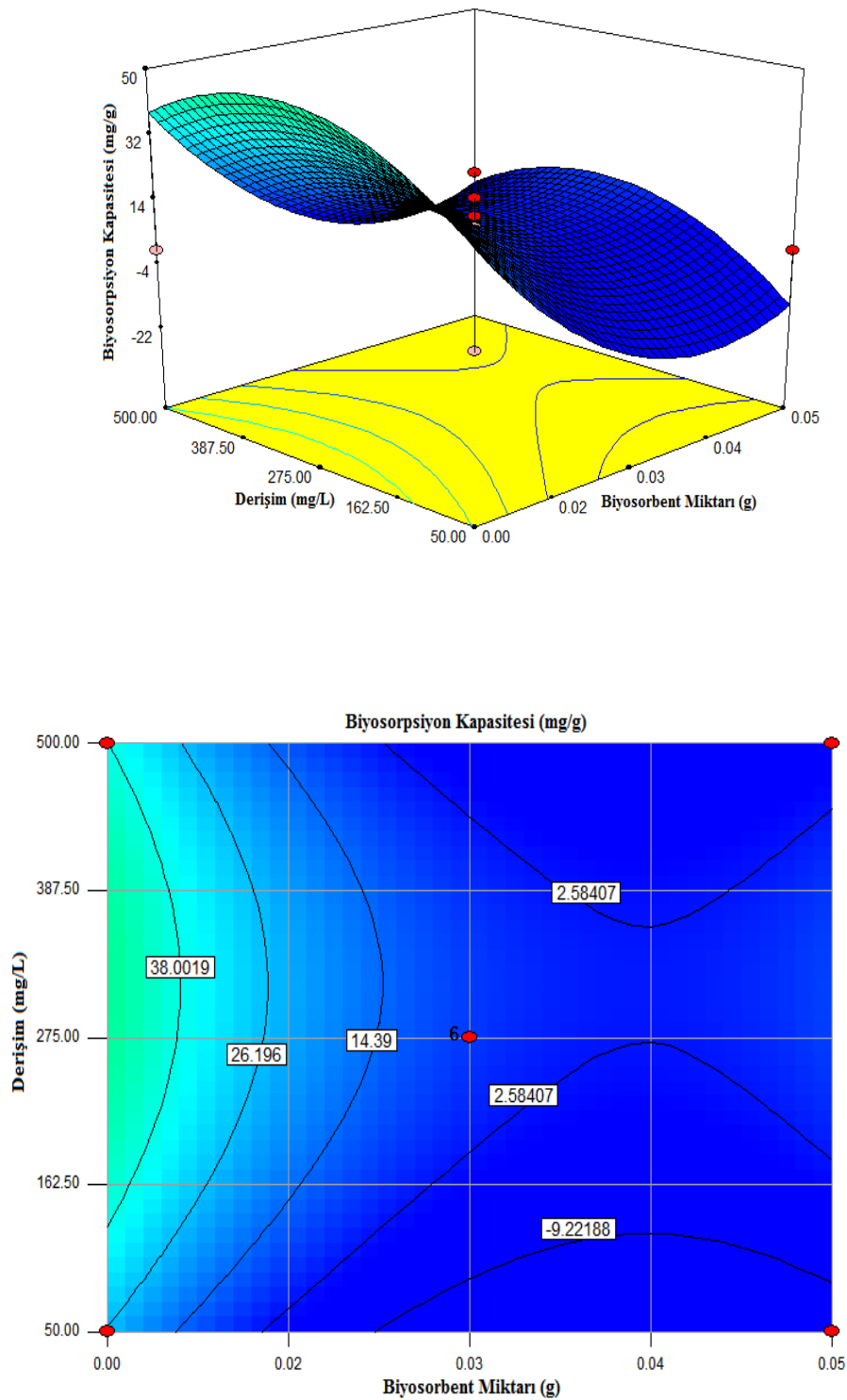
Şekil 8.6. MMP ile AK1 biyosorpsiyonunda süre ve biyosorbent miktarı ile değişen biyosorpsiyon kapasiteleri (mg/g)

Şekil 8.6 incelendiğinde azalan süre ve azalan biyosorbent miktarları ile biyosorpsiyon kapasitesinde artış gözlemlenmektedir.



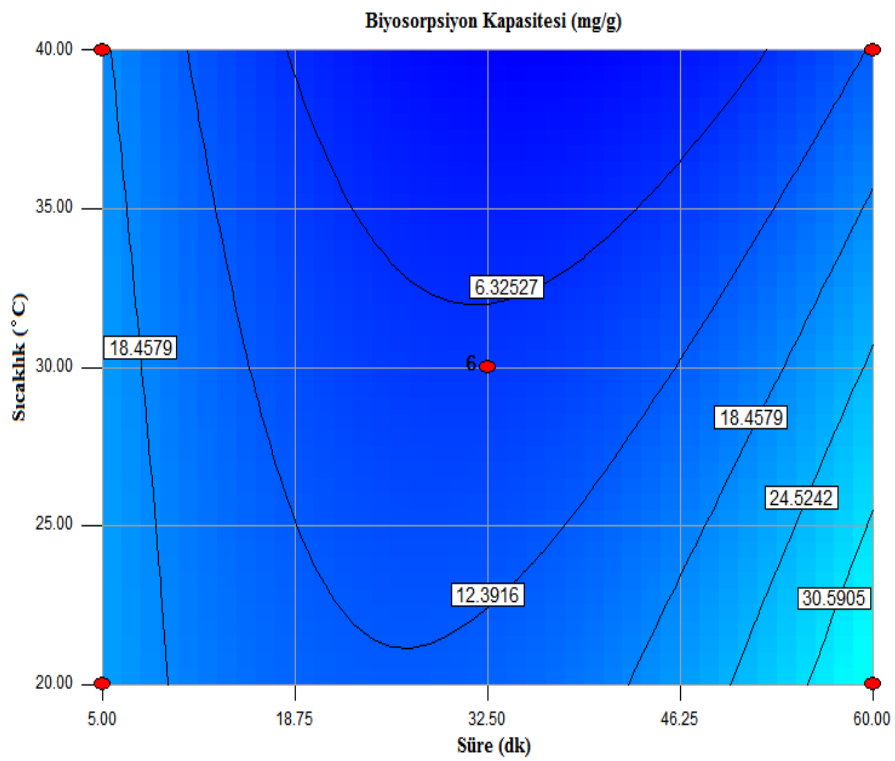
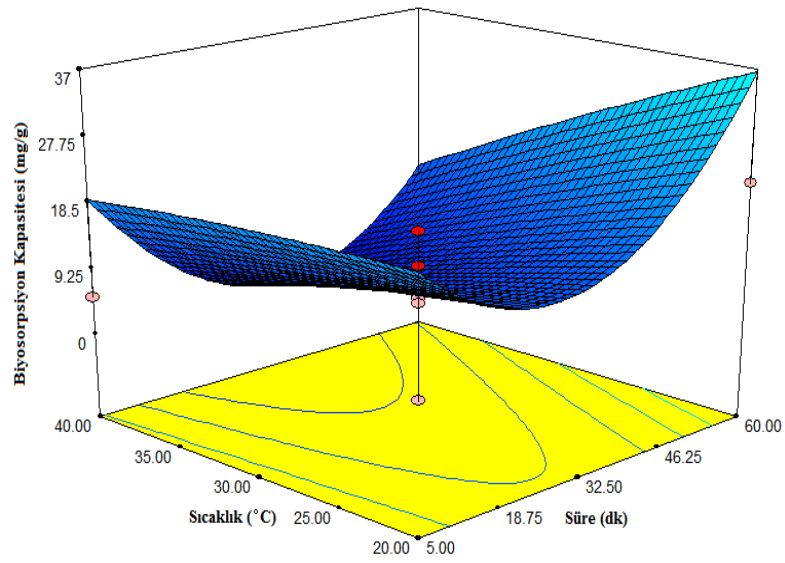
Şekil 8.7. MMP ile AK1 biyosorpsiyonunda sıcaklık ve biyosorbent miktarı ile değişen biyosorpsiyon kapasiteleri (mg/g)

Şekil 8.7 incelendiğinde azalan biyosorbent miktarına karşılık azalan sıcaklık değerleri ile biyosorpsiyon kapasitelerinde artış gözlemlenmektedir.



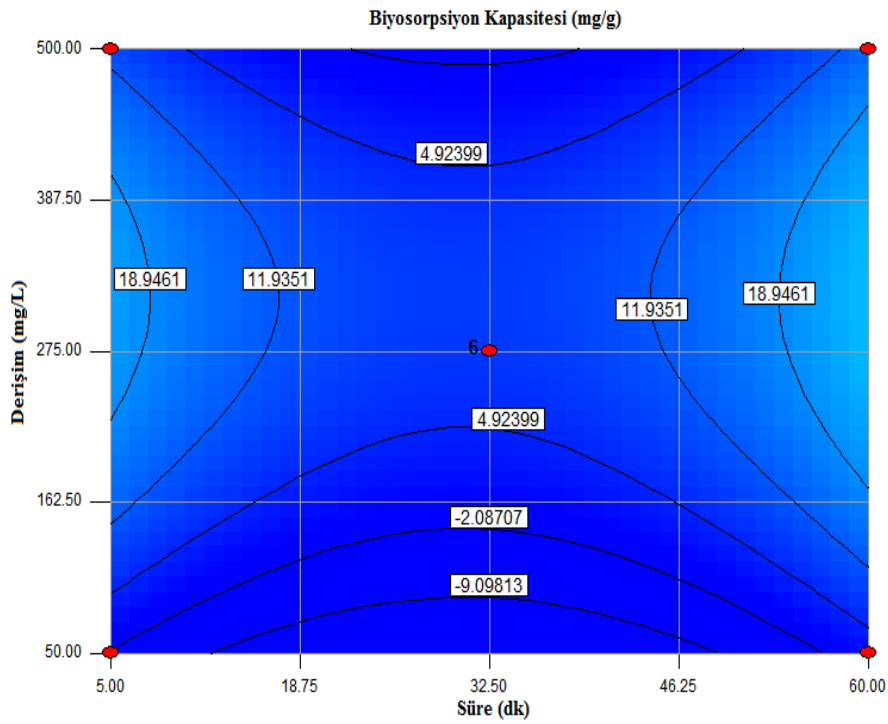
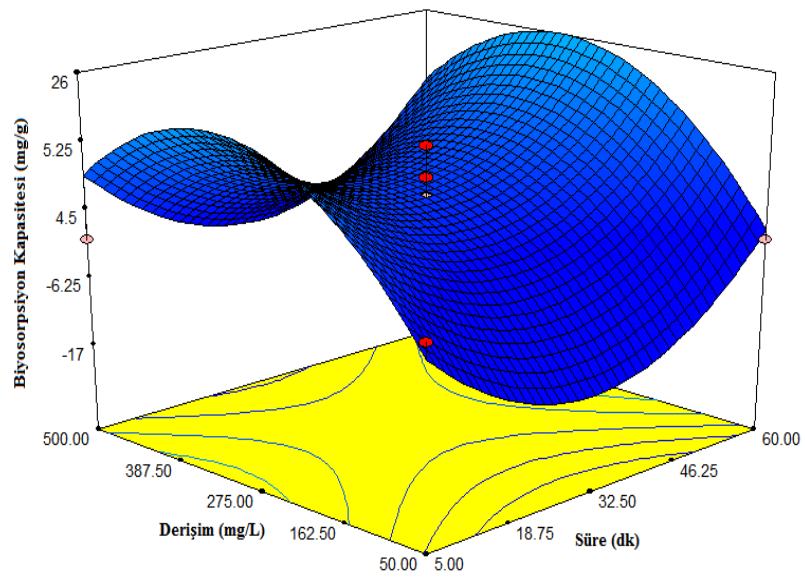
Şekil 8.8. MMP ile AK1 biyosorpsiyonunda boyarmadde derişimi ve biyosorbant miktarı ile değişen biyosorpsiyon kapasiteleri (mg/g)

Şekil 8.8 incelendiğinde artan derişim değerlerine karşılık azalan biyosorbant miktarı ile biyosorpsiyon kapasitelerinde artış gözlemlenmektedir.



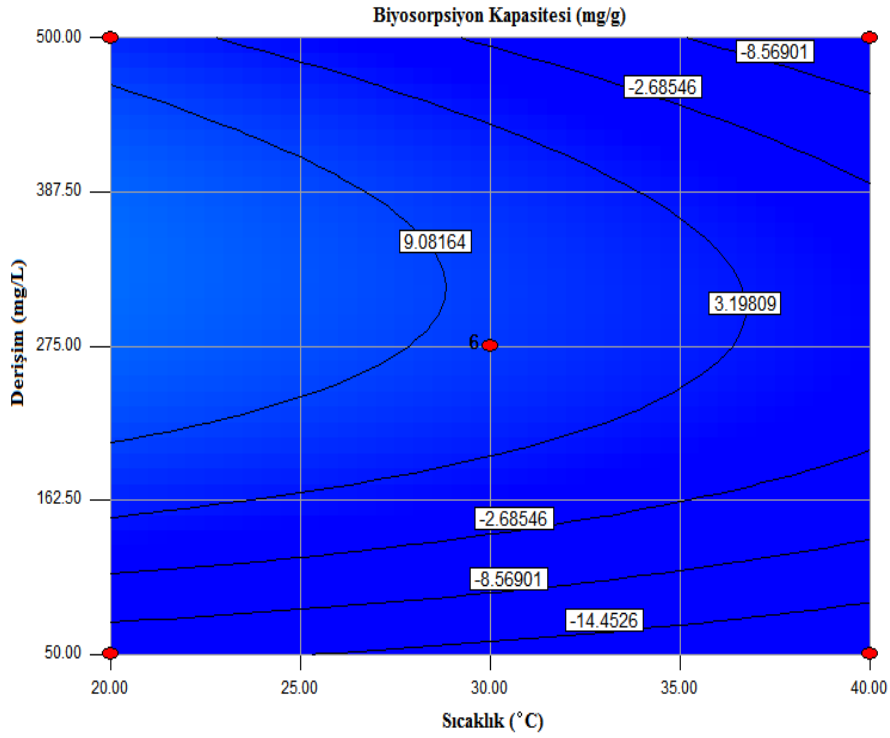
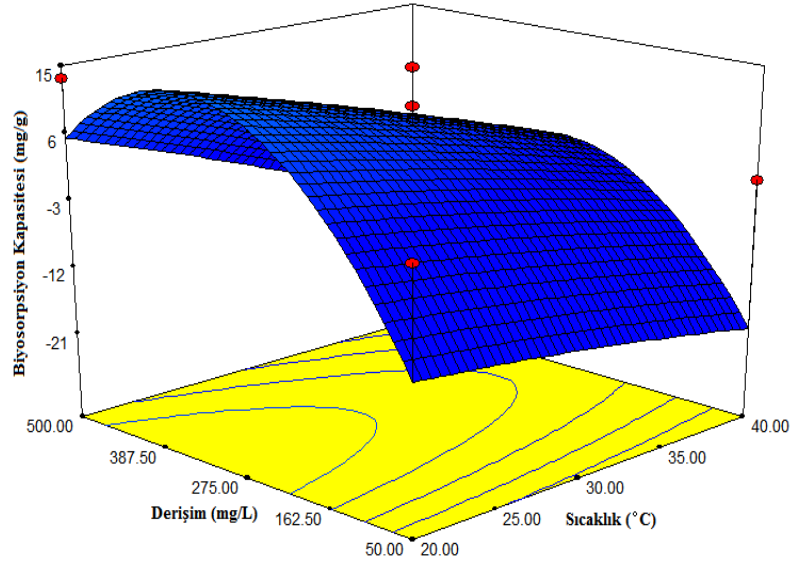
Şekil 8.9. MMP ile AK1 biyosorpsiyonunda süre ve sıcaklık ile değişen biyosorpsiyon kapasiteleri (mg/g)

Şekil 8.9 incelendiğinde azalan sıcaklık değerlerine karşılık artan süre ile biyosorpsiyon kapasitelerinde artış gözlemlenmektedir.



Şekil 8.10. MMP ile AK1 biyosorpsiyonunda süre ve boyarmadde derişimi ile değişen biyosorpsiyon kapasiteleri (mg/g)

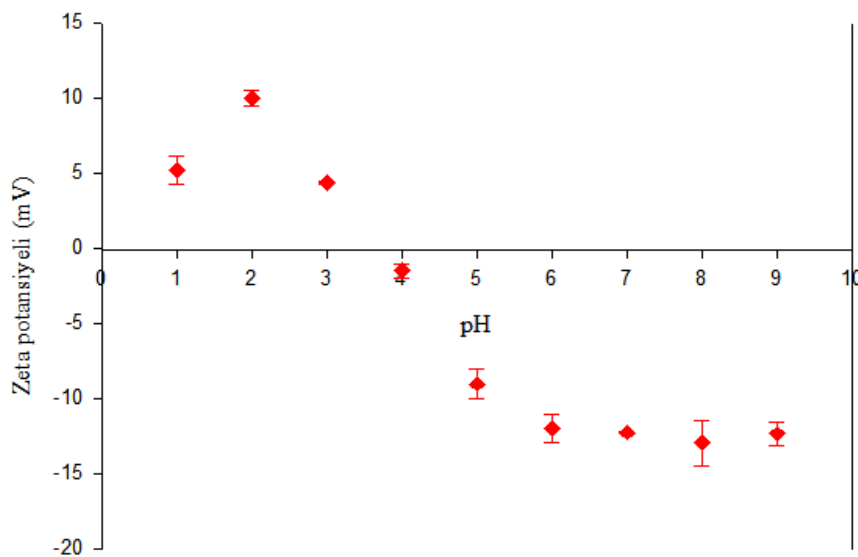
Şekil 8.10 incelendiğinde artan derişim değerlerine karşılık sürenin arttırılması sonucu biyosorpsiyon kapasitesinde önemli bir değişim gözlemlenmemektedir.



Şekil 8.11. MMP ile AK1 biyosorpsiyonunda sıcaklık ve boyarmadde derişimi ile değişen biyosorpsiyon kapasiteleri (mg/g)

Şekil 8.11 incelendiğinde artan derişim değerlerine karşılık azalan sıcaklık değerleri ile biyosorpsiyon kapasitesinde artış gözlemlenmektedir.

Şekil 8.2 incelendiğinde artan biyosorban miktarına karşılık azalan pH değerleriyle biyosorpsiyon kapasitesinde artış gözlemlenmektedir. Şekil 8.3'te görüldüğü üzere pH değerlerindeki azalmaya karşılık çalışılan sürenin artması ile biyosorpsiyon kapasitesinde artış gözlemlenmektedir. Şekil 8.4'te elde edilen verilere göre sıcaklık ve pH değerlerindeki azalış sonucu biyosorpsiyon kapasitesinde artış olduğu görülmektedir. Şekil 8.5 incelendiğinde artan boyarmadde derişimi değerlerine karşılık azalan pH ile biyosorpsiyon kapasitesinde artık gözlemlenmektedir. Şekil 8.6, Şekil 8.7 ve Şekil 8.8'deki verilere göre artan biyosorban miktarına karşılık sırasıyla çalışılan sürenin ve sıcaklığın azalmasına karşılık, boyarmadde derişiminin artırılması ile biyosorpsiyon kapasitesini artış gözlemlenmektedir. Şekil 8.9 incelendiğinde artan süreye karşılık azalan sıcaklık değerleri ile biyosorpsiyon kapasitesinde artış olduğu görülmektedir. Sonuç olarak MMP ile AK1 biyosorpsiyonunda, biyosorpsiyon kapasitesinin diğer parametrelerden daha çok pH parametresine bağlı olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Bu sonuçlar ANOVA (Çizelge 8.2) değerleriyle de desteklenmektedir. AK1 boyarmaddesi anyonik karakterli olduğundan, düşük pH değerlerinde MMP'nin protonlanmış bağlanma bölgeleriyle daha fazla etkileşimde olduğu ve pH değerlerindeki artış ile biyosorpsiyon kapasitesinin azaldığı tespit edilmiştir. Bunun sebebi pH değerlerinin artması sonucu biyosorbanın fonksiyonel gruplarının deprotonizasyonu ile boyarmadde moleküllerin bağlanma ilgilerinin azalmasıdır. Bu durum Şekil 8.12'de verilen zeta potansiyeli değerleri ile doğrulanmaktadır. Artan pH değerleri ile birlikte biyosorbanın yüzeyi negatif değerler almaktadır.

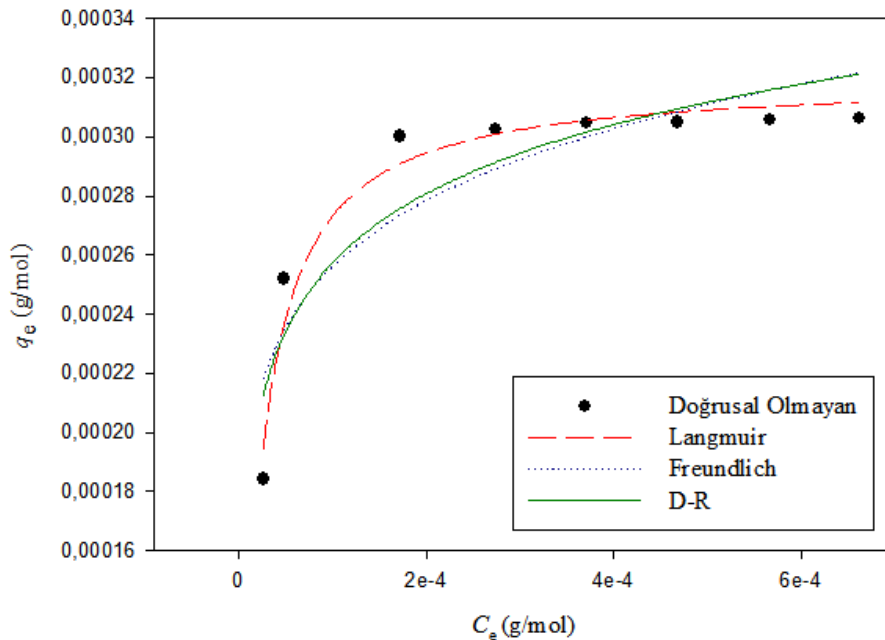


Şekil 8.12. MMP'ye ait farklı pH değerlerindeki zeta potansiyeli değerleri

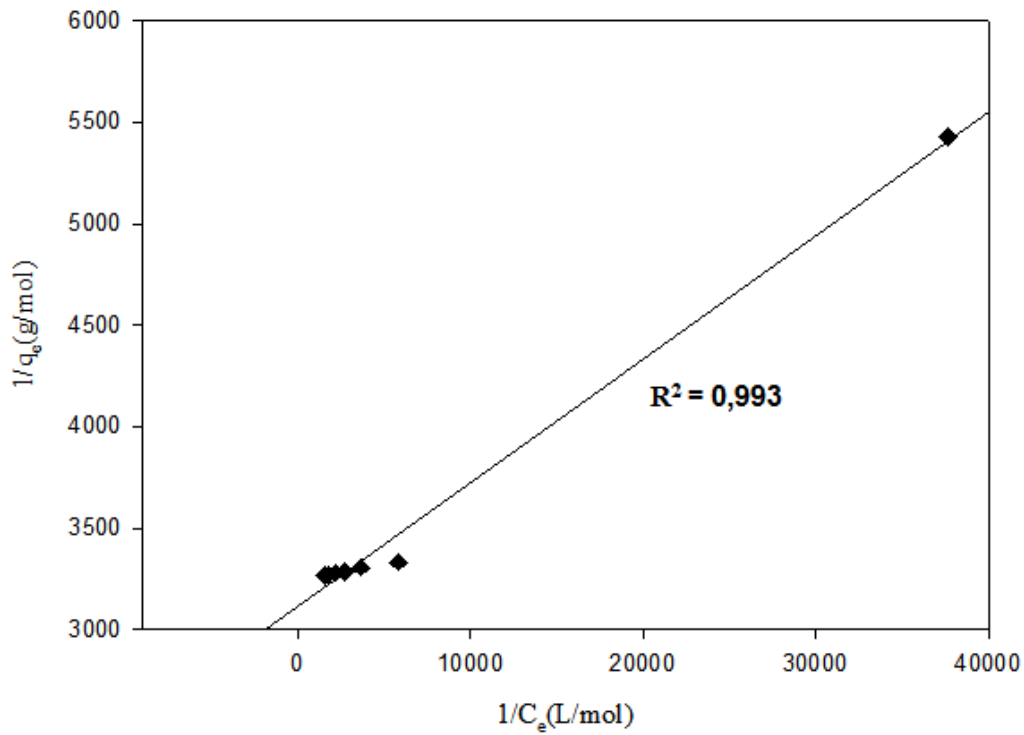
MMP'ye ait zeta potansiyeli değerleri incelendiğinde izoelektronik noktanın pH 3,5 civarı olduğu görülmektedir. YYM kullanılarak elde edilen verilerin istatistiksel olarak değerlendirilmesi sonucu çalışmada kullanılacak optimum değerler pH 2,0, biyosorbent miktarı $0,01 \text{ g L}^{-1}$, süre 59,25 dk, boyarmadde derişimi $387,99 \text{ mg L}^{-1}$ ve sıcaklık $22,16 \text{ }^\circ\text{C}$ olarak belirlenmiş, elde edilmesi gereken biyosorpsiyon kapasitesinin ise $159,393 \text{ mg g}^{-1}$ olduğu tespit edilmiştir. Bu optimum değerlerin uygunluğunun kontrol edilmesi açısından, bu değerler kullanılarak yapılan deneysel çalışma sonucu biyosorpsiyon kapasitesinin $160,731 \text{ mg g}^{-1}$ olarak bulunması YYM metodunun kullanılabilirliğinin ispatıdır.

7.2. Biyosorpsiyon İzotermlerinin Değerlendirilmesi

MMP ile optimum koşullarda gerçekleştirilen kesikli sistemdeki AK1 biyosorpsiyonu deneylerine ait genel izoterm grafiği Şekil 8.13'te; Freundlich, Langmuir ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modellerine ait parametreler ise izelge 8.4'te sunulmaktadır.



Şekil 8.13. MMP ile AK1 biyosorpsiyonuna ait genel izoterm grafiği



Şekil 8.14. MMP ile AK1 biyosorpsiyonuna ait Langmuir izoterm grafiği

Çizelge 8.4'te bulunan $R^2 = 0,993$ değerleri incelendiğinde MMP ile AK1 biyosorpsiyonuna ait denge verilerinin Langmuir izoterm modeline (Şekil 8.14) uyum sağladığı söylenebilir. Buna göre biyosorbent üzerinde tek tabakalı homojen bir bağlanmanın söz konusu olduğu anlaşılmaktadır. Langmuir izoterm modeline ait R_L değerinin 0,0244 olması biyosorpsiyon sürecinin istemli olarak geliştiğinin bir göstergesidir

Çizelge 8.4. MMP ile AK1 biyosorpsiyonuna ait izoterm parametreleri

t (°C)	Langmuir İzoterm Modeli			Freundlich İzoterm Modeli			Dubinin–Radushkevich izoterm modeli(D–R)		
	q_{mak} (mol g ⁻¹)	K_L (L mol ⁻¹)	R ²	n	K_F (L g ⁻¹)	R ²	E (kJ mol ⁻¹)	B (mol ² kJ ⁻²)	R ²
25	3,212x10 ⁻⁴	5,1022 x10 ⁴	0,993	7,240	-	0,138	9,280	6,23 x10 ⁻⁶	0,884

Çizelge 8.5. MMP ile AK1 biyosorpsiyonuna ait doğrusal olmayan izoterm parametreleri

Langmuir İzoterm Modeli			
Parametre		<i>T</i>	<i>P</i>
q_{\max} (mol g ⁻¹)	3,234.10 ⁻⁴	10,1478	<0,0001
K_L (L mol ⁻¹)	18,7617	9,2204	<0,0001
R^2 : 0,9675; <i>S.E.</i> : 0,0006; <i>F</i> : 178,3787			
Freundlich İzoterm Modeli			
Parametre		<i>T</i>	<i>P</i>
<i>N</i>	8,285	4,4463	0,0043
K_F (L g ⁻¹)	0,0008	4,4314	0,0044
R^2 : 0,7974; <i>S.E.</i> : 2,1282E-005; <i>F</i> : 23,6107			
D-R İzoterm Modeli			
Parametre		<i>T</i>	<i>P</i>
q_{\max} (mol g ⁻¹)	0,006	10,7796	<0,0001
β (mol ² kJ ⁻²)	5,806.10 ⁻³	5,4617	0,0016
<i>E</i> (kJ mol ⁻¹)	9,280		
R^2 : 0,8325; <i>S.E.</i> : 1,9347E-005; <i>F</i> : 29,8299			

8.3. Sürekli Akış Sisteminde Biyosorpsiyon

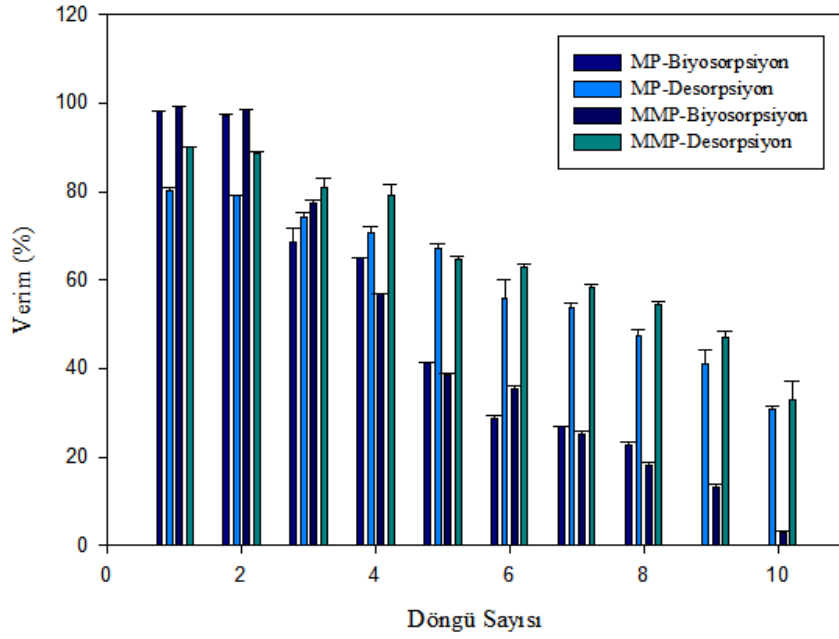
Biyosorpsiyon çalışmalarında kullanılan biyosorbanların endüstriyel ölçekle kullanılabilirliğinin belirlenmesi oldukça önemlidir. Sürekli akış sistemi denemelerinde elde edilen sonuçlar, kullanılan biyosorbanın endüstriyel ölçeklerde uygulanabilirliğinin tespiti açısından yol gösterici nitelik taşımaktadır (Akar vd., 2013).

Sürekli akış sistemlerinde biyosorban miktarının biyosorpsiyon verimi üzerinde etkisinin araştırılması için 0,01-0,25 g L⁻¹ arasındaki biyosorban miktarları ile 1 mL dk⁻¹ akış hızında yapılan çalışmalar en uygun biyosorban miktarının 0,18 g olduğunu göstermiştir. Bu noktadan sonra biyosorpsiyon verimi sabitlenmiştir.

Elde edilen en uygun biyosorban miktarı ile akış hızının belirlenmesi çalışmalarında ise 100 mg L⁻¹ derişimindeki 25 mL AK1 boyarmaddesinin 0,5-6,0 mL dk⁻¹ arasında değişen akış hızlarında kolonlardan geçirilmesiyle gerçekleştirilen çalışmalar, en uygun akış hızı değerinin 1,0 mL dk⁻¹ olduğunu göstermiştir. 0,5 mL dk⁻¹ akış hızı ile çalışıldığında elde edilen biyosorpsiyon verimi ile 1,0 ml dk⁻¹ akış hızında elde edilen biyosorpsiyon verimleri arasında farkın çok küçük olduğu Çizelge 8.5'te görülmektedir. Çalışmaların seyrinin hızlandırılması açısından 1,0 mL dk⁻¹ akış hızı optimum değer olarak seçilmiştir. Artan akış hızlarında biyosorpsiyon veriminin düşme sebebi ise, biyosorbentin boyarmadde ile temas süresinin azalması olarak görülmektedir (Aydın ve Kuleyin, 2010). Sürekli akış sisteminden elde edilen tüm veriler Çizelge 8.5'te verilmiştir.

7.4. Desorpsiyon ve Tekrar Kullanılabilirlik

Biyosorpsiyon çalışmasında kullanılan biyosorbentin yenilenebilme ve tekrar kullanılabilme potansiyeli, endsütriyel ölçekli uygulamalarda proses ekonomisi açısından önemli bir özelliktir (Vijayaraghavan and Yun, 2008). MMP biyosorbentinin bu özelliğini araştırmak amacıyla; optimum kolon koşullarında geri alma çözeltisi olarak 0,01 mol L⁻¹ NaOH çözeltisi kullanılarak 100 mg L⁻¹ derişimindeki AK1 boyarmaddesi biyosorsiyonu için sorbat materyalin rejenarasyonu araştırılmıştır. Şekil 8.15'te ardışık biyosorpsiyon-desorpsiyon süreçlerinde kaydedilen veriler görülmektedir.

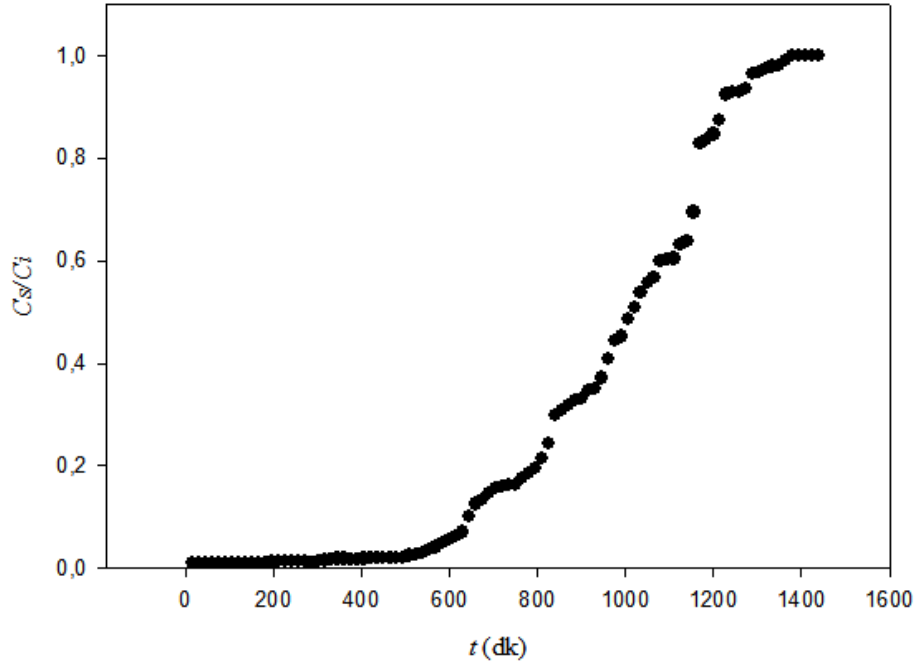


Şekil 8.15. MMP ile AK1 boyarmaddesinin biyosorpsiyon-desorpsiyon döngüsü grafiği

Rejenerasyon araştırmaları her iki biyosorbent için 10 tur döngü sayısını tamamlamış ve MMP'nin biyosorpsiyonda da desorpsiyonda da daha yüksek verimlere ulaştığı gözlenmiştir. 10 turun sonunda MP'nin biyosorpsiyon verimi yaklaşık % 0,02'ye, MMP'nin biyosorpsiyon veriminin ise % 2,79'a kadar düşmesine karşın, desorpsiyon verimleri sırasıyla 30,7907, 32,9867 olarak elde edilmiştir. Boyarmaddenin yeniden kullanılabilirliği açısından, manyetik sorbentin desorpsiyon değerlerinin, doğal formdaki sorbente göre biraz daha yüksek olduğu görülmektedir.

7.5. Kırılma Noktası Eğrisi

MMP'nin geniş ölçeklerde kullanılabilirliğini incelemek için, sürekli sistemde kolona yüklenen biyosorban miktarını fazla tutarak (0,5 g) çalışılmış ve Şekil 8.16'da görülen sonuçlara ulaşılmıştır.

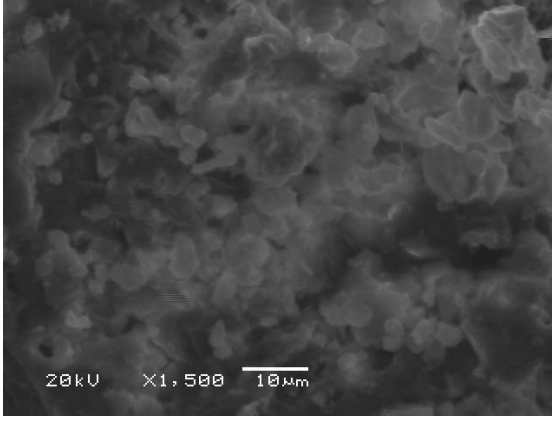


Şekil 8.16. MMP ile AK1 boyarmaddesi biyosorpsiyonuna ait kırılma eğrisi grafiği ($C_0:100 \text{ mg L}^{-1}$; pH:2,0; akış hızı: 1 mL dk^{-1} ; T: 25°C)

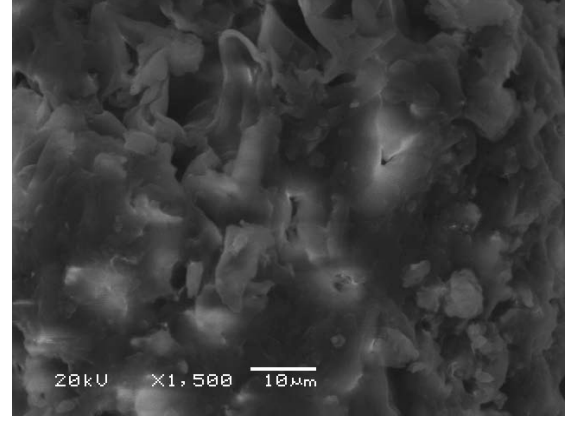
Şekil 8.16 incelendiğinde 0,5 g MMP ile paketlenen kolon sisteminin, yüksek performans gösterdiği görülmektedir. 0,5 g MMP ile başlangıçtan 1005. dk'ya kadar geçen sürede sürekli sistemde AK1 boyarmaddesini etkili bir şekilde sulu ortamdan giderdiği ve 990. dk' da kırılma noktasına, 1275. dk'da doyum noktasına ulaştığı tespit edilmiştir. Bu veriler MMP'nin AK1 boyarmaddesinin sulu ortamdan uzaklaştırılmasında sürekli sistemde geniş ölçekli uygulamalarda kullanılabilme potansiyeli taşıdığını göstermektedir.

7.6. SEM-EDX Analizleri

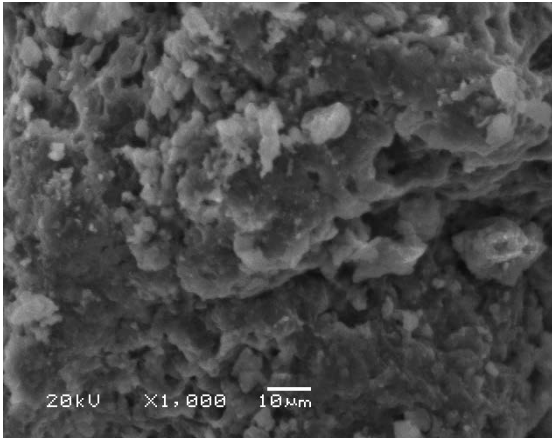
MP'ye boyarmadde yüklenmeden (a) ve boyarmadde yüklendikten sonraki (b) ile MMP'ye boyarmadde yüklenmeden (c) ve boyarmadde yüklendikten sonraki (d) yüzey görüntüleri Şekil 8.17'de verilmektedir.



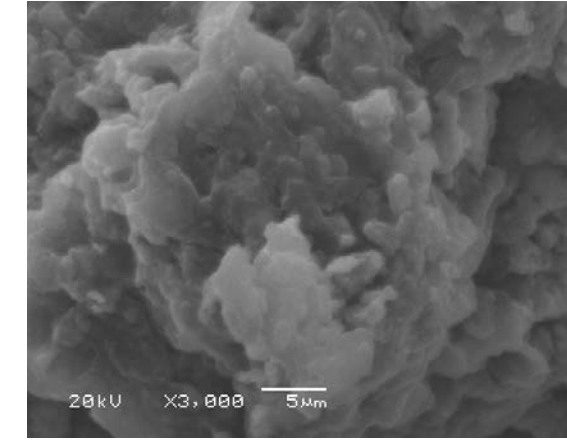
(a)



(b)



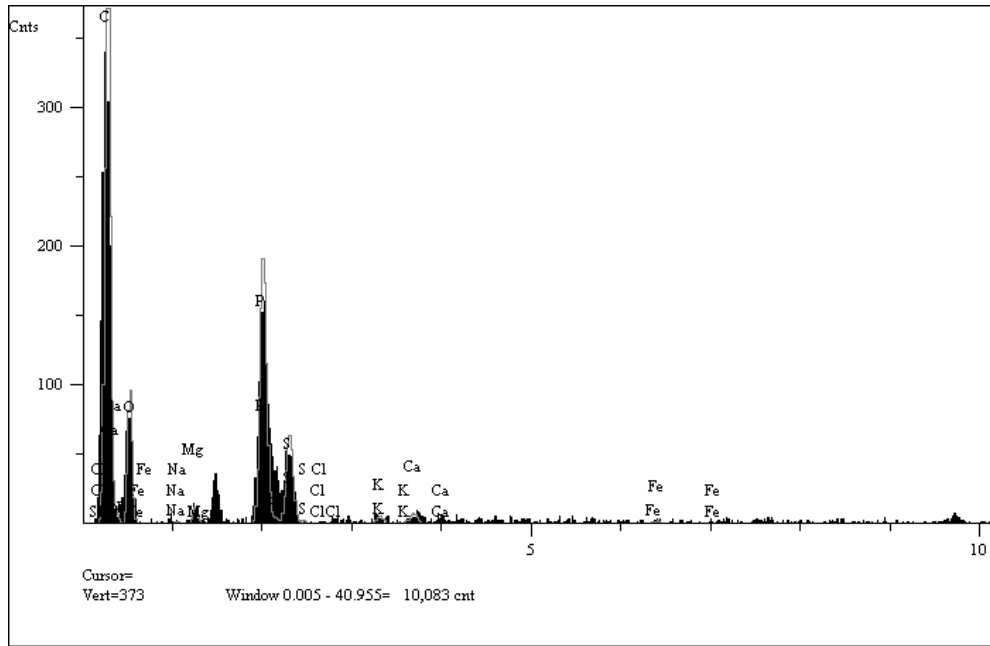
(b)



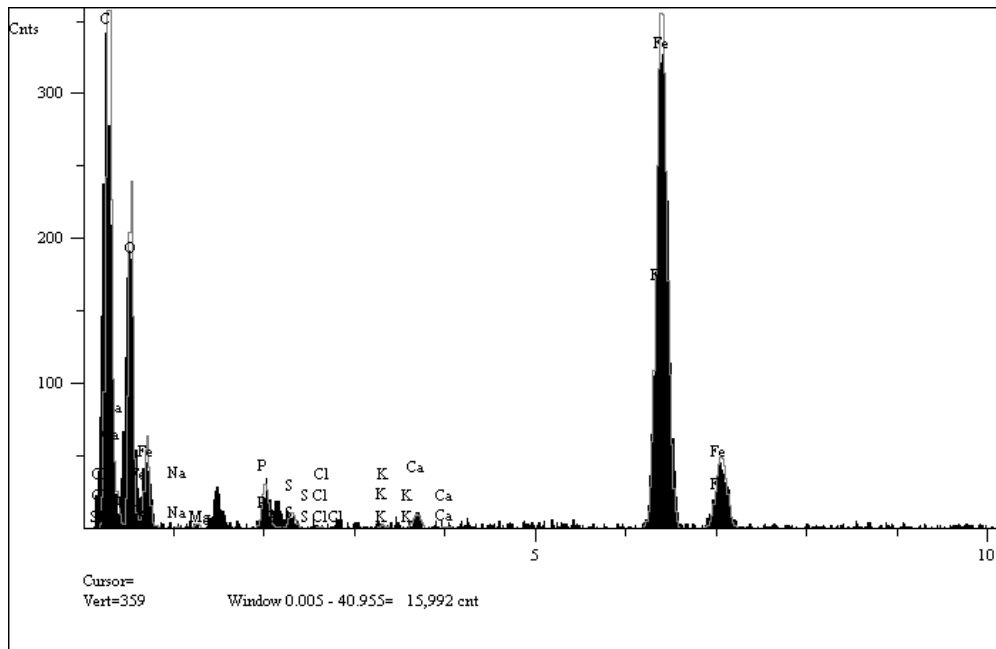
(d)

Şekil 8.17. MP'nin boyarmadde yüklemmeden (a) ve boyarmadde yüklendikten sonraki (b) ile MMP'nin boyarmadde yüklemmeden önceki (c) ve boyarmadde yüklendikten sonraki yüzey görüntüsü

Şekiller incelendiğinde boyarmadde yüklenmeden önce MP ve MMP'nin yüzeylerinin daha düzensiz, pürüzlü bir yapıya sahipken boyarmaddenin MP ve MMP'nin yüzeyine tutunmasıyla yüzey görüntüleri biraz daha düzenli ve nispeten daha pürüzsüz bir hal almıştır. Ayrıca manyetik haldeki biyosorbanın, doğal formda bulunan biyosorbana göre nispeten daha pürüzsüz olmasının sebebi, nano boyuttaki manyetik taneciklerin birbirini itmesidir. Biyosorbanların bu yüzey yapılarının boyarmaddenin biyosorpsiyonu için uygun olduğunu söylemek mümkündür. Şekil 8.18 ve Şekil 8.19'da MP ve MMP'nin EDX analizleri incelenmiştir.



Şekil 8.18. MP'ye ait EDX Spektrumu

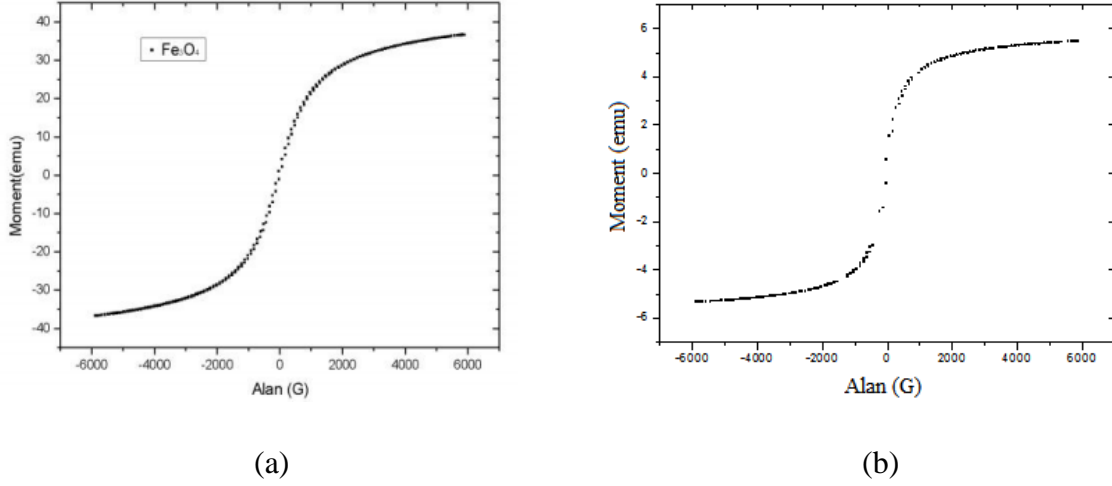


Şekil 8.19 MMP'ye ait EDX Spektrumu

MP'ye (Şekil 8.18) ve MMP'ye (Şekil 8.19) ait EDX spektrumları incelendiğinde; MMP'nin yapısında Fe pikleri görülmektedir. Bunun sebebi MP'ye manyetik özellik kazandırmak için Fe_3O_4 ile yapılan kaplama işleminin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğinin göstergesidir.

7.7. VSM Analizleri

Şekil 8.20’de biyosorbannın manyetik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla yapılan VSM analizi sonucu elde edilen Fe_3O_4 ’e (a) ve Mag. MMP’ye (b) ait manyetizasyon eğrileri verilmiştir.

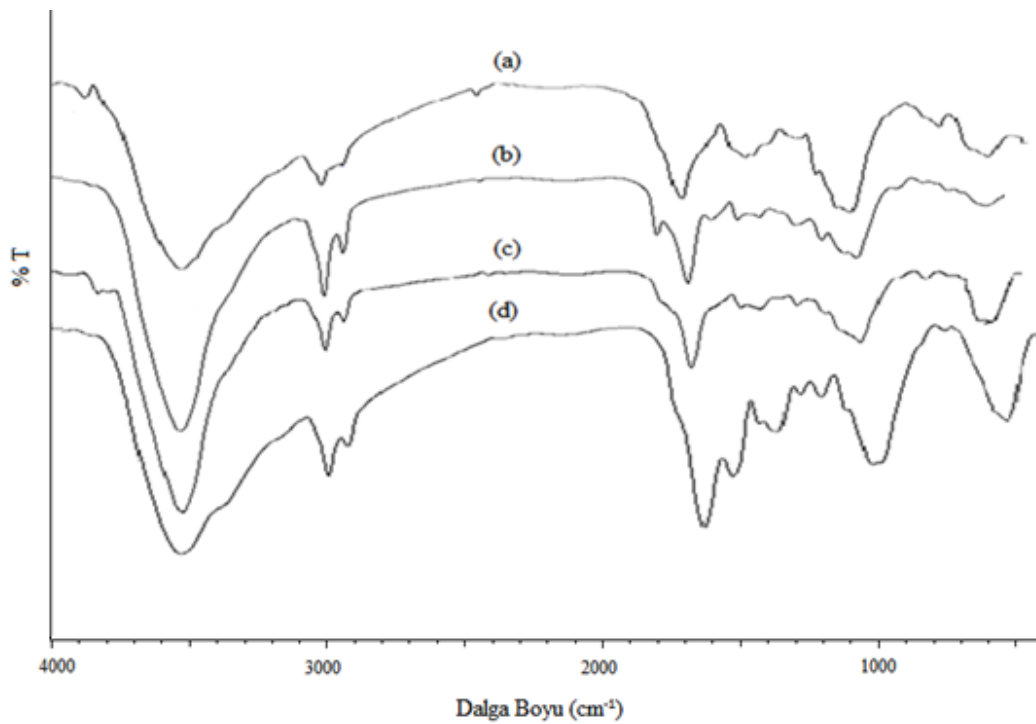


Şekil 8.20. Fe_3O_4 ’ün manyetizasyon eğrisi (a) ve MMP’nin manyetizasyon eğrisi (b)

Eğrilerdeki emu birimli momentler, manyetik momentleri temsil etmektedir. Eğriler incelendiğinde MP gibi doğal formunda manyetik özelliğe sahip olmayan bir biyosorbana manyetik özellik kazandırıldığı görülmektedir. MMP’nin Fe_3O_4 ’e göre manyetizasyon doyum noktası daha düşük olmasına rağmen, MMP iyi derecede mıknatıslanma özelliği göstermiştir.

7.13. FTIR Analizi

Çalışmada kullanılan her iki tip biyosorbana (MP ve MMP) ait fonksiyonel grupların belirlenmesi adına yapılan FTIR analizi sonucu elde edilen spektrumlar Şekil 8.21’de verilmiştir.



Şekil 8.21. Biosorpsiyon öncesi MP (a), biosorpsiyon sonrası MP (b), biosorpsiyon sonrası MMP (c), biosorpsiyon öncesi MMP (d)

MP ve MMP'ye ait biosorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR spektrumları incelendiğinde 3429 cm^{-1} 'de görülen geniş adsorpsiyon bandı $-\text{NH}$ ve $-\text{OH}$ gerilim titreşimlerine aittir. 2926 ve 2858 cm^{-1} 'de gözlemlenen bantlar $-\text{CH}_3$ ve $-\text{CH}_2$ gruplarına ait simetrik ve asimetrik gerilim titreşimleridir. Bu iki grubun eğilme titreşimleri ise 1377 ve 1408 cm^{-1} 'de görülmektedir. 1636 , 1151 ve 1031 cm^{-1} 'deki bantlar sırasıyla $\text{C}=\text{O}$, $\text{P}=\text{O}$ ve $\text{P}-\text{OH}$ gerilme titreşimleridir. 1076 cm^{-1} 'de gözlenen bant karboksil grubuna ait $\text{C}=\text{O}$ gerilme titreşimi olarak yorumlanır. 710 cm^{-1} 'de gözlenen pik ise aromatik $\text{C}-\text{H}$ gruplarının eğilme titreşimine ait olarak yorumlanabilir (Akar vd., 2013). MMP'ye ait FTIR spektrumlarında, MP'den farklı olarak 581 cm^{-1} 'de görülen pik $\text{Fe}-\text{O}$ titreşimi ile açıklanabilir. Bu bulgu biosorbana manyetik özellik kazandırıldığını doğrulamaktadır (Mohan vd., 2011; Gao vd., 2005). Ayrıca MMP'nin spektrumunda 1541 ve 1238 cm^{-1} 'de iki yeni pik gözlenmiştir. Bu pikler sırasıyla $\text{N}-\text{H}$ eğilme ve $\text{C}-\text{O}$ yada $\text{C}-\text{N}$ gerilme titreşimleri olarak yorumlanabilir. Ayrıca MP'nin spektrumunda 1377 ve 1076 cm^{-1} 'deki pikler MMP'nin spektrumunda sırasıyla 1389 ve 1067 cm^{-1} değerlerine kaymıştır. Biosorpsiyon öncesi MP'nin spektrumunda 3429 cm^{-1} 'de görülen pikin biosorpsiyon sonrası 3435 cm^{-1} 'e kaydığı gözlemlenmektedir. MP'nin biosorpsiyon sonrasındaki

spektrumunda 1744, 1551 ve 577 cm^{-1} 'de ortaya çıkan pikler sırasıyla boyarmaddenin yapısında bulunan karbonil grubu, N=N ve aromatik gruplar ile ilişkilendirilebilir. MMP'nin spektrumunda 1541 cm^{-1} 'de gözlenen pik biyosorpsiyon sonrasında ortadan kalkmıştır. Yine MMP'nin spektrumunda biyosorpsiyon öncesinde 1238 cm^{-1} 'de gözlenen pik 1257 cm^{-1} 'e kaymıştır. Ayrıca MMP'nin spektrumunda 1066 ve 581 cm^{-1} 'de gözlenen piklerin şiddeti önemli ölçüde azalmıştır. Biyosorpsiyon öncesi ve sonrası bulgular göz önüne alındığında, AK1 boyarmaddesinin biyosorpsiyonunda, MP ve MMP biyosorban yüzeylerinde bulunan fonksiyonel grupların etkili olduğunu gözlemlenmektedir.

8. SONUÇ

Bu çalışmada, *M. plumbeus* fungal biyosorbanına manyetik özellik kazandırılmış, manyetik ve doğal formdaki biyosorbanların sulu ortamdan AK1 boyarmaddesinin giderimine yönelik biyosorpsiyon özellikleri incelenmiştir. İstatistiksel deney tasarımıyla kesikli sistemde AK1 boyarmaddesi giderimi için gerekli en uygun parametreleri belirlemeye yönelik yapılan çalışmalardan elde edilen deneysel sonuçlar, modelden elde edilen verilerle uyumluluk göstermiştir. Sürekli sistemde yapılan desorpsiyon çalışmalarında manyetik biyosorbanın 10 biyosorpsiyon–desorpsiyon döngüsü sonucunda daha iyi sayılabilecek desorpsiyon özelliğine sahip olduğu belirlenmiştir. Geliştirilen manyetik biyosorbanın endüstriyel ölçekli çalışmalarda kullanılabilirliğini araştırmak amacıyla kırılma noktasını belirlemeye yönelik yapılan çalışmada manyetik biyosorbanın uzun süre yüksek biyosorpsiyon verimini koruduğu görülmüş, bu durum büyük ölçekli çalışmalarda kullanım potansiyelinin iyi olduğunu kanıtlamıştır. Geliştirilen biyosorbanın çevre dostu olması ve manyetik karakteri sayesinde sulu ortamdan kolayca ayrılmasının yanı sıra, doğal biyosorbana kıyasla büyük ölçeklerde kullanılabilirliği ve yüksek desorpsiyon değerlerine sahip olması önemli avantajları olarak sunulmuştur.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Abdolali, A., Guo, W.S., Ngo, H.H., Chen, S.S., Nguyen, N.C., Tung, K.L., 2014, Typical lignocellulosic wastes and by products for biosorption process in water and wastewater treatment: A critical review, *Bioresource Technology*, 160, s. 57–66.
- Acemioğlu, B., 2004, Adsorption of congo red from aqueous solution onto calciumrich fly ash, *Journal of Colloid and Interface Science*, 274, s. 379.
- Agrawal, R., Singh, R., Verma, A., Panwar, P., Verma, A.K., 2012, Partial purification and characterization of alkaline protease from *Bacillus sp.* isolated from soil, *World Journal Agric Science*(8), s. 129.
- Ahmada, A., Alkharfya, K.M., Wanie, T.A., Raish, M., 2015, Application of Box–Behnken design for ultrasonic-assisted extractionof polysaccharides from *Paeonia emodi*, *International Journal of Biological Macromolecules*, 72, s. 990–997.
- Akar, T., Demir, T. A., Kiran, İ., Ozcan, A., Ozcan, A.S. and Tunalı, S., 2006, Biosorption potential of *Neurospora crassa* cells for decolorization of Acid Red 57 (AR 57) dye, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 81, s. 1106.–1100.
- Akar, T., Arslan, S., Alp, T., Arslan, D., Tunalı-Akar, S., 2010, *Cucumis Melo*'dan elde edilen biyokütle ile Pb^{+2} giderimi için biyosorpsiyon koşullarının optimizasyonu, 24. Ulusal Kimya Kongresi, Zonguldak, Karaelmas Üniversitesi.
- Akbulut, H., Karpuzcu, M., Cihan, F., 2003, Anatoly dimoglo petrol içeren atıksuların elektrokimyasal yöntemlerle arıtılması, Çevre Mühendisliği Odası, 5. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, s. 164-178.
- Al-Degs, Y., Khraisheh, M.A.M., Allen, S.J., Ahmad, M.N., 2000, Effect of Carbon Surface Chemistry on the Removal of Reactive Dyes from Textile Effluent, *Water Res.*, 34(3), s. 927-935.
- Ali, I., JAIN, C.K., 2013, *Wastewater Treatment and Recycling Technologies* (J. Lehr ve J. Keeley editör). *Water Encyclopeia*, Wiley-Interscience, U.S.A, s.808- 814.
- Alluri, H.K., Ronda, S.R., Settalluri, V. S., Bondili, J. S., Suryanarayana, V., Venkateshwar P., 2007, Biosorption: An eco-friendly alternative for heavy metal removal., *African Journal of Biotechnology*(6), s. 2924-2931.
- Al-Qunaibit M., Khalil M., Al-Wassil A., 2005, “The effect of solvents on meta ion adsorption by the alga *Chlorella vulgaris*” , *Chemosphere* (in press).
- Arslan I., Balcıoğlu I., 2000, Effect of common reactive dye auxiliaries on the ozonation of vinylsulphone and aminochlorotriazine containing dyehouse effluents. *Desalination*, 130, s. 61–71.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Akar, T., Balk, Y. Y., Tuna, O., Akar, S. T., 2013, Characterization and application of plant-based magnetic biomaterial for batch and fixed-bed mode sequestration of lead from synthetic and real effluents, *Ecological Engineering*, 61, s. 251–257.
- Akdur, R., 2005, Avrupa Birliği ve Türkiye’de Çevre Koruma Politikaları, Türkiye’nin Avrupa Birliği’ne Uyumu, Ankara Üniversitesi, Avrupa Topluluğu Araştırma ve Uygulama Merkezi, Araştırma Dizisi, 23.
- Akın, M., Akın, G., 2007, Suyun önemi, Türkiye’de su potansiyeli, su havzaları ve su kirliliği, Ankara Üniversitesi, Dil ve Tarih-Coğrafya Fakültesi Dergisi, 47-2, s. 105-118.
- Akkaya, G., 2012, Sulu çözeltilerden bazı boyarmadde ve ağır metallerin adsorpsiyonu için çeşitli bitkisel atıklardan yeni tür biyosorplayıcılar hazırlanması ve karakterize edilmesi, Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.
- Aksu, Z., Tezer, S., 2005, Biosorption of reactive dyes on the green alga *Chlorella vulgaris*, *Process Biochemistry*, 40, s. 1347-1361.
- Al-Garni, S.M., 2005, Biosorption of lead by Gram-positive capsulated and non-capsulated bacteria, *Water SA.*, 31, s. 789-796.
- Allegre C., Moulin P., Maisseu M., Charbit F., 2006, Treatment and reuse of reactive dyeing effluents. *Journal of Membrane Science*, 269, s. 15-34.
- Anjaneyulu Y., Chary N.S., Raj D.S.S., 2005, Decolourization of industrial effluents available methods and emerging technologies-a review, *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 4, s. 245-273.
- Ata, A., Nalcaci, N.O., Ovez, B., 2012, Kırmızı alg *Gracilaria Verrucosa*’nın atıksu arıtım potansiyeli, 10.101, s. 194-204.
- Aydın, A.F., 2002, Afyon alkaloidleri endüstrisi atıksularının biyolojik prosesler ve Fenton oksidasyonu ile ileri arıtımı. Doktora tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Aydın, F., Kuleyin, A., 2010, The investigation of removal NH₃-N from landfill leachate using zeolite with continuously system, *Journal of Engineering and Natural Science*, s. 90-98.
- Banat, I.M., Nigam, P., Singh, D., Marchant, R., 1996, Microbial decolorization of textile-dye-containing effluents: A review, *Bioresource Technology*, 58, s. 217-227.
- Banga JR, Balsa-Canto E, Moles CG, Alonso AA., 2003, Improving food processing using modern optimization methods, *Trends Food Sci & Tech*, 14, s. 131-144.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Başer, İ. ve İnanıcı, Y., 1990, Boyarmadde Kimyası, Marmara Üniversitesi Yayın No:482, Teknik Eğitim Fakültesi Yayın No:13, İstanbul, s. 216.
- Başer, İ., 1998, ‘‘Tekstil Teknolojisi’’, Marmara Üniversitesi Yayın No: 634, Teknik Eğitim Fakültesi Yayın No: 13, İstanbul.
- Baughmann, G.L., Weber, E.J., 1994, Transformation of dyes and related compounds in anoxic sediment: kinetics and products, Environmental Science and Technology, 28, s. 267-276.
- Bayar S., Boncukcuoglu R., Fil B.A., Yılmaz A.E., 2012, Elektrokoagülasyon yöntemi kullanılarak Direct Red 23 boyar maddesinin gideriminin incelenmesi, Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Dergisi, 2(2), s. 21-28.
- Benitez, E.J., Beltran-Heredia, J., Acero, R. L., Gonzalez, T., 1996, Degradation of Protocatechuic Acid by Two Advanced Oxidation Processes: Ozone/UV Radiation and H₂O₂/UV Radiation, Water Res, 30, s. 1597- 1604.
- Benitez, F.J., Heredia, J.B., Acero, J.L., Rubio, F.J., 2000, Contribution of freeradicals to chlorophenols decomposition by several advanced oxidation processes, Chemosphere, 41, s. 1271-1277.
- Bhattacharyya, K.G., Sharma, A., 2005, Kinetics and Thermodynamics of Methylene Blue Adsorption on Neem (Azadirachta indica) Leaf Powder, Dye and Pigments, 65, s. 51-59.
- Bilgin, A., Balkaya, N., 2003, Atıksudan Pb adsorpsiyonunda koyun yünü kullanımı, Çevre Koruma Dergisi, Sayı 47.
- Birgöl A., 2006, Tekstil atıksu arıtımında ileri oksidasyon proseslerinin kullanımı, Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi, Bursa.
- Boustanabadimaran, N., 2014, *Bacillus Thuringiensis* ile çeşitli boyaların renk giderimlerinin araştırılması, Hacettepe Üniversitesi, Biyoteknoloji Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- Bouyakoub, A.Z., Kacha S., Lartiges B.S., Bellebia S., Derriche Z., 2009, Treatment of reactive dye solutions by physicochemical combined process, Desalination and Water Treatment, 12, (1-3), s. 202- 209.
- Bozdoğan, A., 1984, Atık sulardaki tekstil boyar maddeleri renginin devrettirilen koagülant ile giderilmesi, Doktora Tezi, İ.T.Ü., İstanbul.
- Breierova E., Vajczikova I., Sasinkova vd., 2002, Biosorption of cadmium ions by different yeast species’’, Z. Naturforsch, 57, s. 634-639.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Catchpole, O.J., Proells, K., 2001, Solubility of squalene, oleic acid, soya oil, and deep sea shark liver oil in subcritical, *Industrial Engineering Chemistry Research*, 40(3), s. 965–972.
- Chakradhar, B., Shrivastava, S., 2004, Colour removal of pulp and paper effluents, *Indian Journal of Chemical Technology II*, s. 617-621.
- Churchill, S.A., Walters, J.V., Churchill, P.F., 1995, Sorption of heavy metals by prepared bacterial cell surfaces. *Journal of the Environment Engineering*, 121, s. 706-711.
- Costa, A.C.A., Lete, S.G.F., 1991, Metal biosorption by sodium alginate immobilized *Chlorella homosphaera*, *Biotechnologi Letter*, 13, s. 559-562.
- Crittenden, J.C., Zhang, Y., Hand, D.W., Perram, D.L., Marchand, E.G., 1996, Solar detoxification of fuel contaminated groundwater using fixed-bed photocatalysts, *Water Environment Research.*, 68 (3), s. 270-278.
- Çelekli, A., Yavuzatmaca, M., Bozkurt, H., 2008, Reaktif Sarı 81 boyasının sulu ortamdan *Spirogyra Ma.* ile uzaklaştırılması; kinetik ve denge modellemesi, *Biyoloji Bilimleri Araştırma Dergisi*, 2(2), s. 59-69.
- Çelik, M., 2007, 1-3 dimetilbarbitürik asit ile bazı heterosiklik ve karbosiklik aminlerden azo boyarmaddelerin sentezi ve spektroskopik özelliklerinin incelenmesi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Çiçek, E., Birecikligil, S., Çelekli, F., 2012, Reactive Red 120'nin Balkabağı (*Cucurbita Moschata*) kabuğu ile arıtımı, Nevşehir Üniversitesi Bap Projesi, 2010122.
- Çubukçu, H.E., 1998, Krom(VI), Bakır(II), Demir(II) iyonlarının tek ve çok bileşenli metal sistemlerinde *R. arrhizus*'la biyosorpsiyonunun sürekli karıştırmalı kaplarda incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Dağdelen, S., 2012, Remazol Brilliant Blue R boyasının sulu çözeltiden uzaklaştırılması için zeytin posasının (*Pirina*) adsorbent olarak kullanımının araştırılması, Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Bitirme Tezi.
- Das, N., Das, D., 2013, Recovery of rare earth metals through biosorption, An overview, *Journal of Rare Earth*, 31, s. 933–943.
- Demir, E., Yalçın, H., 2014, Adsorbentler; sınıflandırma, özellikler, kullanımı ve öngörüler, *Türk Bilimsel Derlemeleri Dergisi* (7), s. 70-79.
- Deng, L., Su, Y., Su, H., Wang, X., Zhu, X., Sorption and desorption of lead (II) from wastewater by Green Algae *Cladophora fascicularis*, *J Hazard Mat*, 2007; 143, s. 220–25.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Deniz, F., Karaman, Ş., 2014, Araştırma Makalesi, KSÜ Doğa Bilimi Dergisi, 17(3).
- Deniz, W., Eminoğlu, S., 2009, Türkiye’de sanayiden kaynaklanan tehlikeli atıkların yönetiminin iyileştirilmesi, Türkiye Deri Sanayicileri Derneği, Deri Sektörü Rehber Doküman, T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı, Life Hawaman Projesi, Life06, TCY/TR/000292.
- Dönmez, G., 2002, Bioaccumulation of the reactive textile dyes by *Candida Tropicalis* growing in molasses medium. *Enzyme and Microbial Technology*, 30, s. 363-366.
- Droste, L., 1997, Theory and practice of water and wastewater treatment, Michigan University Publications, USA, s. 800.
- Edens, W.A., Goins, T.Q., Dooley, D., Henson, J.M., 1999, Purification and characterization of secreted laccase of *Gaeumannomyces graminis* var. *tritici*, *Applied and Environmental Microbiology*, 65, s. 3071- 3074.
- Elmacı, A., Yona, T., Ozengin, N., 2007, Biosorption Characteristics of Copper (II), Chromium (III), Nickel (II), and Lead (II) from Aqueous Solutions by *Chara sp.*, *Cladophora sp.* *Water Environ. Res.*, 79, s. 1000-1005.
- Epa, 1996, Manuel Best Management Practices for Pollution Prevention in the Textile Industry US Environment Protection Agency, EPA-625/R- 96/004, Washington.
- Epri, 1996, The Efficacy of Color Removal Techniques in Textile Wastewater Treatment, Hydroscience, Epri Project 3329-01.
- Eren, İ., 2004, Patateslerin osmotik dehidrasyonunun response surface metodu kullanılarak optimizasyonu, Ege Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- Faust, S., Aly, O.M., 1980, Chemistry of water treatment, Butterworth Publishers, USA, s. 717.
- Fenton H.J.H., 1894, Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *J. Chem. Soc., Trans.*, 65, s. 899-911.
- Filiz, E., 2007, Doğal kaynaklardan elde edilen adsorbanlarla sulardan ağır metal giderimi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Fiol, N., Villaescusa, I., Martinez, M., 2006, Sorption of Pb(II), Ni(II), Cu(II) and Cd(II) from aqueous solution by olive stone waste. *Sep. Purif. Technol.* 50 132-140.
- Forgacs E., Cserha ti T., ve Oros G., 2004, Removal of synthetic dyes from wastewaters: A review, *Environment International*, 30, s. 953.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Fu, Y., Viraraghavan, T., 2001, Fungal decolorization of dye wastewaters:a review, *Bioresource Technology*, 79, s. 251-262.
- Glenn, J.K., Gold, M.H., 1983, Decolorization of several polymeric dyes by the lignin degrading basidiomycete phanerochaete chrysosporium, *Applied and Environmental Microbiology*, 45, s. 1741-1747.
- Göksungur, Y., Üren S., Güvenç U., 2003, Biosorption of copper ions by caustic treated waste bakers yeast biomass”, *Turkish Journal of Biology*, 27, s. 23-29.
- Grau, P., 1991, Textile industry wastewater treatment, *Water Science and Technology*, 24, s. 97-103.
- Güngörmedi, G., Şaşmaz, S., Aytar, P., Gedikli, S., Ünal, A., Çabuk, A., Kolankaya, N., 2009, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, 22, s. 2.
- Hai, F.I., Yamamoto, K., Nakajima, F., Fukushi, K., 2012, Application of a GAC-coated hollow fiber module to couple enzymatic degradation of dye on membrane to whole cell biodegradation within a membrane bioreactor, *Journal of Membrane Science*, 389, s. 67-75.
- Halipçi, H.N., Korhan, H., Dıġrak, M., Kertmen, M., 2012, Sacch. cer. biyokütlesi ile Remazol Turkuaz Blue boyarmaddesinin biyosorpsiyonu, *KSÜ Doġa Bilimi Dergisi*, 15(3).
- Hao O.J., Kim H., Chiang P.C., 2000, Decolorization of wastewater, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 30:4, s. 449-505.
- Helfferich, F., 1962, *Ion Exchange*, McGraw Hill, New York, USA, s. 166.
- Horsfall MJ, Spiff AI., 2005, Effects of temperature on the sorption of Pb⁺² and Cd⁺² from aqueous solution by *Caladium bicolor* (Wild Cocoyam) biomass, *Electron J Biotechn*, 8, s. 143–50.
- Hunger, K., 2003, *Industrial Dyes*, Wiley–VCH, Druckhaus Darmstadt GmbH, Darmstadt, s. 660.
- Hussein, H., Ibrahim, S.F., Kandeel, K., Moawad, H., 2004, Biosorption of heavy metals from wastewater using *Pseudomonas* sp. *Electron J Biotechnology*, 7, s. 38-46.
- İlhan, S., Filiz, C., Çabuk, A., 2003, Yaş ve kuru fungus miselleriyle Pb⁺² biyosorpsiyonunun incelenmesi, *Anadolu Üniversitesi, Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 4-1, s. 27-34.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- İnce, B., Cetecioglu, Z., İnce, O., 2011, Pollution prevention in the pulp and paper industries, Environment Management in Practice, Dr. Elzbieta Broniewicz(ED), ISBN: 978-953-307-358-3.
- İnce N.H., Gonenc, D.T., 1997, Treatability of textile azo dye by UV/H₂O₂, Environmental Technology, 18, s. 179-185.
- Jianlong,W., Can C., 2009, Biosorbents for heavy metals removal and their future, Biotechnology Advances ,27, s. 195-226.
- Joshi, M., Purwar, R., 2004, Developments in new processes for colour removal from effluent, Removal Processes Colour, 34, s. 58–71.
- Kabay, 2002, Yeni o,o'-dihidroksi azo boyarmaddelerin metal komplekslerinin sentezi ve yapılarının aydınlatılması, Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Kadukova, J., Vircikova E., 2004, Comparison of differences between copper bioaccumulation and biosorption, Environment International(in press).
- Kapdan, İ.K., Kargı, F., 2000, Atıksulardan tekstil boyar maddesinin *coriolus* ile dolgulu kolon reaktörde giderimi, İ.T.Ü., 7.Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu, 1-7, İstanbul.
- Kapoor, A., Viraraghavan, T., Cullimore, D.R., 1999, Removal of heavy metals using the fungus *Aspergillus niger*, Bioresource Technology, 70, s. 95–104.
- Karabıçak, M., Armağan, R., 2004, Çevre sorunlarının ortaya çıkış süreci, çevre yönetiminin temelleri ve ekonomik etkileri, Süleyman Demirel Üniversitesi, İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi, 9-2, s. 203-228.
- Karapınar Kapdan, İ., Kargı, F., 2000, Atıksulardan tekstil boyarmaddelerinin adsorpsiyonlu biyolojik arıtım ile giderimi, Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences, 24, s. 161-169.
- Kayar, M., 2003, Membran filtrasyonu yöntemi ile atıksularda renk giderimi, Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Keskinkan, O., Göksu, M.Z.L., Başbüyük, M., Forster, C.F., 2004, Heavy metal adsorption properties of submerged aquatic plant (*Ceratophyllum demersum*). Bioresource Technology, 92, s. 197-200.
- Kılıç, M., Çepelioğullar, Ö., Özsin, G., Uzun, B.B., Pütün, A.E., 2014, Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University, 29-4, s. 717-726.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Kılıçaslan, R., 1999, Yeni bazı azo boyarmaddelerin metal komplekslerinin sentezi ve yapılarının aydınlatılması, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Denizli.
- Kıvanç, M., Kunduhoğlu, B., Malkoçoğlu, B., 1996, Eskişehir İçme ve Kullanma Sularının Bakteriyojik Kirliliği, Ekoloji Çevre Dergisi, 19, s. 19-21.
- Kitis, M., Adams, C.D., Daigger, G.T., 1999, The Effects of Fenton's Reagent Pretreatment on the Biodegradability of Nonionic Surfactants, Water Resource, 33(11), s. 2561-2568.
- Klemencic, A.K., Balabanic D., Kompore B., 2012, Recycling of AOP-Treated Effluents for Reduction of Fresh Water Consumption in Textile and Other High Water Volume Consuming Industries, Balwois Ohrid, Republic of Macedonia.
- Koçberber-Kılıç, N., 2008, Proteomik yaklaşımla atıksu kaynaklı mikroorganizmalarda Cr(IV) direnç yollarının araştırılması, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.
- Köksoy, O., 2001, Taguchi ve Cevap Yüzeyi Felsefelerinin Birleştirilmesi : Problem ve Çözüm Teknikleri, Hacettepe Üniversitesi.
- Kumar M.N.V.R., Sridhar ,T.R., Bhavani, K.D., Dutta, P.K., 1998, Trends in colour removal in textile mill effluents, Colourage. 40, s. 25-34.
- Kurbanova, R., Mirzaoğlu, R., Ahmedova, G., Şeker, R., Özcan, E., 1998, Boya ve Tekstil Kimyası ve Teknolojisi, 1. Baskı, Konya.
- Kurtoğlu, A. E., Atun, G., 2006, Determination of kinetics and equilibrium of Pb/Na exchange on clinoptilolite, Separation and Purification Technology, 50, s. 62-70.
- Lee, E.G., Mueller, J.C., Walden, C.C., 1978, Decolorization of bleached kraft mill effluents by algae, Tappi J., 61 (7), s. 59-62.
- Lin, S.H., Chen, M.L., 1997, Treatment of textile wastewater by electrochemical methods for reuse, Water Research, 31, s. 868-876.
- Liu, H., Chen, B., Lana, Y., Chenga, Y., 2004, Biosorption of Zn(II) and Cu(II) by the indigenous thiobacillus thiooxidans, Chem Engineering J, 97, s. 195-201.
- Lo, W., Nelson, M.Y., Lion, L.W., Shuler, M.L., Ghiorse, W.C., 1996, Determination of iron colloid size distribution in the presence of suspended cells: Application to iron deposition onto a biofilm surface. War. Res, 30(10); s. 2413-2423.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Lorraine, G.A., Glaze W.H., 1992, Destruction of vapour phase halogenated methanes by means of ultraviolet photolysis, 47th Purdue Industrial Waste Conference Proceedings, Lewis Publishers, Inc. Chelsea, Michigan USA, s. 367-376.
- Matsui, M., Kobayashi, K., Shilxata, K., Talase, Y., 1981, J.S.D.C, 97, 210.
- Manu, B., Chaudhari, S., 2002, Anaerobic decolorisation of simulated textile wastewater containing azo dyes, Bioresource Technology, 82, s. 225-231.
- Mead, R., Pike, D.J., 1975, A Biometrics Invited Paper, A Review of Response Surface Methodology from a Biometric View, Point, Biometrics, 31(4), s. 803-851.
- Mills A.C., Company Ltd. and J.R.Sanderson, Great Britain Patent GB. (1973) 1324358.
- Mishra, G., Tripathy, M., 1993, A Critical review of the treatments for decolouration of textile effluent. Colourage. 40, s. 35–38.
- Modak, J., Natarajan , K.A., 1995, Minerals and Metallurgical Processing, 12, s. 189.
- Mungasavalli, D.P., Viraraghavan, T., Jin, Y.C., 2007, Biosorption of chromium from aqueous solutions by pretreated *Aspergillus niger*, Batch and Column studies. Colloid Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects, 301, s. 214-23.
- Myers, R.H., Montgomery, D.C., 1995, Response surface methodology, process and product optimization using designed experiments, 2nd ed. John Wiley and Sons, New York, NY.
- Nam, S., Renganathan, V., Tratnyek, P.G., 2001, Substituent effects on azo dyeoxidation by the FeIII-EDTA-H₂O₂ system, Chemosphere, 45, s. 59-65.
- Okur, M., Kayacan-Karadağlı, İ., 2014, Düşük maliyetli adsorplayıcılar kullanılarak sulu ortamlardan fosfat gideriminin araştırılması, Selçuk Üniversitesi, Mühendislik Bilim ve Teknoloji Dergisi, 2, s. 1.
- O'Mahony, T., Guibal, E., Tobin, J.M., 2002, Reactive dye biosorption by *Rhizopus* 463.–arrhizus biomass, Enzyme and Microbial Technology, 31, s. 456.
- Özcan Y., 1978. Tekstil Elyaf ve Boyama Teknolojisi, Fatih Yayınevi, İstanbul.
- Özen, A.S., Aviyente, V., Tezcanli-Guyer, G., Ince, N.H., 2005, An Experimental and modeling approach to decolorization of azo dyes by ultrasound: Degradation of the Hydrazone Tautomer, Journal of Physical Chemistry A, 109, 15, s. 3506-3516.
- Öztürk, M., 2004, Pamuklu örme kumaşların reaktif boyalarla boyanması, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Pagga, U., Brown, D., 1986, The degradation of dyestuffs, Part II, Behaviours of dyestuffs in aerobic biodegradation tests, *Chemosphere*, 15, s. 479-491.
- Panneerselvam, P., Morad, N., Tan, K.A., 2011, Magnetic nanoparticle (Fe₃O₄) impregnated onto tea waste for the removal of nickel(II) from aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials*, 186, s. 160-168.
- Philip, L., Venkobachr, C., 2001, An insight into mechanism of biosorption of Cu by *B. polymyxa*. *Indian J. Environ. Pollut*, 15, s. 448-460.
- Ponnusami, V., Vikram, S., Srivastava, S.N., 2008, Guava (*Psidium guajava*) leaf powder: Novel adsorbent for removal of methylene blue from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials*, 152, s. 276–286.
- Pouralinazar, F., Yunus, M.A.C., Zahedi, G., 2012, Pressurized liquid extraction of *Orthosiphon stamineus* oil: Experimental and modeling studies, *J. Supercrit. Fluid*, 62, s. 88-95.
- Ramalho, P.A., Schoize, H., Cardoso, N.H., Ramalho, M.T., Oliveira-Campos, A.H., 2002, Improved conditions for the aerobic reductive decolorisation of the azo dyes by *Candida Zeylanoides*. *Enzyme and Microbiology Technology*, 31, s. 848-854.
- Reife, A., Freeman, H.S., 1996, *Environmental chemistry of dyes pigments*. Wiley, New York.
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., Nigam, P., 2001, Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, *Bioresource Technology*, 77, s. 247.
- Rodriguez Couto, S., 2009, Dye removal by immobilised fungi, *Biotechnology Advances*, 27, s. 227-235.
- San, N.O., 2007, Ağırmetal ve boyarmadde içeren atıksuların *Rhodotura sp.* ile arıtımı, Ankara Üniversitesi, Biyoteknoloji Enstitüsü, Temel Biyoteknoloji Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- Schultz, G., Herlinger, H., Lehz, T., 1992, *Textil. Prax. Int.*, 8, s. 11.
- Semple, K.T., Cain, R.B., Schmidt, S., 1999, Biodegradation of aromatic compounds by microalgae, *FEMS Microbial Letters*, 170, s. 291-300.
- Sert, N.D., 2006, İla. endüstrisi atıklarında fenton prosesi ile renk ve KOİ giderimi, Yüksek Lisans Tezi.
- Seventekin, N., 1998, *Boyar Madde Kimyasına Giriş*, 1. Baskı, Bornova.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Seyitoğlu, M.S., 2011, Sulu çözümlerden metilen mavisinin bazı biyosorbentler ile uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı, Diyarbakır.
- Sharma, P., Singh, L., Dilbaghi, N., 2009, Optimization of process variables for decolorization of Disperse Yellow 211 by *Bacillus subtilis* using Box–Behnken design, *J. Hazard. Mater.* 164, s. 1024-1029.
- Shaw, C.B., Carliell, C.M., Wheatley, A.D., 2002, Anaerobic/aerobic treatment of coloured textile effluents using sequencing batch reactors, *Water Research*, 36 (8), s. 1993-2001.
- Shelknanloymilan, L., Atıcı, T., Obal, O., 2012, Removal of nitrogen and phosphate by using Ch. Vul. on synthetic and organic materials waste water, *Biological Diversity and Conversation*, 5/12, s. 89-94.
- Shreve, R.N., Brink, J.A., 1977, *Chemical Process Industries*, McGraw-Hill Book Company, s. 867.
- Slokar, Y.M., Marechal, A.M.L., 1998, Methods of decoloration of textile wastewaters, *Dyes Pigments*, 37, s. 335–356.
- Spadaro, J.T., Renganathan, V., 1994, Peroxidase-Catalyzed Oxidation of Azo Dyes: Mechanism of Disperse Yellow 3 Degradation, *Archives Biochemistry and Biophysics*, 312(1), s. 301-307.
- Stasinakis, A.S., 2008, Use of selected advanced oxidation processes (AOPs) for wastewater treatment-A mini review, *Global NEST Journal*, 10, s. 376.
- Sternberg, P.K., Dorn, W., 2002, Cadmium removal using *Cladophora* in batch, semi batch and flow reactors, *Bioresource Technology* 81, s. 249-255.
- Stolz, A., 2001, Basic and applied aspects in the microbial degradation of azo dyes, *Applied and Environmental Microbiology*, 56, s. 69-80.
- Şan, E., Akar, T., Akar, T.S., Balk, Y., 2013, Alünit –Kitosan sorbent sistemi ile sulu ortamdan boyarmadde kirliliğinin giderimi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Ana Bilim Dalı.
- Şehirlioğlu, A.K., 1997, Ürün ve süreç kalitesini iyileştirmede kullanılan istatistiksel modelleme teknikleri üzerine bir araştırma, s. 362.
- Şeker, A.F., 2007, Tekstil endüstrisinde kullanılan çeşitli boyarmaddelerin aktif karbon ile gideriminin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü, Gebze.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Şen, S., Demirer, G.N., 2003, Anaerobic treatment of real textile wastewater with a fluidized bedreactor, *Water Research*, 37 , s. 1868–1878.
- Şengül, F., Küçükgül, Y., 1995, Çevre Mühendisliğinde fiziksel – kimyasal temel işlemler ve süreçler, D.E.Ü. Mühendislik Fakültesi Yayın No:153 42 3.baskı.
- Şentürk-Güler, İ., Büyükgüngör, H., 2009, *Aspergillus Niger* ile sucul ortamdan fenol bileşiklerinin biyosopsiyonu, *İTÜ Dergisi, Su Kirlenmesi Kontrolü*, 19, s. 3-14.
- Talarposhti, A.M., Donnelly, T., Anderson, G.K., 2001, Colour removal from a simulated dye wastewater using a two-phase anaerobic packed bed reactor , *Water Research Volume 35, No. 2*, s. 425-432.
- Telefoncu, A., 1995, *Biyoteknoloji*, Ege Üniversitesi Basımevi, s. 356.
- Topbaş, M.T., Brohi, A.R, Karaman, M.R., 1998, Çevre Kirliliği, T.C. Çevre Bakanlığı Yayınları, Ankara.
- Tutak, M., 2008, TEKP 302, Boyarmadde Kimyası Ders Notları, Erciyes Üniversitesi, Tekstil Mühendisliği, Kayseri.
- Türkyılmaz, H., 2011, Kurşun iyonlarının kesikli adsorpsiyon prosesi ile gideriminin cevap yüzey yöntemiyle optimizasyonu, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- Ucun, H., 2001, Sarı çam (*Pinus sylvestris*) kozalağı biyoması kullanılarak atıksulardaki ağır metallerin biyosorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Uzal, N.,Yılmaz, L.,Yetiş Ü., 2005, İndigo boyama atıklarının ön arıtımı: Kimyasal çöktürme ve ön filtrasyon süreçlerinin karşılaştırması, 6. Ulusal Çevre Müh. Kongresi, s. 429-437.
- Uzal, N., 2007, Recovery and reuse of indigo dyeing wastewater using membrane technology, Doktora Tezi, ODTÜ, Ankara.
- Uzun, İ., Güzel, F., 2000, Chitosan üzerine Orange II adsorpsiyonu için hız çalışmaları, XIV. Ulusal Kimya Kongresi, Diyarbakır.
- Vallero, D.A., 2010, *Environmental Biotechnology: A Biosystems Approach*, Academic Press is an imprint of Elsevier, s. 742.
- Veglio, F. and Beolchini, F., 1997, Removal of metals by biosorption: a review, 316–Hydrometallurgy, 44, s. 301-316.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Venkataraman, K., 1952, The Chemistry of Synthetic Dyes, Academic Press, New York, s. 1007.
- Verma, A.K., Dash, R.R., Bhunia, P., 2012, A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters, Journal of Environmental Management, 93, s. 154-168.
- Vijayaraghavan, K., Yun, Y.S., 2008, Bacterial biosorbents and biosorption, Biotechnology Advances, 26, s. 266–291.
- Vlyssides, A.G., Loizidou, M., Karlis, P.K., Zorpas, A.A., Papaioannou, D., 1999, Electrochemical oxidation of a textile dye wastewater using a Pt/Ti electrode, Journal of Hazardous Materials, B70, s. 41 – 52.
- Volesky, B., Tsezos, M., 1842, US Patent US. 1 , 4320093.
- Volesky, B., Holan, Z.R., 1995, Biosorption of heavy metals, Biotechnol. Prog, 11, s. 235-250.
- Volesky, B., 2003, Sorption and Biosorption. Montreal, Kanada: BV Sorbex, Inc, s. 316.
- Weber, W.J., Morris, J.C., 1963, Journal of the Sanitary Engineering Division, ASCE, 89, s. 31-59.
- Welham, A., 2000, The theory of dyeing (and the secret of life), Journal of the Society of Dyers and Colourists, 116, s. 140-143.
- Werner, F., 1902, Die reptilien und amphibienfauna von kleinasien, SB. Akad, Wiss. Wien, math. nat. KL. 111, 1, s. 1057-1121.
- Wong, Y., Yu, J., 1999, Laccase-Catalyzed decolorization of synthetic dyes, Water Research., 33(16), s. 3512-3520.
- Yakartepe, M., Yakartepe, Z., 1993, T.K.A.M. Tekstil Ansiklopedisi, Tekstil ve Konfeksiyon Araştırma Merkezi Yayını, İstanbul, cilt 5-6, s. 215.
- Yakartepe, M., Yakartepe, Z., 1998, T.K.A.M. Genel Tekstil Terbiyesi, Tekstil ve Konfeksiyon Araştırma Merkezi Yayını, İstanbul, cilt 16, s. 1627-1691.
- Yan, G., Viraraghavan, T., 2000, Effect of pretreatment on the bioadsorption of heavy metals on *Mucor rouxi*, Water SA, 26, s. 119-123.
- Yao, Y.J., Xu, F.F., Chen, M., Xu, Z.X., Zhu, Z.W., 2010, Adsorption behavior of methylene blue on carbon nanotube, Bioresour Technol. 101, s. 3040– 3046.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Young, L., Yu, J., 1997, Ligninase-Catalysed decolorization of synthetic dyes, *Water Research*, 31(5), s. 1187-1193.
- Yu, J., Wang, X., Yue, P.L., 2001, Optimal decolorization and kinetic modeling of synthetic dyes by pseudomonas strains, *Water Research*, 35, s. 3579-3586.
- Yu, Y., Zhuang, Y.Y., Li, Y., Qiu, M.Q., 2002, Effect of dye structure on the interaction between organic flocculant PAN-DCD and dye, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41(6), s. 1589-1596.
- Zahrim, A.Y., Tizaoui, C., Hilal, N., 2010, Evaluation of several commercial synthetic polymers as flocculant aids for removal of highly concentrated C.I. Acid Black 210 dye, *Journal of Hazardous Materials*, 182, s. 624-630.
- Zhang, M., Qing, Zhou., Li, İ., Chendong, S., Wei W.W.M., 2014, State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210023, China.
- Zhao, X., Wang, Y., Ye, Z., Borthwick, A.G.L., Ni, J., 2006, Oil field wastewater in biological aerated filter by immobilized microorganisms, *Process Biochemistry*, 41, s. 1475-1483.
- Zhou, H., Smith, D.W., 2002, Advanced technologies in water and wastewater treatment, *Journal Environment Engineering Science*, 1, s. 247-264.
- Zollinger, H., 1987, *Color Chemistry–Synthesis, Properties of Organic Dyes and Pigments*, VCH, s. 92–100.
- Zollinger, H., 1991., *Color Chemistry*, VCH, Weinheim, Germany, s. 496.