

Bitkisel Doku Üzerine *Neurospora sitophila* Hücrelerinin İmmobilize Edilmesiyle
Hazırlanan Biyokütle Sisteminin Reaktif Boyarmadde Biyosorpsiyonu Karakteristikleri

Sema Çelik

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Şubat 2011

Reactive Dye Biosorption Characteristics of the Biomass System Prepared by
Immobilization of *Neurospora sitophila* Cells onto Plant Tissue

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemistry

February 2011

Bitkisel doku üzerine *Neurospora sitophila* hücrelerinin immobilize edilmesiyle hazırlanan biyokütle sisteminin reaktif boyarmadde biyosorpsiyonu karakteristikleri

Sema ÇELİK

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

Danışman: Doç. Dr. Tamer AKAR

Şubat 2011

ONAY

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Sema ÇELİK'in YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Bitkisel doku üzerine *Neurospora sitophila* hücrelerinin immobilize edilmesiyle hazırlanan biyokütle sisteminin reaktif boyarmadde biyosorpsiyonu karakteristikleri" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Tamer AKAR

İkinci Danışman : –

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye: Doç. Dr. Tamer AKAR

Üye: Prof. Dr. Münevver ARISOY

Üye: Prof. Dr. Adnan ÖZCAN

Üye: Doç. Dr. Ahmet ÇABUK

Üye : Yrd. Doç. Dr. Temir Ali DEMİR

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

Prof. Dr. Nimetullah BURNAK

Enstitü Müdürü

ÖZET

Bir filamentli fungus olan *Neurospora sitophila* mısır püskülü dokusuna immobilize edilmiş ve bu sistem yeni bir biyosorbent olarak boyarmadde içeren çözeltilerden renk giderimi için kullanılmıştır. Model boyarmadde olarak Reaktif Mavisi 49 seçilmiştir. Biyosorbentin renk giderim potansiyeli kesikli ve sürekli sistemde araştırılmıştır. Deneylede; pH, biyokütle miktarı, denge süresi, sıcaklık, boyarmadde derişimi ve akış hızı gibi deneysel parametreler incelenmiştir. Hız sabitlerini belirlemek için kesikli sistem denge verileri kinetik açıdan değerlendirilmiştir. Biyosorpsiyona ait termodinamik bulgular, sürecin kendiliğinden ve endotermik olduğunu göstermiştir. İncelenen izoterm modelleri içinde biyosorpsiyon Langmuir izoterm modeline uygunluk göstermiş ve biyosorbent sistemin maksimum tek tabakalı biyosorpsiyon kapasitesi $105,33 \text{ mg g}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Biyosorbent sisteminin renk giderim performansı sentetik ve gerçek atıksu örnekleri kullanılarak da test edilmiştir. Sürekli sistemde gerçekleştirilen on ardışık biyosorpsiyon-desorpsiyon çalışması biyosorbent sistemin bu süreç sonunda %70 civarında biyosorpsiyon verimini koruduğunu göstermiştir. Ayrıca olası boyarmadde-biyosorbent etkilişim mekanizması zeta potansiyeli, FTIR, SEM ve EDX analizleriyle değerlendirilmiştir. Sonuç olarak, önerilen biyosorbent sistemi sulu çözeltilerden Reaktif Mavisi 49'un gideriminde etkili bir şekilde kullanılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Biyosorpsiyon, biyosorbent sistemi, izoterm, kinetik, desorpsiyon

SUMMARY

A filamentous fungus *Neurospora sitophila* immobilized in corn silk tissue and this system employed as a new biosorbent for the treatment of dye contaminated solutions. Reactive Blue 49 was chosen as model dye. Decolorization potential of biosorbent was investigated in batch and continuous mode of operations. Design parameters like pH, biomass dosage, contact time, temperature, dye concentration and flow rate were investigated in the experiments. Batch mode equilibrium data kinetically analysed to determine the rate constants. The thermodynamics of biosorption indicated spontaneous and endothermic nature of the process. Biosorption was well described with Langmuir isotherm model with the maximum monolayer biosorption capacity of 105.33 mg g^{-1} . Decolorization performance of biosorbent system was also tested using synthetic and real wastewater samples. Flow mode regeneration studies over ten consecutive cycles indicated that the suggested biosorbent maintained consistently high biosorption yield, about 70%. The possible dye-biosorbent interaction mechanism was also evaluated by zeta potential, FTIR, SEM and EDX analysis. Overall, the suggested biosorbent system was effectively used for the removal of a Reactive Blue 49 from contaminated solutions.

Keywords: Biosorption, biosorbent system, isotherm, kinetic, desorption

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım süresince danışmanlığımı üstlenen, her türlü yardımı esirgemeyen, bilgisi ve tecrübeleriyle çalışmalara yön veren ve her zaman ilgi ve desteğini esirgemeyen Danışman Hocam Sayın Doç. Dr. Tamer AKAR'a

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

Çalışmalarım sırasında beni destekleyen, her zaman yanımda olup yardım ve dostluklarıyla kendimi iyi hissetmemi sağlayan Hocam Sayın Öğr. Gör. Zerrin KAYNAK ve Hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Aslı GÖRGÜLÜ'ye, arkadaşlarım Melike DİVRİKLİOĞLU, Banu ERGÜN, Recep UYSAL, Tuğba ALP, Derya ARSLAN ve Sercan ARSLAN'a

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

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Sema ÇELİK

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
2. BOYARMADDELER.....	4
2.1..Boyarmaddelerin Sınıflandırılması.....	5
2.1.1. Boyarmaddelerin çözünürlüklerine göre sınıflandırılması	5
2.1.1.1. <u>Suda çözünen boyarmaddeler</u>	5
2.1.1.2. <u>Suda çözünmeyen boyarmaddeler</u>	6
2.1.2. Boyarmaddelerin boyama özelliklerine göre sınıflandırılması.....	7
2.1.3. Boyarmaddelerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması.....	8
2.2. Boyarmaddelerin Endüstride Kullanımı	9
2.3. Boyarmaddelerin Çevreye Olan Etkileri.....	10
3. TEKSTİL ATIKSULARIN ARITILMASINDA KULLANILAN	
YÖNTEMLER	11
3.1. Tekstil Atıksularının Özellikleri	11
3.2. Su Arıtımında Kullanılan Alternatif Yöntemler	13
3.2.1. Fiziksel arıtım yöntemleri.....	13
3.2.1.1. <u>Izgaralardan geçirme</u>	14

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
3.2.1.2. <u>Eleklerden geçirme</u>	14
3.2.1.3. <u>Kum taneciklerini tutma</u>	14
3.2.1.4. <u>Yüzen maddeleri tutma</u>	15
3.2.1.5. <u>Dengeleme</u>	15
3.2.1.6. <u>Çökeltme</u>	15
3.2.1.7. <u>Flotasyon (Yüzdürme)</u>	16
3.2.2. Kimyasal arıtım yöntemleri	16
3.2.2.1. <u>Koagülasyon/Flokülasyon</u>	16
3.2.2.2. <u>Yükseltgenme/İndirgenme</u>	17
3.2.3. Biyolojik arıtım yöntemleri	17
3.2.3.1. <u>Aerobik biyolojik arıtma sistemleri</u>	18
3.2.3.2. <u>Anaerobik biyolojik arıtma sistemleri</u>	19
3.2.4. İleri arıtım yöntemleri.....	19
3.2.4.1. <u>İyon değiştirme</u>	20
3.2.4.2. <u>Membran filtrasyonu</u>	20
3.2.4.3. <u>Ozonlama</u>	21
3.2.4.4. <u>Elektrokimyasal yöntemler</u>	21
3.2.4.5. <u>Adsorpsiyon</u>	22
4. BİYOSORPSİYON	24
4.1. Biyosorpsiyonun Tarihçesi.....	25
4.2. Biyosorpsiyonda Kullanılan Biyosorbentler	25
4.3. Boyarmadde Gideriminde Fungal Biyosorpsiyon.....	28
4.4. Boyarmadde Biyosorpsiyonunu Etkileyen Faktörler	30
4.5. İmmobilize Biyokütleler	32
4.6. Biyosorpsiyon Kinetiği	33
4.6.1. Lagergren yalancı birinci dereceden kinetik modeli	34

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
4.6.2. Yalancı ikinci dereceden kinetik modeli	35
4.6.3. Tanecik içi difüzyon modeli.....	35
4.7. Biyosorpsiyon İzotermleri.....	36
4.7.1. Langmuir izoterm modeli	37
4.7.2. Freundlich izoterm modeli	38
4.7.3. Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modeli.....	38
4.8. Biyosorpsiyon Termodinamiği	39
5. MATERYAL VE METOD	41
5.1. Biyosorbent Sisteminin Hazırlanması.....	41
5.2. Reaktif ve Çözeltiler	43
5.3. Kesikli Sistemde Biyosorpsiyon Çalışmaları.....	43
5.4. Sürekli Sistemde Biyosorpsiyon Çalışmaları.....	44
5.5. Biyosorpsiyonun Kinetik Modelleri ile Değerlendirilmesi.....	45
5.6. Biyosorpsiyonun İzoterm Modelleri ile Değerlendirilmesi	45
5.7. Atıksu Ortamında Biyosorpsiyon Çalışmaları	45
5.8. Zeta Potansiyeli, SEM-EDX ve FTIR Spektrum Analizleri	46
6. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA	47
6.1. Biyosorpsiyona Çözeltinin Başlangıç pH'sının etkisi	47
6.2. Biyosorpsiyona Biyosorbent Miktarının Etkisi	49
6.3. Biyosorpsiyona Denge Süresi ve Sıcaklığın Etkisi.....	51
6.4. Biyosorpsiyon Kinetiği	52
6.5. Sürekli Sistemde Biyosorpsiyon	55
6.6. Biyosorpsiyon İzotermleri	57
6.7. Biyosorpsiyon Termodinamiği	62
6.8. İyon Şiddeti Etkisi	63

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
6.9. Atıksu Ortamında Biyosorpsiyon Uygulamaları	65
6.10. Desorpsiyon ve Tekrar Kullanılabilirlik	65
6.11. Kırılma Noktası Eğrisi	67
6.12. FTIR Analizi	68
6.13. SEM-EDX Analizleri.....	69
7. SONUÇ	72
KAYNAKLAR DİZİNİ	73

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.1. (a) <i>N. sitophila</i> -mısır püskülü sistemi ve (b)Mısır püskülünün görüntüsü	43
6.1. Biyosorbent sistemi üzerine RM49 biyosorpsiyonuna başlangıç pH' sınır etkisi.....	47
6.2. RM49 boyarmaddesinin kimyasal yapısı.....	48
6.3. Biyosorbent sisteminin farklı pH değerlerindeki zeta potansiyeli değerleri.....	49
6.4. Serbest <i>N. sitophila</i> hücreleri, biyosorbent sistemi ve mısır püskülü ile RM49 biyosorpsiyonu üzerine biyosorbent miktarının etkisi	50
6.5. Biyosorbent sistemi üzerine RM49 biyosorpsiyonunun farklı sıcaklıklarda zamana karşı değişimi	51
6.6. Biyosorbent sistemi ile farklı sıcaklıklarda RM49 biyosorpsiyonu için yalancı ikinci dereceden kinetik grafiği	54
6.7. Biyosorbent sistemi ile farklı sıcaklıklarda RM49 biyosorpsiyonu için tanecik içi difüzyon grafiği	55
6.8. Biyosorbent sistemi ile kesikli ve sürekli sistemde RM49 biyosorpsiyonu genel izoterm grafiği	57
6.9. Biyosorbent sistemi ile kesikli sistemde RM49 biyosorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği	59
6.10. Biyosorbent sistemi ile sürekli akış sisteminde RM49 biyosorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği	60
6.11. Biyosorbent sistemi ile RM49 biyosorpsiyonu için $\ln K_L$ 'ye karşı $1/T$ grafiği	62
6.12. Biyosorbent sistemi ile RM49 boyarmaddesi biyosorpsiyonuna iyon şiddetinin etkisi	64
6.13. Biyosorbent ile RM49 boyarmaddesinin biyosorpsiyon-desorpsiyon döngüsü grafiği	66
6.14. Biyosorbent sistemi ile RM49 boyarmaddesi biyosorpsiyonuna ait kırılma eğrisi grafiği	67

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
6.15. (a) Biyosorbent sistemi ve (b) boyarmadde yüklenmiş biyosorbent sisteminin FTIR spektrumları	68
6.16. Biyosorbent sisteminin yüzey görüntüsü	69
6.17. Biyosorbent sisteminin biyosorpsiyon öncesindeki EDX spektrumu.....	70
6.18. RM49 yüklenmiş biyosorbent sisteminin EDX spektrumu	71

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
4.2. Biyosorpsiyon çalışmalarında kullanılan biyosorbentlere örnekler.....	26
4.3. Literatürde çalışılan boyarmadde biyosorpsiyonuyla ilgili çeşitli fungal biyokütlelere örnekler	29
5.1. <i>N. sitophila</i> fungal kültürünün sıvı besi ortamında büyümesi için gerekli besiyeri bileşenleri.....	42
6.4. Biyosorbent sistemi ile RM49 boyarmaddesinin biyosorpsiyonuna ait kinetik parametreler.....	53
6.5. Sürekli sistemde biyosorbent sisteminin biyosorpsiyon verimi üzerine akış hızı ve biyosorbent miktarı etkisi.....	56
6.6. Biyosorbent ile kesikli ve sürekli sistemde RM49 biyosorpsiyonu için izoterm parametreleri	58
6.7. Çeşitli biyosorbentlerle reaktif mavisi boyarmaddelerine yönelik yapılmış çalışmalarda biyosorpsiyon kapasitesi değerleri	61
6.8. Biyosorbent sistemi ile RM49 biyosorpsiyonu için termodinamik parametreler	63

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

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

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
µm	Mikrometre
AKM	Askıda Kalan Madde
BOİ	Biyolojik Oksijen İhtiyacı
dk	Dakika
EDX	Energy-dispersive X-ray spectroscopy
FTIR	Fourier Dönüşümlü Infrared Sektrometresi
g	Gram
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
L	Litre
M	Kütle
M	Molar
mg	Miligram
mL	Mililitre
mm	Milimetre
PDA	Potato Dekstroz Agar
RB49	Reactive Blue 49
RM49	Reaktif Mavisi 49
SEM	Scanning Electron Microscope
TÇK	Toplam Çözülmüş Katı

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Yüzyıllar boyu süregelen ve günümüz modern yaşamına uzanan tüm teknolojik ve endüstriyel gelişmeler beraberinde hızla artan çevre kirliliği sorununu da getirmiştir. Endüstriyel alanda kullanılan bazı kimyasallardan oluşan atıklar, tarım ilaçları, deterjanlar ve nükleer denemeler tüm yaşam alanlarının kirlenmesine neden olmakta ve çevresel kirlilik hızla artmaktadır. Bu kirlilik sorunu en başta insan olmak üzere tüm canlıların yaşamını tehdit etmekle birlikte canlıların geleceğini de tehlikeye atmaktadır. Her geçen gün yok olan türlerin sayısının artması bu durumun önemini ortaya koymaktadır (Evans and Furlong, 2003; Smith, 2004; Thieman and Palladino, 2004; Jördening and Winter, 2005).

Çevresel kirlilikler içerisinde su kirlenmesi, dünyadaki sınırlı kullanılabilir su kaynakları düşünüldüğünde etkili çözümler bekleyen problemler arasında yer almaktadır.

Su kirliliği problemleri incelenirken bilimsel ve teknolojik unsurlarla birlikte sosyo-ekonomik faktörlerin de dikkate alınması gerekmektedir (Türkel ve Kanıgür, 1998). Bu bağlamda su kirliliğinin giderimine yönelik başka alternatif teknolojilerin araştırılması hızla devam etmektedir.

İnsan ve çevresindekilerin yararı için canlı organizmalardan veya bu organizmaların çeşitli kısımlarından yararlanarak biyokimya, mikrobiyoloji ve mühendislik bilimlerinin entegre bir uygulaması olarak tanımlanan biyoteknoloji bu alternatif teknolojileri de içine alan önemli bir alanı oluşturmaktadır (Telefoncu, 1995; Thieman and Palladino, 2004).

Biyoteknoloji; mikrobiyoloji, bitki ve hayvan anatomisi, biyokimya, immünoloji, hücre biyolojisi, moleküler biyoloji ve genetik, bitki ve hayvan fizyolojisi, morfogenez, sistematik, ekoloji, protein mühendisliği ve biyoproses teknolojileri gibi birçok alanları bünyesinde toplamaktadır. Bu nedenle biyoteknoloji birçok bilimle karşılıklı ilişki içinde gelişmeye açık bir alandır (Smith, 2004).

Günümüzde biyoteknoloji; tıbbi biyoteknoloji, endüstriyel biyoteknoloji, moleküler biyoteknoloji, bitki ve hayvan biyoteknolojisi, çevre biyoteknolojisi gibi çeşitli uygulama alanlarına sahiptir. Çevre biyoteknolojisi; canlı organizmaların ve bunlardan elde edilen ürünlerin, zararlı atıkların arıtılmasında ve çevre kirliliğinin önlenmesinde kullanılmasını kapsamaktadır. Çevre biyoteknolojisi çoğunlukla mikroorganizmalardan yararlanarak zararlı atıkların arıtılmasında kullanılmaktadır (Telefoncu, 1995; Evans and Furlong, 2003; Smith, 2004; Thieman and Palladino, 2004; Jördening and Winter, 2005).

Çağımızın en önemli çevre sorunlarından biri olan su kirliliğinin önüne geçilebilmesi için sunulan biyoteknolojik yöntemlerden olan biyosorpsiyon, hücreli biyokütlelerden yararlanarak sulu ortamdaki metal ve boyarmadde gibi kirlilik yaratan maddelerin uzaklaştırılması olarak tanımlanmakta ve atıksuların temizlenmesinde önemli bir alternatif oluşturmaktadır. Yöntemin ucuz olması, yüksek verim elde edilebilmesi, kolay uygulanabilirliği gibi avantajları biyosorpsiyon alanındaki araştırmalara olan ilgiyi giderek arttırmaktadır (Gadd, 2000).

Çalışmamızda *Neurospora sitophila* fungal kültürü, doğal destek materyali olarak kullanılan *Zea mays* (mısır) püskülü üzerine immobilize edilmiş ve hazırlanan bu biyokütle sistemi ile tekstil endüstrisinde kullanılan Reaktif Mavisi 49 (RM49) boyarmaddesinin sulu ortamdan uzaklaştırılmasına yönelik biyosorpsiyon koşulları araştırılmıştır. En uygun başlangıç pH değeri, biyokütle miktarı, başlangıç boyarmadde derişimi ve süre parametreleri belirlenerek kesikli ve sürekli sistemde biyosorpsiyon araştırılmış ve biyokütlenin atıksu ortamında kullanılabilirliği incelenmiştir. Ayrıca biyosorpsiyon kinetik ve izoterm modelleri ile değerlendirilmiş,

biyosorbent–boyarmadde etkilişim mekanizması FTIR, SEM ve EDX analizleriyle aydınlatılmaya çalışılmıştır.

BÖLÜM 2

BOYARMADELER

Boya ve boyarmaddeler binlerce yıldan beri kullanılmaktadır. Mısır mezarlarında yapılan kazı çalışmalarında mumya sargılarında indigo mavi boyasına rastlanılmıştır. Bilinen ilk organik boya/boyarmaddenin yaklaşık 4000 yıl önce kullanıldığı bulunmuştur. Ondokuzuncu yüzyılın sonlarına kadar boya/boyarmaddeler bitkilerin ve hayvanların çeşitli kısımlarından üretilirken 1856 yılından sonra Perkin'in ilk sentetik boyarmadde olan mauveini keşfetmesiyle sentetik boyarmadde üretimi başlamış ve ticari olarak gelişmiştir (Venkataraman, 1952; Hunger, 2003).

Cisimlerin renklendirilmesinde “boyamak” ifadesi kullanılır. Cisimlerin yüzeylerinde güzel bir görünüm sağlaması veya dış etkilerden koruması için renklendirilmesinde kullanılan maddelerde “boya” denilmektedir. Çoğu kez boya ve boyarmadde kelimeleri aynı anlamda kullanılmalarına karşın bu iki sözcük eşanlamlı değildir. Boyalar bir bağlayıcı ile karışmış fakat çözünmemiş karışımlardır. Boya bir yüzeyde kuruyan yağ ile birlikte fırça ile uygulanır. Boyanan yüzey yağın kuruması ile kalın bir tabakayla kaplanır. Bu yapılan işlem gerçekte boyama değil örtmedir. Boyalar genellikle anorganik yapıdadırlar. Boyalar uygulanan yüzeyde hiçbir değişiklik yapmazlar ve uygulanan yüzeyden kazımakla uzaklaştırılabilirler. Anorganik boyalara Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , Pb_3O_4 , HgS ve grafit gibi maddeler örnek verilebilir. Cisimlerin renkli hale getirilmesi için kullanılan maddelere ise “boyarmadde” denir. Her renk veren madde boyarmadde değildir. Boyarmaddelerle yapılan renklendirme işlemi boyalarla yapılan renklendirme işleminden farklıdır. Boyarmaddelerin çözelti veya süspansiyon şekline getirilmesiyle uygulandığı cisimler çeşitli yöntemlerle boyanır. Boyarmaddelerin hepsi organik yapıdadır. Boyarmadde ile boyanan cisim arasında kimyasal bir olayla kararlı bir yapı oluşur ve cismin yüzeyi yapı bakımından değişiklik gösterir. Boyarmadde ile temas ettiği yüzeyden silme, yıkama ve kazıma gibi işlemlerle ortamdaki uzaklaştırılmaz. Boyarmaddeler doğal kökenli de olabilmekte 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 oluşmaktadır. Kromofor, moleküle renk veren kısımdır. Okzokrom ise kromofora bağlı olup boyarmadde molekülünün suda çözünmesini sağlayarak boyanın bağlanacağı maddeye karşı ilgisini artırır (Hunger, 2003; Gupta and Suhas, 2009).

2.1. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

Boyarmaddeler; çözünürlük, boyama özellikleri, kullanılış yerleri ve kimyasal yapı gibi özellikler temel alınarak aşağıdaki gibi sınıflandırılırlar (Venkataraman, 1952; Başer ve İnanıcı, 1990; Hunger, 2003; Christie, 2007).

2.1.1. Boyarmaddelerin çözünürlüklerine göre sınıflandırılması

2.1.1.1. Suda çözünen boyarmaddeler

Bu tür boyarmaddeler en az bir tane tuz oluşturabilen iyonik grup içerir. Suda çözünen boyarmaddeler içerdikleri iyonik gruba göre üçe ayrılırlar:

a) Anyonik suda çözünen boyarmaddeler: Renk, anyonun yapısından ileri gelmektedir. Suda çözünen anyonik grup olarak genellikle sülfonik ve karboksilik asitlerin sodyum tuzlarını içerirler ($-\text{SO}_3\text{Na}$ ve $-\text{COONa}$).

b) Katyonik suda çözünen boyarmaddeler: Yapısında suda çözünürlüğü sağlayan bazik grup ($-\text{NH}_2$) bulundurlar.

c) **Zwitter iyon karakterli boyarmaddeler:** Yapısında hem asidik hem de bazik grup bulundurlar. Bu tür boyarmaddeler iç tuz oluşturlar ve boyama sırasında bazik ve nötral ortamda anyonik karakter gösterirler.

2.1.1.2. Suda çözünmeyen boyarmaddeler

a) **Substratta çözünen boyarmaddeler:** Suda ince süspansiyonlar halinde dağılırlar. Sentetik elyaf boyamada genellikle bu tür boyarmaddeler kullanılır.

b) **Organik çözücülerde çözünen boyarmaddeler:** Her çeşit organik çözücüde çözünen boyarmaddelerdir. Matbaa mürekkebi, vaks ve petrol ürünlerinin renklendirilmesinde kullanılırlar.

c) **Geçici çözünürlüğü olan boyarmaddeler:** Çeşitli indirgenme maddeler kullanılarak suda çözünebilir hale getirilirler. Daha sonra boyanan yüzeyde yeniden yükseltgenerek suda çözünmez hale gelmektedirler. Bu tür boyarmaddeler elyaf boyamalarında kullanılırlar.

d) **Polikondenzasyon boyarmaddeleri:** Bu tür boyarmaddeler cisme uygulandıktan sonra birbiri ile veya başka moleküllerle birleşerek daha büyük moleküller oluşturlar. Genellikle elyaf boyamada kullanılırlar.

e) **Elyaf içinde oluşturulan boyarmaddeler:** Bu tür boyarmaddeler iki farklı bileşimin elyaf içinde kimyasal reaksiyonu sonucunda meydana gelirler.

f) **Pigmentler:** Hiçbir substrata karşı ilgisi olmayan yapılardır. Boyanacak yüzeye süspansiyonlar halinde uygulanırlar.

2.1.2. Boyarmaddelerin boyama özelliklerine göre sınıflandırılması

a) Asidik (Anyonik) boyarmaddeler: Genel formülleri $B-SO_3^-Na^+$ şeklindedir (B: boyarmadde, renkli kısım). Molekül yapılarında bir veya birden fazla sülfonik asit ($-SO_3H$) veya karboksilik asit ($-COOH$) içerirler. Bu tür boyarmaddeler; yün, ipek, poliamid, katyonik modifiye akrilonitril elyafı, deri, kağıt ve besin maddelerinin boyanmasında kullanılırlar. Boyarmadde ile boyanacak cisim ilişkisi iyoniktir; boyarmaddenin anyonu ile cismin katyonik grupları aralarında tuz oluşumu söz konusudur.

b) Bazik (Katyonik) boyarmaddeler: Yapılarında pozitif yük taşıyıcı olarak S ve/veya N atomu içerirler. Boyarmaddelerin bazik grubu anyonik grup içeren liflere bağlanır. Genellikle poliakrilonitril, kısmen de pamuk elyaf ve yün boyanmasında kullanılırlar. Bazik boyarmaddelerle boyanacak cisim ilişkisi iyonik bağ şeklindedir.

c) Doğrudan boyarmaddeler: Genellikle sülfonik ve karboksilik asitlerin sodyum tuzlarını içerirler ($-SO_3Na$ ve $-COONa$). Yapı bakımından asit boyarmaddelerinden bir farkları yoktur. Bu tip boyarmaddeler hiçbir işlem yapılmaksızın kimyasal bağ meydana getirmeden doğrudan doğruya elyafın veya yünün içine işleyerek boyama yaparlar. Sulu çözeltide zwitter iyon şeklinde bulunan doğrudan boyarmaddeler, renkli kısımda bazik grup içerirler.

d) Mordan boyarmaddeler: Mordan, boyarmaddeyi life bağlayan bileşim anlamında kullanılmaktadır. Yapılarında asidik veya bazik fonksiyonel gruplar içerirler ve boyanacak lifle kararsız bileşikler oluştururlar. Elyaf boyanmasında hem elyafa hem de boyarmaddeye afinitesi olan bir madde (mordan) önce elyafa yerleştirilir; daha sonra elyaf ile boyarmadde arasında kimyasal bir reaksiyonla suda çözünmeyen bileşik meydana gelir. Böylece boyarmaddenin elyafın üzerinde tutulması sağlanmış olur.

e) Reaktif boyarmaddeler: Yapılarında kromofor taşıyan renkli grup, bir reaktif grup ve moleküle çözünürlük sağlayan grup bulunmaktadır. Boyarmaddenin

reaktif grubu ile boyanacak elyafın fonksiyonel grupları arasında kovalent bağ oluşumuna bağlı olarak boyarmadde elyafın üzerine tutunmuş olur. Selülozik elyaf, yün, ipek ve poliamid boyanmasında sıklıkla kullanılırlar.

f) Küpe boyarmaddeleri: Yapılarında karbonil grubu içerirler ve suda çözünmezler. Boyama sırasında çeşitli indirgeyici maddeler kullanılarak suda çözünebilir hale getirilirler. Daha sonra boyanan yüzey de yükseltgenme ile suda çözünmez hale gelmektedir. Genellikle sellüloz yapılı elyafların boyanmasında kullanılırlar.

g) Metal kompleks boyarmaddeler: Bir azo grubuna sahip boyarmadde ile metal iyonlarının kompleks oluşturulmasıyla oluşturulan boyarmaddelerdir. Kompleks oluşumunda genellikle bakır, krom, kobalt ve nikel metalleri rol oynamaktadır. Genellikle yün, pamuk, deri ve poliamid boyanmasında kullanılırlar.

h) Dispersiyon boyarmaddeleri: Suda eser miktarda çözünmeleri nedeniyle sudaki dispersiyonlar halinde life uygulanan boyarmaddelerdir. Boyama sırasında boyarmadde dispersiyon ortamından hidrofobik elyaf üzerine difüzyon yolu ile geçer ve boyarmadde elyafın içinde çözünerek boyama gerçekleşmiş olur. Bu tür boyarmaddeler poliester, poliamid ve akrilik elyafların boyanmasında kullanılır.

i) Pigment boyarmaddeleri: Organik ve anorganik yapıda olan pigmentlerin hiçbir elyafa ilgisi yoktur. Bağlayıcı madde olarak kuruyan yağ veya sentetik reçineler kullanılarak elyaf üzerine bağlanırlar.

2.1.3. Boyarmaddelerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması

a) Azo boyarmaddeleri: Yapılarında kromofor grup olarak azo ($-N=N-$) grubu bulunmaktadır. Bu sınıftaki boyarmaddelerin tümü sentetik olarak üretilir. Daha çok anyonik formda bulunurlar. Tekstil endüstrisinde sıklıkla kullanılırlar.

b) Nitro boyarmaddeleri: Kimyasal yapılarında nitro ($-\text{NO}_2$) grubu ve bir de elektron verici grup bulunmaktadır. Yün, ipek, kâğıt ve deri boyanmasında kullanılırlar.

c) Polimetin boyarmaddeleri: Polimetin boyarmaddeleri birbirlerine konjuge olmuş karbon ve fonksiyonel gruplar ($\text{R}_1=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{R}_2$) içeren büyük ve renkli bileşiklerdir. Bu tür boyarmaddeler genellikle fotoğrafçılıkta kullanılmaktadır.

d) Arilmetin boyarmaddeleri: Genel formülleri $\text{Ar}-\text{CH}-\text{Ar}$ veya $\text{Ar}-\text{N}=\text{Ar}$ (Ar: Aril) şeklinde olan boyarmaddelerdir. Kullanım alanları geniştir.

e) Aza [18] annulen boyarmaddeleri: Bu sınıftaki boyarmaddeler 18π elektronlu ve konjuge çift bağlarla bağlanmış heterosiklik halka içerirler. Kana kırmızı rengi veren hemoglobin, bitkilere yeşil rengi veren klorofil ve ftalosiyanın pigmentleri bu gruba girer. Kâğıt, deri, plastik ve baskı boyamacılığında kullanılırlar.

f) Karbonil boyarmaddeleri: Molekül yapısında konjuge çift bağlar ve bunlara konjuge olmuş karbonil grupları içerirler. Genellikle elyaf boyanmasında kullanılırlar.

g) Kükürt boyarmaddeleri: Suda çözünmeyen ve renkli organik bileşikler içeren makromoleküllü yapılardır. Genel yapıları $\text{B}-\text{S}-\text{S}-\text{B}$ şeklindedir. Elyaf boyamacılığında sıklıkla kullanılırlar.

2.2. Boyarmaddelerin Endüstride Kullanımı

Boyarmaddeler; maliyetleri düşük, sentezlenmeleri kolay, ışığa, sıcaklığa, deterjan ve mikrobiyal etkilere karşı dayanıklı olmaları nedeniyle endüstriyel alanda yaygın olarak kullanılmaktadır (Rodriguez Couto, 2009). Başta tekstil endüstrisinin çeşitli branşları (Shukla and Gupta, 1992; Sokolowska Gajda et al., 1996) olmak üzere deri tabaklamasında (Kabadasil et al., 1999; Tünay et al., 1999), kozmetik ve temizlik ürünlerinde (O'Neill et al., 1999), kâğıt üretiminde (Ivanov et al., 1996), gıda

endüstrisinde (Bhat and Mathur, 1998), tarımsal araştırmalarda (Cook and Linden, 1997), fotoelektrokimyasal hücrelerde (Wrobel et al., 2001) ve saç boyalarında (Scarpi et al., 1998) kullanım gibi geniş endüstriyel kullanım alanlarına sahiptir.

2. 3. Boyarmaddelerin Çevreye Olan Etkileri

Yılda yaklaşık 700.000 ton üzerinde boya üretimi yapılmakta ve 100.000 üzerinde sentetik boyarmadde ticareti yapılmaktadır (Clarke and Anliker, 1980; Meyer, 1981). Boyarmaddelerin bu üretim ve tüketim süreçleri sırasında yaklaşık %1-12 oranda su ortamına geçtiği belirtilmektedir (Deveci et al., 2004; Forgacs et al., 2004).

Sentetik kökenli boyarmaddeler kompleks aromatik moleküler yapılara sahiptirler ve oldukça kararlı bileşiklerdir, dolayısıyla biyolojik olarak parçalanmaları da zordur (Fewson, 1988; Seshadri et al., 1994). Çevreye bırakılan boyarmaddeler birçok canlı için toksik ve kanserenojik etki yaratabilmekte ve ekosistemi tehdit etmektedir (Prigione et al., 2008).

Boyarmadde içeren atıksuların düşük derişimleri bile suda görülebilir renk kirliliği yaratmakta, estetik görünümünü bozmakta ve sudaki güneş ışığı geçirgenliğini azaltmaktadır. Bu durum sudaki canlılar için gerekli olan oksijen miktarını düşürmekte ve fotosentez gibi hayatsal faaliyetleri azaltarak suda yaşayan organizmaların hayatını olumsuz yönde etkilemektedir (Banat et al., 1996; Aksu, 2005).

BÖLÜM 3

TEKSTİL ATIKSULARININ ARITILMASINDA KULLANILAN YÖNTEMLER

3.1. Tekstil Atıksularının Özellikleri

Su tüm canlılar için vazgeçilmez olan suyun içeriği çeşitli faaliyetler sonucu değişebilir. Sağlığa zararlı kimyasal ve biyolojik maddeler sulara karışabilir. Bu maddeler su ile bir bölgeden diğer bir bölgeye kolayca taşınır. Atıksularda kirlilik unsuru oluşturan etmenler arasında organik ve inorganik maddeler, azot ve fosfor, radyoaktif maddeler, zehirli maddeler ve ağır metaller, petrol atıkları, asit ve alkaliler, pestisitler, renk veren maddeler ve zararlı mikroorganizmalar sayılabilir (Harrison, 1990).

Endüstriyel atıksulardaki kirleticilerin çevre kirlenmesindeki rolü oldukça fazladır. Petrol, maden, boya ve tekstil gibi endüstri dallarından çıkan atıksulardaki kirleticilerin çoğu aromatik yapılarından dolayı biyolojik olarak parçalanmaya dirençli olup ve canlılar üzerinde olumsuz etki yapabilme potansiyeli taşımaktadır (Alloway and Ayres, 1993). Endüstriyel atıksulardan özellikle tekstil atıksularının içerdiği kirleticilerin yapısı ve kirletici unsuru bileşenlerin sürekli değişmesinden dolayı bu tür suların arıtılması en önemli sorunlardan biridir (Arceivala, 2002). Bu tür atıksuların arıtılmasında koagülasyon-flokülasyon (Jia et al., 1999), adsorpsiyon (McKay et al., 1987), ozonlama (Lin and Liu, 1994), elektrokimyasal (Wilcock et al., 1996) ve ultrafiltrasyon (Calabro et al., 1991) gibi çeşitli ileri teknolojiler kullanılmaktadır. Ancak bu yöntemlerin uygulanması oldukça güç ve pahalı olmasının yanı sıra zaman zaman yeterli verime ulaşılamamaktadır.

Tekstil atıksuları sentetik lif, yün, pamuk ve elyaf dokumacılığı, boyama, haşıl sökme, yıkama ve ağartma sonucu oluşmaktadır (Park and Shore, 1984; Samsunlu, 1987). Bu atıksular içerdikleri bileşenler ve miktarlarından dolayı değişkenlik

gösterirler ve kompleks yapıya sahiptirler (Grau, 1991). Tekstil atıksularının karakterini elyaf cinsi, boyama sırasında uygulanan işlemler ve kullanılan kimyasallar belirlemektedir. Bu tür atıksulardaki temel kirleticiler olarak organik maddeler, Askıda Kalan Madde (AKM), Toplam Çözünmüş Katı (TÇK), fenol, sülfür, toplam klor, yağ ve gres de sayılabilir (Şengül, 1991; Tünay et al., 1996).

Tekstil endüstrisinden kaynaklanan sular yüksek Biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ), Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), AKM, TÇK değerlerine sahiptir (McKay, 1984; Arceivala 2002; Kaushik and Malik, 2009). En belirgin özellikleri kapladığı alan bakımından geniş ölçüde renkli olmalarıdır. Bu tür sular; kırmızı, kahverengi, mavi, mor ve siyah olmak üzere farklı renkte ve yoğunlukta olabilmekte ve bu yoğunluk değişkenlik gösterebilmektedir. Bu renk değişimi aynı zamanda sudaki KOİ değerlerinin de değişmesine neden olmaktadır (Lin and Peng, 1994).

Tekstil endüstrisi suları işleme sırasında kullanılan NaOH nedeniyle yüksek pH değerlerine sahiptirler. Ayrıca uygulamada farklı çeşitlerde boyarmadde kullanıldığından pH değerlerinde ani değişimler (pH 2–12) meydana gelebilmektedir (Buckley, 1992; Arceivala 2002). Sıyan tüm bu nedenlerin yanı sıra biyolojik olarak bozunmalarının zor olmasından dolayı bu tür sular atıksu niteliğinde değerlendirilmektedir (Lin and Chen, 1997).

Tekstil atıksularındaki diğer bir özellik ise sıcaklığın oldukça yüksek olmasıdır. Boyama işleminin çeşitli basamaklarında 90°C'nin üzerinde yıkama suları kullanılmaktadır. Yine boyama işlemi sırasında boyamaya yardımcı olması için çeşitli inorganik tuzlar da kullanıldığından bu atıksulardaki iletkenlikte oldukça fazladır (Buckley, 1992).

Tekstil atıksularında; yüksek miktarda NaCl, Na₂CO₃, Na₂SO₄, Na₂SO₃, hipoklorit, H₂O₂, hidrolize olmuş nişasta, asetik asit, sabun, alkol, pigment, az miktarda da karboksimetil selüloz ve polivinil alkol bulunmaktadır (Singleton, 1983; Samsunlu, 1987).

Tekstil atıksuları akarsulara karıştığında, sudaki oksijenin hızlı bir şekilde tükenmesine neden olmalarının yanı sıra alıcı su kaynaklarının suyun fiziksel özelliklerini de bozarlar. Suda renk ve koku oluşumuna yol açarlar (Koziorowski and Kucharski, 1972). Ayrıca içerdikleri kükürtlü boyaların ve kimyasalların kullanımı sonucu bulunan sülfür bileşikleri beton borulara zarar vermektedir. Ayrıca tekstil atıklarında bulunan yağların ve sabunların ayrışması sonucu oluşan yağ asitleri kanalizasyon borularında korozyon etkisi yapmaktadır (Şengül, 1991).

3.2. Su Arıtımında Kullanılan Alternatif Yöntemler

Tekstil endüstrisinde çeşitli boyarmaddelerin kullanımı her geçen gün artmaktadır, dolayısıyla tekstil atıksularının arıtılması da zorlaşmakla birlikte arıtım kaçınılmaz hale gelmiştir.

Boyarmadde içeren atıksuyun karakterini; boyarmaddenin kimyasal yapısı, fabrikanın uyguladığı işlem süreci, atıksudaki renk miktarı ve içerdiği kimyasallar belirlemektedir. Bu tür atıksulardan renk giderimi için kullanılacak olan yöntemler atıksuyun karakterine bağlıdır (O'Neill et al., 1999).

Atıksu arıtım yöntemleri klasik olarak fiziksel, kimyasal ve biyolojik olmak üzere üç ana grupta toplanmakla birlikte ileri arıtım teknolojileri adı altında bir takım yöntemlerde geliştirilmiştir. Bu yöntemlerden her biri su arıtımı için ayrı ayrı kullanılabilirdiği gibi birkaç yöntem aynı anda da kullanılabilir (Samsunlu, 1987; Başbüyük vd., 1998; Demir vd., 2000; Topacık, 2000; Robinson et al., 2001; Forgacs et al., 2004; Berkün, 2006).

3.2.1. Fiziksel arıtım yöntemleri

Fiziksel arıtım birimleri ızgaralar, elekler, kum tutucular, yüzen madde tutucular, dengeleme ve çökeltme ve yüzdürme havuzlarından oluşmaktadır. Bu yöntemlerle

atıksudaki yüzebilir ve çökebilir maddeler ortamdaki uzaklaştırılmaktadır. Tekstil atıksularına uygulanan fiziksel yöntemler daha çok bir ön işlem niteliğinde olup atıksudaki kirleticiler tam anlamıyla arıtılmamaktadır. Bu nedenle bu atıksuların daha sonra kimyasal ve/veya biyolojik işlemlerden geçmesi de gerekmektedir (Samsunlu, 1987; Demir vd., 2000; Topacık, 2000).

3.2.1.1. Izgaralardan geçirme

Atıksudaki yüzen kaba maddelerin pompa ve borulara zarar vermemesi için ve diğer arıtma birimlerindeki yükü azaltmak adına uygulanan işlemdir. Izgaralar; ince (15–30 mm) ve kalın (40–100 mm) olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Izgaralarda tutulan maddeler evsel atıklarla beraber yakma, depolama gibi yöntemlerle yok edilmektedir (Samsunlu, 1987; Demir vd., 2000).

3.2.1.2. Eleklerden geçirme

Özellikle tekstil ürünlerinden çıkan maddeleri ve askıda kalan tanecikleri tutmak için elekler kullanılmaktadır. Elekler boyutlarına göre kalın (5–15 mm), ince (0,25–5 mm) ve mikro (0,020–0,035 mm) olmak üzere üçe ayrılırlar. Eleklerle tutulan atıklar ızgara atıkları gibi yakma ve depolama yöntemleriyle yok edilirler (Samsunlu, 1987; Demir vd., 2000).

3.2.1.3. Kum taneciklerini tutma

Atıksudaki kum ve çakıl gibi belirli büyüklükteki katı maddelerin (>0,1–0,2 mm) tutulması için kum tutucular kullanılmaktadır. Kum tutucular uzun paralel akışlı veya spiral akışlı olarak tasarlanabilirler. Kum tutucular arıtma tesisindeki boru ve pompaların tıkanmasını engellemeye yardımcı olurlar. Kum tutucuda biriken maddeler

az miktarda zararlı mikroorganizmalar ve organik maddeler içerdiğinden evsel atıklarla birlikte yok edilirler (Demir vd., 2000; Topacık, 2000).

3.2.1.4. Yüzen maddeleri tutma

Suda yüzen ve yoğunluğu sudan küçük olan maddeleri (yağ, gres vb.) tutmak için yağ kapanları kullanılır. Yağ kapanları su arıtma verimini arttırmakta ve tutulan maddelerin geri dönüştürülerek değerlendirilmesine olanak sağlamaktadır (Demir vd., 2000).

3.2.1.5. Dengeleme

Atıksuların kirlilik bileşenleri ve kirlilik yükü parametrelerini dengelemesinin yanı sıra diğer arıtma tesislerine giden suyun debisini ayarlamak için yapılan işlemdir. Bu işlem için dengeleme havuzları kullanılmaktadır (Demir vd., 2000).

3.2.1.6. Çökeltme

Yoğunluğu sudan büyük olan ve askıda kalan maddeleri veya belirli işlemler sonucu çökebilir hale getirilen maddelerin yerçekimi etkisiyle çökmesi sonucu sudan uzaklaştırma işlemi belirli ölçüde oluşturulan havuzlarda yapılmaktadır. Çökeltmedeki amaç; katı maddeleri atıksudan uzaklaştırarak sonraki arıtım tesislerine kolaylık sağlamak ve kolayca işlenebilecek arıtma çamuru elde etmektir. Çökeltme havuzları akış şekline göre yatay-paralel akımlı, yatay-spiral akımlı ve düşey-spiral akımlı olmak üzere üçe ayrılırlar (Demir vd., 2000; Topacık, 2000; Berkün, 2006).

3.2.1.7. Flotasyon (Yüzdürme)

Flotasyon, atıksularda bulunan sıvı veya katı maddeleri yüzdürme suretiyle su yüzeyinde toplayarak sudan ayırma işlemidir. Bu işlem sürecinde suya gaz kabarcıkları verilmektedir ve bu kabarcıklar sudaki maddelerin su yüzeyine doğru hareket etmesini ve onların yüzmesini sağlamaktadır. Flotasyon işlemini kolaylaştırmak için bazen ortama kimyasallar da eklenebilir (Samsunlu, 1987; Demir vd., 2000).

3.2.2. Kimyasal arıtım yöntemleri

Suda çözülmüş, askıda kalan ve istenmeyen maddeleri suya kimyasal madde ekleyerek uzaklaştırma işlemidir (Samsunlu, 1987; Demir vd., 2000; Topacık, 2000).

3.2.2.1. Koagülasyon/Flokülasyon

Koagülasyon (pıhtılaşma), suda çözülmüş veya askıda kalmış ve kolloidal maddelere organik polimerler ya da çeşitli demir, alüminyum ve magnezyum tuzları, kireç gibi inorganik kimyasalların eklenip, hızlı karıştırılarak oluşturulan kolloidal maddelerin biraraya getirmesi işlemidir. Flokülasyon (yumaklaştırma) ise, koagülasyon sonucunda kararsız hale gelmiş olmuş kolloidal maddelerin yavaş yavaş karıştırılarak biraraya gelmesiyle yumaklar oluşturulması işlemidir. Bu işlemle sudaki boyarmaddeler, organik ve inorganik bileşenler ve mikroorganizmaların giderimi mümkün olmaktadır (Samsunlu, 1987; Berkün, 2006).

Koagülasyon-flokülasyon yöntemi tekstil atıksularının arıtılmasında uzun yıllardan beri kullanılan yöntemlerdendir. Ancak sentetik boyarmaddelerin hızla artan üretimi kararlı moleküler yapılarından dolayı uygulanan kimyasallar zaman zaman etkili olamamaktadır. Ayrıca bu yöntem tüm boyarmaddelerin gideriminde etkili olamamakta ve dolayısıyla tam anlamıyla renk giderimi sağlanamamaktadır (Raghavacharya,1997; Başbüyük vd., 1998).

3.2.2.2. Yükseltgenme/İndirgenme

Ortama katılan çeşitli kimyasallar ile madde arasındaki elektron alışverişine (yükseltgenme-indirgenme) dayanan işlemdir. Yükseltgenme için genellikle H_2O_2 sodyum hipoklorür ve ozon, indirgenme reaksiyonunda ise sodyum hiposülfid kullanılmaktadır (Raghavacharya,1997; Robinson et al., 2001; Forgacs et al., 2004).

H_2O_2 asidik ortamda Fe^{2+} ile birlikte Fenton reaksiyonunu oluşturmaktadır. Oluşan reaksiyon sonucu ortaya çıkan hidroksil radikalleri boyarmaddeye etki ederek renk giderimi sağlanmaktadır. Fenton reaktifi çözünebilir ve çözünmeyen boyarmaddeler üzerinde oldukça etkili sonuçlar vermektedir (Kuo, 1992; Lin and Peng, 1995; Pak and Chang, 1999; Kim et al., 2004).

İndirgenme reaksiyonları daha çok renk gideriminde ön işlem olarak kullanılmaktadır. Özellikle azo tabanlı boyarmaddelerin parçalanmasında indirgenme reaksiyonları oldukça etkilidir (Weber and Wolfe, 1987). Yükseltgenme-İndirgenme işlemi bazı boyarmaddeler gideriminde yetersiz kalabilmektedir. Bu uygulamanın maliyeti oldukça yüksek olmakla birlikte ayrıca işlem sonucunda fazla çamur üretimi söz konusudur (Mishra and Tripathy, 1993, Başıbüyük vd., 1998; Robinson et al., 2001).

3.2.3. Biyolojik arıtım yöntemleri

Atıksulardaki organik kirleticilerin mikroorganizmalar aracılığıyla giderilmesi yöntemidir. Mikroorganizmaların oksijen ihtiyacına göre biyolojik arıtım yöntemleri temel olarak ikiye ayrılır. Bunlar; aerobik ve anaerobik arıtım sistemleridir.

3.2.3.1. Aerobik biyolojik arıtma sistemleri

Aerobik arıtma, oksijen kullanan mikroorganizmaların, atıksulardaki kirlilik yaratan maddeleri, yan ürünlere dönüştürülmesi olayına dayanmaktadır. Bu arıtım sistemlerinden en yaygın şekilde kullanılanları aşağıdaki gibi sıralanabilir (Samsunlu, 1987; Demir vd., 2000; Eckenfelder, 2000; Topacık, 2000):

Aktif Çamur Sistemi: Atıksulardaki kirleticilerin, mikroorganizmaların askıda kalması veya yüzdürülmesi sağlanarak uzaklaştırıldığı bir yöntemdir. Aktif çamur sisteminde, hava yardımıyla arıtılması istenen sıvının homojen şekilde karışması ve mikroorganizmalara oksijen sağlanır. Uygulama sonunda biriken fazla çamur tekrar işlenmesi için geri tasfiye edilir.

Havalandırılmalı Lagünler: Havalandırılmalı lagünler aktif çamur yöntemine benzemekle birlikte aktif çamur yöntemindeki gibi biriken çamur geri dönüşüme gönderilmez. Oksijen suni olarak veya fotosentez reaksiyonlarıyla sağlanır.

Stabilizasyon Havuzları: Bu tür arıtma sistemlerinde mikroorganizmaların biyokimyasal faaliyetlerinden faydalanarak doğal yöntemlerle atıksu arıtımı yapılmaktadır.

Damlatılmalı Filtreler: Damlatılmalı filtreler, içerisinde mikroorganizmaların tutunduğu dolgu malzemesi bulunan silindirik yapılardır. Ön arıtımı yapılmış atıksu bu dolgu malzemesinin üzerine gelir ve buradaki mikroorganizmalar atıksudaki çözünmüş maddeleri besin maddesi olarak kullanılırlar. Belirli birikime ulaşan biyokütleler çöktürülerek uzaklaştırılır.

Biyodiskler: Birbirine yakın aralıklarla dizilmiş dairesel yapılar üzerine mikroorganizma tutturulmuş dolgu malzemesi yerleştirilir. Oluşturulan bu biyodiskler suya kısmen dalmış bir vaziyette döndürülerek hava ve sıvı ile temas etmeleri sağlanır. Böylece biyolojik ayrışma gerçekleşir ve aynı zamanda mikrobiyal büyüme meydana gelir ve biyokütle kalınlaşmaya başlar. Kalınlaşan biyokütle çöktürülerek uzaklaştırılır.

3.2.3.2. Anaerobik biyolojik arıtma sistemleri

Anaerobik arıtma, organik maddelerin oksijensiz ortamda çeşitli mikroorganizmalar tarafından ayrıştırılıp CO₂ ve CH₄ gibi son ürünlere dönüştürülmesi olayına dayanmaktadır. Anaerobik arıtmada kullanılan sistemler genel olarak sabit filmlili reaktörler ve karıştırmalı sistemler olmak üzere iki gruba ayrılır (Samsunlu, 1987; Demir vd., 2000; Eckenfelder, 2000):

Sabit filmlili reaktörler; mikroorganizmaların kirleticileri tutan dolgu malzemesi üzerine sabitlenmesiyle oluşturulan sistemlerdir. Sabit filmlili reaktör olarak anaerobik filtreler, biyodiskler ve akışkan yataklı reaktörler kullanılmaktadır.

Karıştırmalı sistemlerde ise atıksular bir reaktör içerisinde askıda kalan mikroorganizmalar tarafından arıtılmaktadır.

Biyolojik arıtım sistemleri, tekstil atıksuların arıtılmasında az enerji gerektirmesi ve düşük maliyetinden dolayı son yıllarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak uygulama sürelerinin uzun olması, boyarmaddelerin yapılarından dolayı bazen hiçbir değişikliğe uğramadan arıtım sisteminden geçmesi, mikroorganizmaların sıcaklık, pH gibi çevresel faktörlere duyarlı olabilmeleri ve atıksulardaki bileşenlerden dolayı canlı tutulmalarının zor olması gibi olumsuz özellikler bazı dezavantajları oluşturmaktadır (Samsunlu, 1987; Mishra and Tripathy, 1993; Raghavacharya,1997; Başibüyük vd., 1998; Demir vd., 2000; Eckenfelder, 2000; Topacık, 2000).

3.2.4. İleri arıtım yöntemleri

Klasik yöntemlerle (fiziksel, kimyasal ve biyolojik) yapılan atıksu arıtımının yetersiz olduğunun gözlenmesi üzerine özellikle endüstrinin geliştiği ülkelerde birtakım arıtım teknolojileri geliştirilmiştir. Bu arıtım teknolojileri; iyon değişirme, membran sistemleri, ozonlama, elektrokimyasal işlemler ve adsorpsiyon gibi yöntemleri kapsamaktadır (Samsunlu, 1987; Başibüyük vd., 1998; Demir vd., 2000).

3.2.4.1. İyon değiştirme

Atıksulardaki istenmeyen anyonik ve katyonik bileşenlerin uygun bir iyon değiştirici kullanarak ortamdan uzaklaştırılması işlemidir. Genellikle iyon değiştirici olarak organik yapılı sentetik reçineler kullanılmaktadır (Eckenfelder, 2000; Gupta and Suhas, 2009).

Yöntemin avantajı reğinelerin tekrar kullanılabilmesi ve adsorban kaybı olmamasına dayanır. En önemli dezavantajı ise pahalı olmasıdır. Ayrıca tüm boyarmaddelerin gideriminde de etkili değildir. Bu yüzden tekstil atıksularının arıtılmasında iyon değiştirme yöntemi yaygın olarak kullanılmamaktadır (Mishra and Tripathy, 1993; Slokar and Le Marechal, 1997; Robinson et al., 2001).

3.2.4.2. Membran filtrasyonu

Membran filtrasyonu; filtrasyon, ultrafiltrasyon ve ters osmoz gibi geniş arıtım uygulamalarını içeren sistemlerdir. Filtrasyon, atıksudaki kolloidal yapılı maddelerin filtre veya mikro elek yardımıyla uzaklaştırılması işlemidir. Ters osmozda ise birinde tatlı su diğerinde atıksu bulunan iki hücre yarı geğirgen bir membranla ayrılmıştır. Atıksu haznesine belirli derişimde tuz katılır ve osmotik basınç oluşur. Atıksu kısmına osmotik basınçtan daha büyük bir basınç uygulanır ve suyun yarı geğirgen membrandan tatlı suyun olduğu hücreye geçmesi sağlanır. Ultrafiltrasyon işlemi ise ters osmoz işlemine benzeyen bir yöntemdir. Ultrafiltrasyonda ters osmoza göre daha az basınç uygulanmaktadır (Demir vd., 2000; Eckenfelder, 2000).

Membran sistemlerinin hemen tüm boyarmaddelerin gideriminde etkili olabilmesi, arıttımdan çıkan suyun kullanılabilmesi ve boyarmadde kazanımına olanak sağlaması gibi avantajları bu sistemin önemini son yıllarda giderek arttırmaktadır. Ancak membran sistemlerinin kullanılmasıyla birlikte membranda biriken konsantre çamurun uzaklaştırılması ve değerlendirilmesi, membran sistemlerinin pahalı olması ve

membranın tıkanma olasılığı gibi dezavantajlar da göz ardı edilmemelidir (Mishra and Tripathy, 1993; Xu and Lebrun, 1999; Robinson et al., 2001).

3.2.4.3. Ozonlama

Ozon, iyi bir oksitleyici ajanı olarak yıllardır kullanılmaktadır. Ozon ile hidrokarbonları, fenoller, pestisitleri ve aromatik yapıları parçalamak mümkündür; bu özelliğinden dolayı sulardaki sentetik boyarmaddelerin gideriminde ozonlama tekniği kullanılmaya başlanmıştır (Lin and Lin, 1993; Xu and Lebrun, 1999; Forgacs et al., 2004). Ozon boya moleküllerindeki konjuge olmuş çift bağlara etki ederek onları daha küçük moleküllere dönüştürür ve böylece renk azaltılmış olur (Peralto-Zamora et al., 1999).

Ozonlama yönteminde, boya giderimi için ozon gazı kullanıldığından atık veya çamur oluşmaz. Ancak reaksiyon sonucunda oluşan ürünlerin bazen renkli olması tam anlamıyla renk gideriminin olmadığını göstermektedir (Churchley, 1994; Sundrarajan et al., 2007). Ozonlama yönteminin diğer bir dezavantajı ise reaksiyonun tuz, pH ve sıcaklık gibi faktörlere duyarlılığıdır (Slokar and Le Marechal, 1997; Wu and Wang, 2001). Ozonlama sonucu oluşan ürünler toksik özellik gösterebilmektedir ve bunun önlemek için ozonlama işleminin bir fiziksel yöntemle birlikte kullanılması gerekmektedir (Robinson et al., 2001). Boya gideriminde yöntemin tek başına etkili olamaması, diğer alternatif yöntemlerle birlikte kullanılmasını zorunlu kılmıştır (Wu et al., 1998; Lopez et al., 1999). Bu özellikler, yöntemin maliyetinide arttırmaktadır.

3.2.4.4. Elektrokimyasal yöntemler

Elektrokimyasal yöntem olarak ekonomik uygulanabilirliği açısından elektrokinetik koagülasyonda boya gideriminde kullanılabilir. Yöntem, ortama katılan demir bileşiklerinin çöken bileşiklerini oluşturmak için elektrot sistemi kullanılmasına dayanmaktadır. Sistem, içerisinde belirli aralıklarla dizilmiş çelik

elektrotlar bulunan hücreden oluşmaktadır. Atıksu bu aralıklardan verilerek elektrotlarla temas ettirilir. Ortama FeSO_4 veya FeCl_2 katılır. Elektrotların her iki ucuna akım uygulanır. Elektrik akımı bir elektrottan diğer bir elektrota geçerken elektrotun pozitif kısmı Fe^{2+} iyonlarını bırakır, negatif kısımda ise su, H_2 ve O_2 olarak ayrışır ve çökebilir demir bileşikleri oluşur. Daha sonra demir bileşiklerini çöktürmek için atıksu çökeltme havuzlarına alınır (Wilcock et al., 1996; Başıbüyük vd., 1998; Robinson et al., 2001).

Elektrokinetik koagülasyon renk giderimi için ekonomik olarak uygun gibi görünmesine karşın tüm boyarmaddeler üzerinde etkili değildir. Uygulama sonunda fazla çamur birikimi olmakta ve bu çamurun uzaklaştırılmasında birtakım zorluklar yaşanmaktadır. Ayrıca ortama katılan demir tuzları yöntemin maliyetini arttırmaktadır (Mishra and Tripathy, 1993; Robinson et al., 2001).

Elektrokinetik koagülasyonun renk gideriminde yetersiz kalması üzerine başka bir alternatif yöntem olan elektrokimyasal yıkım yöntemi boyarmadde gideriminde kullanılmaya başlanmıştır. Elektrokimyasal yıkım, elektrokinetik koagülasyona göre renk gideriminde daha etkili ve avantajları daha fazla olan bir yöntemdir. Kimyasal kullanımı olmadığından çamur birikimi gözlenmez, elektrik akımından sonra oluşan yan ürünlerin hiçbir toksik özelliği yoktur ve kararlı bileşikler üzerinde oldukça etkilidir (Ogutveren and Koparal, 1994; Pelegrini et al., 1999). Fazla elektrik kullanılmasından dolayı sistemin pahalı olması ve yüksek akım kullanımında renk gideriminin azalması sorunları yöntemin dezavantajları arasında bulunmaktadır (Robinson et al., 2001).

3.2.4.5. Adsorpsiyon

Diğer su arıtım yöntemlerine alternatif olan adsorpsiyon yöntemi kolay uygulanabilmesi, yüksek verim elde edilebilmesi ve kirlilik yaratan birçok madde üzerinde etkili olabilmesi gibi olumlu özelliklerinden dolayı yıllardır yaygın olarak kullanılmaktadır (Weber Jr. et al., 1970; Pirbazari et al., 1991; Choy et al., 1999; Imamura et al., 2002).

Adsorpsiyon, sıvı ortamdaki çözünmüş bileşenlerin katı bir madde tarafından tutulması işlemi olarak tanımlanmaktadır. Adsorpsiyon fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Fiziksel adsorpsiyon, adsorplanan madde ile katı yüzey arasında zayıf van der Waals kuvvetlerinin çekimi sonucu oluşur. Kimyasal adsorpsiyonda ise katı madde ile adsorplanan madde arasında kimyasal etkileşim söz konusudur (Eckenfelder, 2000; Dabrowski, 2001; Gupta and Suhas, 2009).

Su arıtım işlemlerinde genellikle adsorban olarak toz aktif karbon kullanılmaktadır. Ancak aktif karbonunun yenilenebilme sorunları ve yüksek maliyeti kil (Nassar and El-Geundi, 1991; Harris et al., 2001), uçucu kül (Baneerge et al., 1997; Gupta et al., 1998), linyit (Allen et al., 1989), silikajel (McKay et al., 1999), zeolit (Meshko et al., 2001; Ozdemir et al., 2004), alumina (Huang et al., 2007), vallastonit (Singh, 1984), şist (Al-Qodah, 2000), turba (Mohan et al., 2002), krom çamuru (Chaudhary et al., 2002) gibi daha ucuz olan doğal adsorbanlara karşı ilgiyi arttırmaktadır. Ancak bu doğal adsorbanların düşük adsorpsiyon kapasitesine sahip olması, büyük miktarda kullanılması gerekliliği ve kullanılmış adsorbanın tekrar kullanılamaması gibi dezavantajları daha etkili, ekonomik ve kolay elde edilebilir adsorbanlar üzerindeki araştırmaları kaçınılmaz kılmaktadır. Son yıllarda biyolojik kökenli materyaller kullanılarak boyarmadde içerikli atıksuların arıtılmasına yönelik çalışmalar önemli derecede ilgi odağı haline gelmiştir.

BÖLÜM 4

BİYOSORPSİYON

Biyosorpsiyon, sulu ortamda kirlilik yaratan çeşitli bileşenlerin biyolojik kökenli materyaller kullanılarak giderilmesi işlemi olarak tanımlanmaktadır (Gadd, 1990; 2009). Biyosorpsiyon yöntemiyle sulu ortamdaki metaller, aktinitler, lantanitler, metaloitler ve radyoizotop elementlerinin yanısıra boyarmaddeler, fenol bileşikleri ve pestisitler gibi organik maddeler sulu ortamdan uzaklaştırılabilmektedir (Aksu, 2005; Gadd, 2009).

Sulu ortamdaki zararlı bileşenlerin uzaklaştırılmasında canlı veya ölü hücreler kullanılabilen, canlı hücrenin kullanıldığı süreç daha çok biyoakümülyasyon olarak adlandırılmaktadır. Biyoakümülyasyon hücrenin metabolik aktivitesine bağımlı olup bu süreçte kirleticilerin hücre duvarına bağlanmasının yanısıra hücre içine alınması da söz konusudur.(Kujan et al., 1995; Deng and Wilson, 2001; Kocberber and Donmez, 2007). Ölü hücrelerin kullanıldığı biyosorpsiyon işlemi ise, hücre metabolizmasından bağımsız bir süreç olup adsorpsiyon, kompleks oluşumu ve iyon değişimi gibi mekanizmaları da içerebilmektedir (Volesky, 1990; Van Driessel and Christou, 2002; Aksu, 2005).

Sürekli besiyeri gereksiniminin olması, canlı hücrenin kirleticilere karşı direnç göstermesi, hücre içine alınan kirleticinin toksik özellik göstermesi gibi özellikleri biyoakümülyasyon uygulamalarının dezavantajlarını oluşturmaktadır. Genellikle ölü hücrelerin kullanıldığı biyosorpsiyon çalışmalarında; toksisite probleminin olmaması, ölü hücrenin iyon değiştirme özelliği gösterebilmesiyle ilişkili olabilen hızlı bir biyosorpsiyon ve ölü hücrenin canlı hücreye nazaran çevre koşullarına daha toleranslı olması gibi önemli avantajlar söz konusudur (Hu, 1992; Modak and Natarajan, 1995; Chojnacka, 2010).

4.1. Biyosorpsiyonun Tarihçesi

1980’li yıllardan önce biyosorpsiyonun henüz tanımlanmış bir süreç olmadığını belirtmekte, bu dönemde daha çok mikrobiyologların mikrobiyal hücrelerin sulu ortamda metal biriktirme özelliğini bir “değişim faktörü” ile açıklama çabalarından bahsedilmektedir. Yine bu dönemde biyosorpsiyondan mikrobiyal hücrelerin boyanması sürecinde dolaylı olarak yararlanmış, böylece elektron yoğunluğu artırılan hücrelerle elektron mikroskobu altında yapılan çalışmalar kolaylaştırılmıştır. 1980’li yıllardan itibaren özellikle ağır metal kirliliği giderimine yönelik çevresel araştırmaların hız kazanmaya başlamasıyla biyosorpsiyon çalışmaları da genişleyerek devam etmiştir. Etkili ve ucuz teknoloji araştırmaları, biyosorpsiyon olgusunun bilimsel potansiyelinin ön plana çıkmasını sağlamıştır. İlerleyen süreçte mikrobiyal biyokütleler için immobilizasyon teknikleri geliştirilip, test edilmiş ve önerilmiştir. 1980–1990 yılları arasında ise ABD ve Kanada’da pilot uygulamalar ve bazı ticari ölçekli üniteler kurulmuştur. 1990’lı yıllardan itibaren biyosorpsiyonun temellerine yönelik daha derinlemesine araştırmalar günümüzün alternatif biyosorbent geliştirme çalışmalarına kadar uzanmaktadır (Veglio and Beolchini, 1997; Kratochvil and Volesky, 1998; Tsezos, 2001).

4.2. Biyosorpsiyonda Kullanılan Biyosorbentler

Biyolojik kökenli biyokütlelerin metal ve boyarmadde gibi kirleticilere olan ilgisi olabilmesi bunların biyosorbent olarak kullanım potansiyelini düşündürmektedir. Biyosorpsiyon çalışmalarında kullanılan biyosorbentlerin; ucuz, etkili ve kolay elde edilebilir olması önemlidir. Aktif çamur, endüstriyel kökenli fabrika atıkları, fermantasyon artıkları, fungal, bakteriyel veya algal biyokütleler gibi materyaller biyosorbent olarak değerlendirilebilmektedir (Volesky, 1990; Wase and Forster, 1997).

Hücre duvarında bulunan çeşitli fonksiyonel gruplarından (peptidoglukan, fosfolipit, selüloz, fibril, lipit ve kitin) dolayı biyosorpsiyon çalışmalarında geniş ölçekte mikrobiyal kökenli (alg, maya, mantar ve bakteri) biyosorbentler

kullanılmaktadır. Ayrıca kolay elde edilebilmeleri, hızlı büyümeleri ve fazla besiyerine ihtiyaç olmaması gibi özellikleri bu süreçte kullanılan mikrobiyal kökenli biyokütlelerin önemli avantajlarını oluşturmaktadır (Munoz et al., 2006).

Çizelge 4.2’de literatürde biyosorpsiyon çalışmalarında kullanılan hayvansal, bitkisel ve mikrobiyal kökenli biyosorbentlere çeşitli örnekler verilmiştir.

Çizelge 4.2. Biyosorpsiyon çalışmalarında kullanılan biyosorbentlere örnekler

Materyal	Referans
Hayvansal kökenli materyaller	
Hayvan kemiği	Banat et al., 2000
İnsan saçı	McKay et al., 1999
Kitosan	Wu et al., 2000; Wong et al., 2004
Tavuk teleği	Al-Asheh et al., 2003; Mital, 2006
Yengeç kabuğu	Niu and Volesky, 2003; Vijayaraghavan et al., 2006
Bitkisel Kökenli Materyaller	
Atık çay yaprağı	Joshi et al., 2003;
Atık pamuk	McKay et al., 1999
<i>Capsicum anuum</i> (Salça biberi) tohumu	Özcan et al., 2005
Fındık kabuğu	McKay et al., 1999
Havuç	Joshi et al., 2003
Muz kabuğu	Anadurai et al., 2002
Muz özü	Low et al., 1995; Namasivayam et al., 1998
Pirinç kabuğu	McKay et al., 1999; Zulkali et al., 2006
Portakal kabuğu	Arami et al., 2005; Ardejani et al., 2007
Üzüm sapı	Villaescusa et al., 2004
Pirina atığı	Banat et al., 2007; Akar et al., 2009b

Çizelge 4.2. Biyosorpsiyon çalışmalarında kullanılan biyosorbentlere örnekler (devamı)

Materyal	Referans
<i>Pyracantha coccinea</i> (Ateş dikenini) bitkisi meyveleri	Akar et al., 2009a
Kahve kabuğu	McKay et al., 1999
<i>Thuja orientalis</i> (Mazı ağacı) tohumları	Nuhoglu and Oguz, 2003; Akar et al., 2008
Mısır koçanı	El-Geundi and Aly, 1992
Alg	
<i>Azolla filiculoides</i>	Padmesh et al., 2005; Rakhshae, 2006
<i>Caulerpa lentillifera</i>	Apiratikul and Pavasant, 2008
<i>Chlorella miniata</i>	Wong et al., 2000 Han et al., 2006
<i>Chlorella vulgaris</i>	Aksu, 2001; Aksu and Tezer, 2005
<i>Fucus vesiculosus</i>	Mata et al., 2008
<i>Padina pavonica</i>	Sarı and Tuzen, 2009
<i>Padina sp.</i>	Kaewsarn and Yu, 2001
<i>Sargassum sp.</i>	Diniz and Volesky, 2005
<i>Ulothrix cylindricum</i>	Tuzen et al., 2009
<i>Sargassum fluitans</i>	Leusch and Volesky, 1995; Palmieri et al., 2002
<i>Spirogyra sp.</i>	Gupta et al., 2006
<i>Spirogyra rhizopus</i>	Özer et al., 2006
Maya	
<i>Candida tropicalis</i>	Donmez, 2002
<i>Candida zeylanoides</i>	Ramalho et al., 2002
<i>Cryptococcus heveanensis</i>	Polman and Breckenridge, 1996
<i>Kluyveromyces marxianus</i>	Bustard et al, 1998
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	Kumari and Abraham, 2007
<i>Schizosaccharomyces pombe</i>	Aksu and Dönmez, 2003
Bakteri	
<i>Aeromonas sp.</i>	Hu, 1992, 1996
<i>Bacillus subtilis</i>	Wang et al., 2010

Çizelge 4.2. Biyosorpsiyon çalışmalarında kullanılan biyosorbentlere örnekler (devamı)

Materyal	Referans
<i>Citrobacter sp.</i>	An et al., 2002
<i>Escherichia coli</i>	Zhao et al., 2005
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	Chang et al., 1997
<i>Pseudomonas putida</i>	Pardo et al., 2003
Mantar	
<i>Agaricus bisporus</i>	Ertugay and Bayhan, 2008; Akar et al., 2009c
<i>Aspergillus foetidus</i>	Sumathi and Manju, 2000; Pranjit and Sumathi, 2005
<i>Aspergillus niger</i>	Tsezos and Volesky, 1981 Modak et al., 1996; Fu and Vijaraghavan, 2002a
<i>Geotrichum fici</i>	Polman and Breckenridge, 1996
<i>Mucor rouxi</i>	Yan and Viraraghavan, 2003
<i>Phanerochaete chrysosporium</i>	Wu and Yu, 2008
<i>Rhizopus arrhizus</i>	De Rome and Gadd, 1987; Prakasham et al., 1999; Aksu and Cagatay., 2006
<i>Trametes versicolor</i>	Benito et al., 1997 Bayramoglu and Arica, 2007

4.3. Boyarmadde Gideriminde Fungal Biyosorpsiyon

Fungal kültürler ekonomik besiyerlerinde üretilebilmeleri, üretim için basit fermentasyon yöntemlerinin kullanılabilmesi ve iyi bir biyokütle üretim potansiyeline sahip olabilmeleri gibi avantajlarıyla biyosorpsiyon çalışmaları için önemli biyokütle kaynakları olarak değerlendirilmektedir (Kapoor and Viraraghavan, 1995; Azmi et al., 1998; Coulibaly et al., 2003). Ayrıca fungal kültürler çeşitli endüstriyel alanlarda kullanıldıklarından işlem sonrasında elde edilen atık biyokütle de biyosorbent olarak değerlendirilebilmektedir (Gazso, 2001).

Fungal hücre duvarında bulunan kitin, polisakkarit, protein, lipit, polifosfat ve diğer selülozik yapılar gibi fonksiyonel grupların çeşitli inorganik ve organik kirleticilerle etkileşimi sulu ortamdan kirlilik gideriminde temel rol oynamaktadır. Özellikle kitin fungal hücre duvarında en fazla bulunan bileşen olduğu için boyarmadde gideriminde oldukça etkilidir. Kitin, N-asetilglukozamin içeren polisakkarit olarak tanımlanmaktadır (Bayramoglu et al., 2006). Kitinin bir türevi olan kitosan da boyarmadde gideriminde kullanılabilir (Crini and Badot, 2008).

Bu özelliklerinden dolayı fungal biyokütleler boyarmadde gideriminde oldukça etkili olabilmekte ve bu biyokütlelerle yaygın olarak çalışılmaktadır. Fungal biyosorpsiyona dayalı boyarmadde giderimi için Çizelge 4.3’de bazı örnekler sunulmaktadır.

Çizelge 4.3. Literatürde çalışılan boyarmadde biyosorpsiyonuyla ilgili çeşitli fungal biyokütlelerden örnekler

Biyosorbent	Boyarmadde	Referans
<i>Aspergillus foetidus</i>	Remazol Kırmızısı Remazol Parlak Turuncusu	Sumathi and Phatak, 1999
<i>Aspergillus niger</i>	Bazik Mavisi-9 Kongo kırmızısı	Fu and Viraraghavan, 2000, 2002b
<i>Botrytis cinerea</i>	Reaktif Mavisi-19	Polman and Breckenridge, 1996
<i>Fomitopsis carnea</i>	Bazik Mor-19	Mittal and Gupta, 1996
<i>Geotrichum fici</i>	Reaktif Siyahı-5	Polman and Breckenridge, 1996
<i>Neurospora crassa</i>	Asit Kırmızısı-57	Akar et al., 2006
<i>Rhizopus arrhizus</i>	Hümik Asit Remazol Turkuaz Mavisi-G	Zhou and Banks, 1993 Aksu and Cagatay., 2006
<i>Rhizopus sitolonifer</i>	Bromofenol Mavisi	Zeroual et al., 2006
<i>Trametes versicolor</i>	Direkt Mavisi 1, Direkt Kırmızısı 128	Bayramoglu and Arica, 2007
<i>Xeromyces bisporus</i>	Sülfür Siyahı 1	Polman and Breckenridge, 1996

4.4. Boyarmadde Biyosorpsiyonunu Etkileyen Faktörler

Biyosorbentin ve boyarmaddenin özelliğine göre değişkenlik gösterebilen bazı faktörler biyosorpsiyonu etkileyebilmektedir. Boyarmadde biyosorpsiyonunu etkileyen en önemli faktörler aşağıdaki gibi sıralanabilir:

Ortam pH değeri: pH faktörü biyosorbentin biyosorpsiyon kapasitesini etkilemesinin yanısıra boyarmaddelerin rengini ve çözünürlüğünü de etkileyebilmektedir. Bu yüzden ortam pH'sı biyosorpsiyonu etkileyen en önemli faktörlerdendir. Çözeltideki kirletici molekülleri ile biyosorbent yüzeyi arasındaki etkileşim ortam pH'sından etkilenmektedir. Asidik boyarmaddeler için düşük, bazik boyarmaddeler için yüksek pH değerlerinde biyosorpsiyon kapasitesinin arttığı belirtilmektedir (O'Mahony et al., 2002; Fu and Viraraghavan, 2002b).

Sıcaklık: Büyük ölçekli biyosorpsiyon uygulamalarında sıcaklık önemli bir faktör olabilmektedir. Örneğin; çeşitli tekstil atıksuları yüksek sıcaklıkta çevreye salınmaktadır. Biyosorpsiyon kapasitesi sıcaklığın artmasıyla artabilmekte veya azalabilmektedir. Genellikle fungal biyokütlerle yapılan biyosorpsiyon çalışmalarında sıcaklığın artmasıyla birlikte biyosorpsiyon kapasitesinin de arttığı bildirilmiştir (Zhou and Banks, 1993; Banat et al., 1996; Annadurai et al., 2002; Kaushik and Malik, 2009).

İyonik şiddet: Tekstil atıksuları çeşitli tuzlar, metal iyonları, alkali, asit gibi kirleticileri içerdiğinden, ortamda başka iyonların bulunması biyosorpsiyon kapasitesini etkileyebilmektedir. Yabancı iyonlar, biyokütlenin bağlanma bölgelerine bağlanabilmek için boya molekülleriyle yarışabildiği gibi tam tersine biyosorpsiyonu aktif hale de getirebilmektedir (Zhou and Banks, 1993; O'Mahony et al., 2002).

Karıştırma hızı: Kesikli sistem biyosorpsiyon çalışmalarında uygun bir karıştırma hızı da, boyarmadde biyosorpsiyonunda önemli parametrelerdendir. Yapılan çalışmalarda genel olarak karıştırma hızı ile birlikte biyosorpsiyon kapasitesinin belli bir noktaya kadar arttığı bildirilmektedir. Bu durum biyokütle taneciği etrafındaki sınır

tabakasının azalmasına bağlı olarak, çözeltinin taneciğe daha rahat nüfuz edebilmesiyle açıklanmaktadır (Chu and Chen, 2002).

Tanecik boyutu ve biyokütle miktarı: Biyosorpsiyon kinetiği doğrudan biyosorbentin yüzey alanıyla ilgili olduğu için, tanecik boyutu ve biyokütle miktarı da biyosorpsiyonu etkileyen en önemli faktörler arasındadır. Biyokütlenin tanecik boyutu küçüldükçe yüzey alanı artmakta ve biyokütle çözelti içerisinde kirletici ile daha fazla etkileşim içerisinde olmaktadır. Biyokütle miktarının artmasıyla yüzey alanı arttığından biyosorpsiyon verimi de artmakta, belli bir biyokütle miktarından sonra biyokütle doygunluğa ulaştığından biyosorpsiyon verimi sabit kalmaktadır (Chu and Chen, 2002; Gong et al., 2005).

Başlangıç boyarmadde derişimi: Biyosorpsiyonu etkileyen faktörlerden birisi de başlangıç boyarmadde derişimidir. Başlangıç boyarmadde derişimi arttığında biyokütleyle bağlanabilecek boyarmadde molekülü de arttığından, biyokütlenin biyosorpsiyon kapasitesinde maksimum kapasiteye ulaşmaya dek artış gözlemlenmektedir. Maksimum biyosorpsiyon kapasitesine ulaşıldıktan sonra artan boyarmadde derişimi artık doygunluğa ulaşmış biyosorbentin kapasitesini etkilememektedir (Zeroual et al., 2006; Kumari and Abraham, 2007).

Önişlem/Modifikasyon: Biyosorpsiyon uygulamalarında biyosorbentte aranılan en önemli özellik ucuz ve etkili olmasıdır. Bu yüzden biyosorbentten özelliklerini geliştirmek ve değiştirmek için biyosorbent üzerinde birtakım fiziksel ve kimyasal işlemler uygulanmaktadır. Yapılan araştırmalarda biyokütle üzerinde uygulanan çeşitli fiziksel ve kimyasal işlemler sonucu biyosorpsiyon kapasitesinin arttığı gözlemlenmiştir. Önişlem/modifikasyon; kurutma, otaklavlama ve çeşitli kimyasallarla (formaldehit, H_2SO_4 , HCl , HNO_3 , $NaOH$, $NaHCO_3$, $CaCl_2$) muamele gibi yöntemleri içermektedir. Bu önişlem/modifikasyon sonucunda biyokütledeki bağlanma bölgelerinin artırılması veya açığa çıkması sağlanmaktadır. Bu sayede biyokütle ile kirletici arasındaki etkileşim artırılarak biyosorpsiyon verimi de arttırmaktadır (Volesky, 1990; Wase and Foster, 1997; Fu and Viraraghavan, 2002a; Aksu, 2005; Zeraoul et al., 2006; Bayramoglu and Arica, 2007).

4.5. İmmobilize Biyoküteller

Toz halindeki serbest biyokütlenin küçük tanecik boyutu, düşük yoğunluğu ve mekanik kararlılığının çok fazla olmaması gibi olumsuz özellikler sürekli sistemde ve özellikle büyük ölçekli çalışmalarda biyokütlenin çözeltiden ayrılmasında zorluklara neden olabilmektedir. Bu yüzden endüstriyel ölçekli biyosorpsiyon uygulamalarında immobilize veya pellet halindeki biyoküteller tercih edilmektedir (White and Gadd, 1990).

Canlı mikroorganizmaların katı yüzeylere ve birbirlerine ince tabaka halinde tutunduğu bilinmektedir. Bu tip tutunma toprak parçacıkları üzerinde, bitki veya hayvan dokuları üzerinde, dış plağında, alg ve fungus tabakaları üzerinde rahatlıkla gözlemlenebilir. Mikroorganizmaların bu özelliğinden yararlanarak immobilizasyon sistemleri geliştirilmiştir (Çabuk, 2001).

Mikrobiyal hücre immobilizasyonu, mikroorganizmaların ekonomik olarak tekrar kullanılmasını sağlamak amaçlı bir destek maddesine fiziksel olarak tutuklanması veya hapsedilmesi için geliştirilen sistemler ya da yöntemler olarak tanımlanmaktadır. İmmobilize hücre ve enzimler 1970'lerden itibaren ilgi odağı haline gelmiştir. İlk zamanlarda bakteriyel hücrelerle yapılan immobilizasyon çalışmaları popüler iken sonraki yıllarda ise maya ve mantarlarla yapılan immobilizasyon sistemleri de ilgi odağı haline gelmiştir (Rodriguez Couto, 2009).

İmmobilize hücreler; biyokütlenin tekrar tekrar kullanılması, çözeltiden kolay ayrılabilmesi, sürekli akış sistemi çalışmalarında oluşan tıkanıklığın minimuma indirmesi, olumsuz çevre koşullarından korunması, hücrenin zarar görmesini engellemesi gibi avantajlar sağlamaktadır (Arica et al., 1993; Tieng and Sun, 2000; Shin et al., 2002).

Hücre immobilizasyonu temel olarak yüzeye adsorpsiyon ve tutuklama olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Tutuklamada; hücrelerin destek maddesinin içine hapsedilerek sabitlenmesi sağlanmaktadır. Bu işlem için destek maddesi olarak agar,

aljinat ve kitosan gibi doğal polimerik jeller kullanıldığı gibi silika, poliakrilamid, poliüretan ve polivinil gibi sentetik polimerlerde kullanılabilir. Yüzeye adsorpsiyonda ise; mikroorganizmalar destek maddesinin yüzeyine çeşitli etkileşimlerle yapışır. Destek materyali olarak ise kil, lif ve kum gibi doğal materyallerin yanısıra köpük, naylon ve sünger gibi sentetik materyallerde kullanılabilir (Katzbauer et al., 1995; Wijffels, 2001; Couto and Toca-Herrera, 2007).

Biyosorpsiyon çalışmalarında immobilize biyokütlelerin kullanımı oldukça yaygındır ve bu konuda etkili sonuçlar elde edilmektedir. Silika (Rangsayatorm et al., 2004), poliakrilamid jel (Nakajima and Sakaguchi, 1986), agar (Khattar et al., 1999), aljinat (Prigione et al., 2008), polivinil alkol (Zhang et al., 2007), polisülfon (Beolchini et al., 2003), poliakrilonitril (Zouboulis et al., 2003), kitosan (Chen et al., 2011), kil (Tunali Akar et al., 2009a), sünger (Saeed et al., 2009), kozalak (Çabuk et al., 2007) gibi maddeler biyosorpsiyon uygulamalarında kullanılan immobilizasyon destek maddelerine örnek verilebilir.

4.6. Biyosorpsiyon Kinetiği

Biyosorpsiyonun kontrol mekanizması ve dinamiğini yorumlamak için biyosorpsiyonda hız belirleme basamağı oldukça önemlidir. Kinetik inceleme, biyosorpsiyon işleminin hızına etki eden biyosorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemli bir adımdır (Ho and McKay, 1999). Biyosorpsiyon, biyolojik kökenli materyallerle yapılan adsorpsiyon işlemi olduğundan, adsorpsiyon sürecine ait basamaklar biyosorpsiyon için de geçerli olmaktadır. Bir çözeltide bulunan maddenin biyosorbent tarafından adsorplanması 4 temel basamakta gerçekleşir:

1. Çözeltideki madde, adsorbanı kaplayan bir film tabakası sınırına difüze olur. Bu basamak adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareketlilik olduğu için genellikle ihmal edilir.

2. Film tabakasına gelen madde buradaki durgun kısımdan geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru ilerler.

3. Adsorbanın gözeneklerinde hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler.

4. Son olarak adsorbanın gözenek yüzeyine tutunması gerçekleşir.

Eğer adsorbanın bulunduğu faz hareketsiz ise, birinci basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını tayin eden basamak olabilmektedir. Bu nedenle, eğer akışkan hareket ettirilirse, yüzey tabakasının kalınlığı azalacağından adsorpsiyon hızı artacaktır. Son basamak ölçülemeyecek kadar hızlı gerçekleştiğinden ve ilk basamak da iyi bir karıştırma olduğu düşünülerek adsorpsiyon hızına olumsuz bir etki yapmayacağından ikinci ve üçüncü basamak hız belirleyicidir (Sawyer and McCarty, 1978; Chu and Chen, 2002; Basibuyuk and Forster, 2003; Keskinan et al., 2003).

Biyosorpsiyon hızını belirlemede birçok kinetik modeli kullanılmakla birlikte genellikle biyosorpsiyon hızını belirlemek için Lagergren yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden kinetik modeller ve tanecik içi difüzyon modellerinden yararlanılmaktadır.

4.6.1. Lagergren yalancı birinci dereceden kinetik modeli

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

Lagergren yalancı birinci dereceden kinetik modeli aşağıdaki eşitlikle ifade edilmektedir:

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

Burada;

t : Zaman (dk),

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

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

q_t : Herhangi bir zamandaki biyosorbe olan madde miktarını ($mg\ g^{-1}$) göstermektedir

(Lagergren, 1898).

4.6.2. Yalancı ikinci dereceden kinetik modeli

Lagergren yalancı birinci dereceden kinetik modeli biyosorpsiyon mekanizmasını açıklamada yetersiz kaldığında yalancı ikinci dereceden kinetik modelinden yararlanılmaktadır. Bu kinetik modeline göre biyosorpsiyonun hız belirleyici basamağında, biyosorbent ile biyosorbat arasında kimyasal bir etkileşim söz konusudur.

Yalancı ikinci derece kinetik modeli aşağıdaki eşitlikle ifade edilmektedir:

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

Burada;

t : Zaman (dk),

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

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

q_t : Herhangi bir zamandaki biyosorbe olan madde miktarıdır ($mg\ g^{-1}$) (Ho and Mc Kay 1998).

4.6.3. Tanecik içi difüzyon modeli

Sınır tabakası difüzyonu biyosorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında, tanecik içi difüzyon ise biyosorpsiyon işleminin geri kalan daha uzun bir süresinde meydana

geldiği için, biyosorpsiyon hızını tam olarak etkileyen basamağın tanecik içi difüzyon olduğu kabul edilir (Basıbuyuk and Forster, 2003).

Tanecik içi difüzyon modeli;

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

Şeklinde ifade edilmektedir. Burada;

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

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

4.7. Biyosorpsiyon İzotermi

Adsorplayıcı ve adsorplanan yanında sıcaklıkta sabit tutulduğunda çözeltilerdeki adsorpsiyon yalnızca derişime bağlıdır. Bu durumda bir maddenin sabit sıcaklıkta yüzeye bağlanan miktarının, o maddenin çözeltilerdeki derişimiyle bağıntısını gösteren denkleme adsorpsiyon izotermi denir (Sarıkaya, 2007).

Adsorpsiyon izotermi biyosorpsiyon sürecinin değerlendirilmesinde; biyosorbent ile biyosorbat arasındaki ilişkiyi açıklamada ve biyosorpsiyon mekanizmasını belirlemede önemli bir yol oynamaktadır (Maurya et al., 2006). Biyosorpsiyon çalışmalarında pek çok izoterm modelinin yanı sıra yaygın olarak Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modelleri kullanılmaktadır.

4.7.1. Langmuir izoterm modeli

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

Langmuir izoterminde biyosorpsiyon, çözeltideki başlangıç derişimi ile doğrusal bir artış gösterir. Yüzey, maksimum doyma noktasında, tek tabaka ile kaplanmakta ve yüzeye biyosorbe olan madde miktarı sabit kalmaktadır. Biyosorpsiyon hızı; biyosorbentin derişimi ve yüzeydeki boş biyosorpsiyon alanlarıyla; desorpsiyon hızı ise yüzeydeki biyosorplanmış molekül sayısı ile doğru orantılıdır. Langmuir izoterm eşitliğinin doğrusal formu aşağıda verilmektedir (Langmuir, 1918);

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

Burada;

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

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

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

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

Langmuir izoterm modelinde biyosorpsiyonun istemli olup olmadığını belirlemek için ayırma faktörü veya denge parametresi olarak tanımlanan ve aşağıdaki eşitlikte verilen R_L değeri hesaplanmaktadır (Hall, et al., 1966).

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

Burada;

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

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

Buradan hesaplanan R_L değerinin büyüklüğüne göre biyosorpsiyon değerlendirilir; R_L değerinin 1'den büyük olması istemli olmayan biyosorpsiyon, 1'e eşit olması doğrusal, 0 ile 1 arasında olması istemli ve 0'a eşit olması da tersinmez biyosorpsiyonu ifade etmektedir (Weber and Chakravorty, 1974).

4.7.2. Freundlich izoterm modeli

Freundlich izotermi, bir biyosorbat yüzeyinde bulunan biyosorpsiyon bölgelerinin heterojen yapıda olduğunu öngörür ve aşağıdaki eşitlik verilir (Freundlich, 1906);

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

Burada;

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

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

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

4.7.3. Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modeli

Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modelinde biyosorpsiyonun homojen bir yüzeyde veya sabit adsorpsiyon potansiyeliyle gerçekleştiği düşünülmez. D-R izoterm modeli biyosorpsiyonun fiziksel veya kimyasal olduğu hakkında bilgi verir. Bu modele ait eşitlik aşağıda verilmektedir (Dubinin and Radushkevich, 1947):

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

Burada;

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

q_e : Denge de biyosorplanan madde miktarı (mol g⁻¹),

q_m : Teorik doygunluk kapasitesi (mol g⁻¹),

ε : Polanyi potansiyelidir (mol kJ⁻¹).

Polanyi potansiyelini tanımlayan eşitlik ise aşağıda verilmektedir:

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

Bu formülde;

R: İdeal gaz sabiti (J mol⁻¹ K⁻¹),

T: Mutlak sıcaklıktır (K).

β , biyosorbatın molekülü başına gerçekleşen biyosorpsiyonun ortalama serbest enerjisi E (kJ/mol) hakkında fikir vermektedir. Bunlar arasındaki ilişki aşağıdaki eşitlikle ifade edilmektedir (Hasany and Chaudhary, 1996):

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

Bu parametre biyosorpsiyonda kimyasal-iyon değişimi veya fiziksel mekanizmalardan hangisinin etkili olduğu hakkında bilgi verir. E değerinin büyüklüğü 8-16 kJ mol⁻¹ arasında ise kimyasal iyon değişimi, 8-16 kJ mol⁻¹'den daha küçük ise fiziksel mekanizma söz konusudur (Helfferich, 1962; Onyango et al., 2004).

4.8. Biyosorpsiyon Termodinamiği

Gibbs serbest enerjisi değişimi, entalpi değişimi ve entropi değişimi gibi termodinamik parametrelerin hesaplanmasında aşağıdaki eşitliklerinden yararlanılmaktadır:

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

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

K_L : Langmuir izoterminden hesaplanan denge sabiti,

ΔG° : Serbest enerji değişimi,

ΔH° : Entalpi değişimi,

ΔS° : Entropi değişimidir.

ΔG° , ΔH° ve ΔS° parametrelerinin aldığı değerler biyosorpsiyonun termodinamik doğası hakkında bilgi vermektedir. Örneğin; Entalpi değişiminin negatif değerleri biyosorpsiyonun ekzotermik olduğunu yine Gibbs serbest enerjisi değişiminin negatif değerleri biyosorpsiyonun kendiliğinden geręekleřtięini, entropi değişiminin pozitif değerde olması ise katı/çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışını ifade etmektedir (Sarıkaya, 2007).

BÖLÜM 5

MATERYAL VE METOD

5.1. Biyosorbent Sisteminin Hazırlanması

Çalışmada kullanılan *N. sitophila* (ATCC 36935) fungal kültürü Potato Dekstroz Agar (PDA) yatık besiyerinde +4 C°'de muhafaza edilmiştir. Sıvı besiyerine aşılama PDA yatık besiyerinde 26°C'de 7 gün inkübe edilen kültür kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Mısır püskülü ise mısırın (*Zea mays*) yaprak koltuğunda bulunan dişi çiçek kısmından toplanmış ve birkaç kez deiyonize su ile yıkanmıştır. Püsküller etüvde 60°C'de bir gece kurutulmuştur.

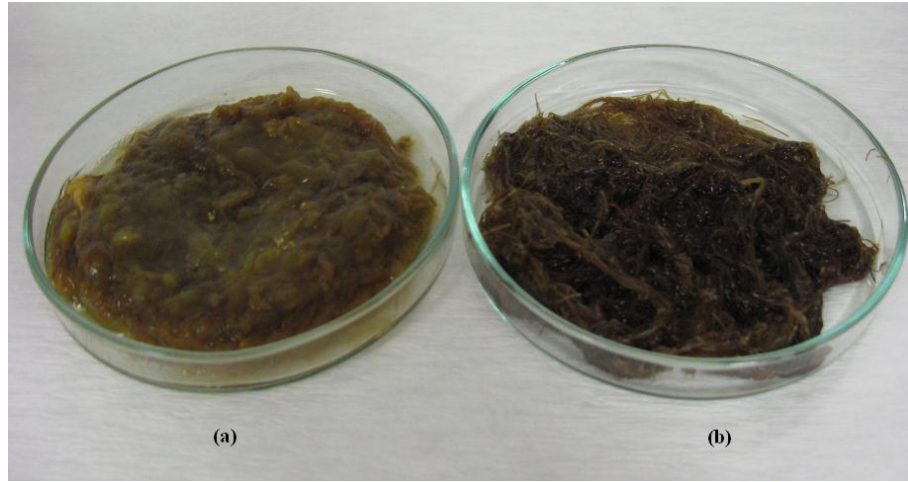
N. sitophila fungal kültürünün sıvı besiyeri ise Çizelge 5.1'de belirtilen besiyeri bileşenlerin gerekli miktarlarda tartılmasıyla hazırlanmıştır. Hazırlanan sıvı besiyerinin pH değeri 0,1 mol L⁻¹ HCl kullanılarak 5,5'e ayarlanmıştır. 250 mL'lik erlenlerin her birine 1 g mısır püskülü ile birlikte hazırlanan sıvı besiyerinden 100'er mL konulmuş, baget yardımıyla püsküllerin sıvı besiyeri içerisine dağılması sağlanmıştır. Erlenlerin ağızlarını pamukla kapatılıp, alüminyum folyo ile kaplanmıştır. Besiyeri otoklavda (Hirayama HV-50L) 121°C'de 20 dk sterilize edilmiştir.

Çizelge 5.1. *N. sitophila* fungal kültürünün sıvı besi ortamında büyümesi için gerekli besiyeri bileşenleri (Shojaosadati et al., 1999)

Besiyeri bileşenleri	Miktar
Glikoz	10 g
Maya özütü	2 g
(NH ₄) ₂ SO ₄	0,47 g
Üre	0,86 g
KH ₂ PO ₄	0,714 g
MgSO ₄ .H ₂ O	0,2 g
CaCl ₂	0,2 g
FeCl ₃	3,2 mg
ZnSO ₄ .7H ₂ O	4,4 mg
CuSO ₄ .5H ₂ O	0,78 mg
MnCl ₂ .4H ₂ O	0,144 mg
Distile su	1 L

PDA yatık besiyerlerinde hazırlanan *N. sitophila* aşısı kültürüne 10 mL steril saf su eklenerek öze yardımıyla misellerin suya geçmesi sağlanmıştır. Bu spor süspansiyonu steril sıvı besiyerini içeren erlene eşit miktarlarda (1 mL) aseptik koşullarda aktarılmıştır. Ekimi yapılan kültürler çalkalamalı etüvde 26°C'de 7 gün inkübasyona bırakılmıştır.

İnkübasyon sonunda oluşan biyokütleler vakumda süzülerek sıvı besi ortamından uzaklaştırılmıştır. Biyokütleler deiyonize su ile yıkandıktan sonra petrolere yayılmıştır (Şekil 5.1). Etüvde 60°C'de kurutulan biyokütleler laboratuvar değirmeninde (IKA A11) öğütüldükten sonra 150 µm boyutundaki elekten geçirilmiş ve kullanılmak üzere kapalı cam şişede saklanmıştır.



Şekil 5.1. (a) *N. sitophila*-mısır püskülü sisteminin görüntüsü, (b) Mısır püskülü

5.2. Reaktif ve Çözeltiler

Çalışmada kullanılan RM49 boyarmaddesinin 1 g L^{-1} stok çözeltisi hazırlanmış olup, diğer derişimlerin hazırlanmasında bu stok çözeltisinden yararlanılmıştır. Çözeltilerin pH'larının istenilen değerlere ayarlanmasında $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ HCl ve $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ NaOH çözeltileri kullanılmıştır.

5.3. Kesikli Sistemde Biyosorpsiyon Çalışmaları

Kesikli sistemde biyosorpsiyon çalışmaları 100 mL ' lik beherler içerisine 25 mL RM49 çözeltisi konularak çoklu manyetik karıştırıcı üzerinde $200 \text{ devir dk}^{-1}$ karıştırma hızında çalışılmıştır. Biyosorbent sistemi ile RM49 boyarmaddesinin biyosorpsiyonu; başlangıç pH'sı, biyokütle miktarı, karıştırma süresi, başlangıç boyarmadde derişimi ve sıcaklık parametrelerinin bir fonksiyonu olarak incelenmiş ve en uygun kesikli ve sürekli sistem biyosorpsiyon koşulları belirlenmiştir. Biyosorpsiyonda pH etkisi pH

1,0–10,0 aralığında incelenmiş olup 0,025 g biyosorbent sistemi ile 100 mg L⁻¹ derişimindeki RM49 çözeltisi 20°C’de 60 dk karıştırılmıştır. Biyosorpsiyona biyosorbent miktarı etkisi en uygun pH kullanılarak 0,4–4,0 g L⁻¹ biyokütle miktar aralığında, 100 mg L⁻¹ derişimindeki RM49 çözeltisi oda sıcaklığı20°C’de ve 60 dk karıştırılarak incelenmiştir. Farklı sıcaklıklardaki (10, 20 ve 40°C) denge süresi ise 200 mg L⁻¹ derişiminde, 5–75 dk arasında değişen sürelerde incelenmiştir. Bu incelemelerde en uygun pH, biyosorbent miktarı ve süre parametreleri kullanılmıştır. Başlangıç boyarmadde derişiminin etkisi yine belirlenen en uygun koşullarda başlangıç boyarmadde derişimi 25–500 mg L⁻¹ aralığında değiştirilerek incelenmiştir. İyonik şiddetin etkisi; en uygun pH, biyosorbent miktarı, denge süresi (pH: 2,0; 2,0g L⁻¹; 60 dk) ve farklı miktarlarda KCl tuzu içeren 200 mg L⁻¹ derişimindeki boyarmadde çözeltilerinde incelenmiştir. Biyosorpsiyon süreci sonrasında biyosorbent çözeltiden 4500 devir dk⁻¹ santrifüj hızında 5 dk santrifüjlenerek ayrıldıktan sonra çözeltideki boyarmadde derişimleri UV spektrofotometresi (Shimadzu UV–2550) kullanılarak boyarmadde için maksimum dalga boyu olan 586 nm’de tayin edilmiştir.

5.4. Sürekli Sistemde Biyosorpsiyon Çalışmaları

Sürekli akış sisteminde biyosorpsiyon çalışmaları, 11 mm iç çaplı silindirik cam kolonlarda, 25°C’de ve akış yönü yukarı olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan biyosorbentler, kolonlar içerisine, cam yünleri arasında olacak şekilde sıkıştırılmış ve bu yatak kolonlarda, sürekli sistem parametrelerinin optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Sürekli sistem optimizasyon sırasında 25 mL, 100 mg L⁻¹ derişimindeki ve pH’ sı 2,0’ ye ayarlanmış RM49 çözeltileri kullanılmıştır.

Sürekli sistemde; akış hızı 0,5–6,0 mL dk⁻¹, biyosorbent miktarı 1,0–6,0 g L⁻¹ ve başlangıç boyarmadde derişimi 25–300 mg L⁻¹ aralığında incelenmiştir. Kolon sisteminde boya yüklenmiş biyosorbente geri alma çözeltisi (0,05 mol L⁻¹ NaOH) uygulanarak biyosorbentin rejenerasyon potansiyeli araştırılmış, biyosorpsiyon-desorpsiyon döngüsü 10 tur boyunca tekrarlanmıştır. Ayrıca 1,0 g biyosorbent ile

paketlenen kolondan yine optimum pH değerinde boya çözeltisi geçirilmiş ve kolon çıkışındaki boyarmadde derişimleri düzenli aralıklarla tayin edilerek biyosorbent sistemi için kırılma ve doyma noktaları incelenmiştir. Bu değerlere ulaşılması için geçen süre ve kolona verilen çözelti hacmi belirlenmiştir. Tüm bu çalışmalarda RM49 çözeltisi peristaltik pompa (Ismatec Ecoline) yardımıyla kolonlara pompalanmıştır. Pompa ve kolonlar arasında tygon tüp bağlantıları kullanılmıştır. Çalışmamızda kesikli ve sürekli sistemdeki tüm biyosorpsiyon verileri üç bağımsız deneyden elde edilen sonuçların aritmetik ortalaması olarak verilmiştir. İstatistiksel değerlendirmelerde SPSS 10.0 kullanılmıştır.

5.5. Biyosorpsiyonun Kinetik Modelleri ile Değerlendirilmesi

RM49 boyarmaddesinin kesikli sistemde farklı sıcaklıklardaki biyosorpsiyonu Lagergren'in yalancı birinci derece kinetik modeli, yalancı ikinci derece kinetik modeli ve tanecik içi difüzyon modeli ile değerlendirilmiştir.

5.6. Biyosorpsiyonun İzoterm Modelleri ile Değerlendirilmesi

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

5.7. Atıksu Ortamında Biyosorpsiyon Çalışmaları

Biyosorbent sisteminin RM49 boyarmaddesi için biyosorpsiyon performansı sentetik atıksu ve gerçek atıksu örneklerinde incelenmiştir. Sentetik atıksu örneği *N. sitophila* fungal kültürünün besiyeri bileşenlerinin 1/10 oranında azaltılmasıyla hazırlanmıştır. Gerçek atıksu ise yerel bir fabrikanın metal işleme ünitesinden temin edilmiş ve metal içeriği Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi kullanılarak Cd^{2+} : 1,85 mg L⁻¹, Ni^{2+} : 10,17 mg L⁻¹; Mn^{2+} : 8,93 mg L⁻¹; Cu^{2+} : 275,50 mg L⁻¹; Zn^{2+} : 131,53 mg

L^{-1} ; Pb^{2+} : 11,99 $mg L^{-1}$; toplam Fe: 341,25 $mg L^{-1}$; Na^{+} : 74,90 $mg L^{-1}$; K^{+} : 15,65 $mg L^{-1}$; Ca^{2+} : 224,80 $mg L^{-1}$ ve Mg^{2+} : 111,43 $mg L^{-1}$ olarak tayin edilmiştir. Atıksu koşullarında biyosorpsiyon çalışması sürekli sistemde belirlenen en uygun koşullar kullanılarak 25°C'de gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan atıksuların içeriğine derişimi 100 $mg L^{-1}$ olacak şekilde gerekli miktarlarda RM49 boyarmaddesinden eklenmiştir.

5.8. Zeta Potansiyeli, SEM-EDX ve FTIR Spektrum Analizleri

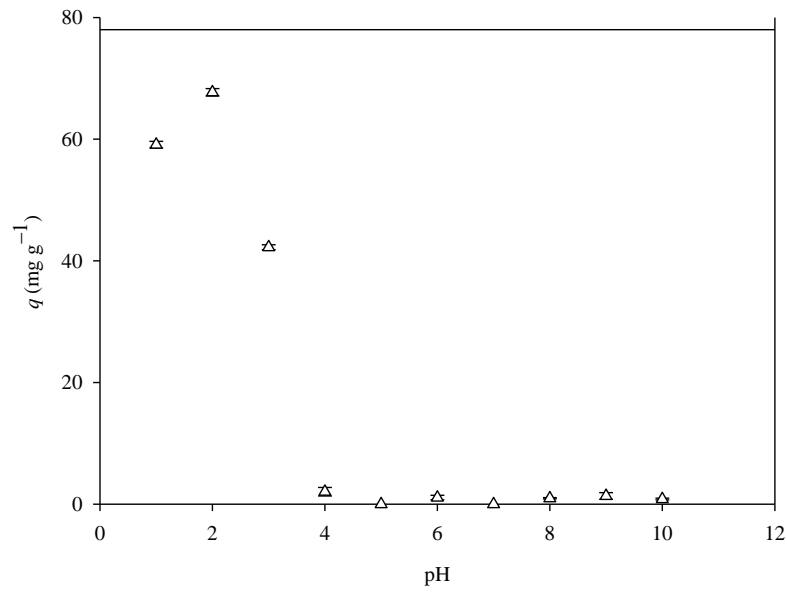
Hazırlanan biyosorbent sisteminin değişik pH değerlerindeki yüzey yükü zeta potansiyeli ölçümleriyle belirlenmiştir. Bu ölçümlerde Malvern Zetasizer cihazı kullanılmıştır. Biyosorbent yüzeyinde, biyosorpsiyon sürecinde etkili olabilecek fonksiyonel gruplar FTIR analizi ile belirlenmeye çalışılmıştır. Bu amaçla biyosorbent sistemin biyosorpsiyondan önceki ve sonraki FTIR spektrumları Perkin-Elmer Spectrum 100 spektrofotometresinde 400–4000 cm^{-1} bölgesinde alınmıştır. Biyosorbent sisteminin yüzey görüntüsü taramalı elektron mikroskobu (JEOL 560 LV SEM) ile kaydedilmiş (1500x), yine biyosorbent sisteminin biyosorpsiyon öncesi ve sonrasındaki EDX analizleri gerçekleştirilerek biyosorpsiyon sürecindeki değişiklikler incelenmeye çalışılmıştır.

BÖLÜM 6

DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

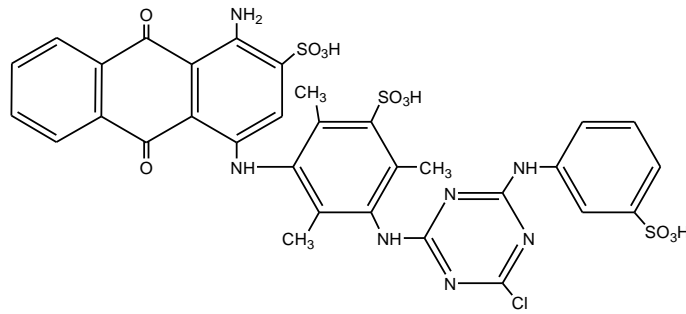
6.1. Biyosorpsiyona Çözeltinin Başlangıç pH'sının Etkisi

Biyosorpsiyon ortamının başlangıç pH değeri biyosorpsiyonu etkileyen önemli parametrelerdendir. Biyosorbent sisteminin çözeltideki farklı başlangıç pH değerlerindeki biyosorpsiyon performansı Şekil 6.1.'de görülmektedir.



Şekil 6.1. Biyosorbent sistemi üzerine RM49 biyosorpsiyonuna başlangıç pH'sının etkisi (C_0 :100 mg L⁻¹; m:1g L⁻¹ ; V:25 mL; t: 60 dk; T: 20°C)

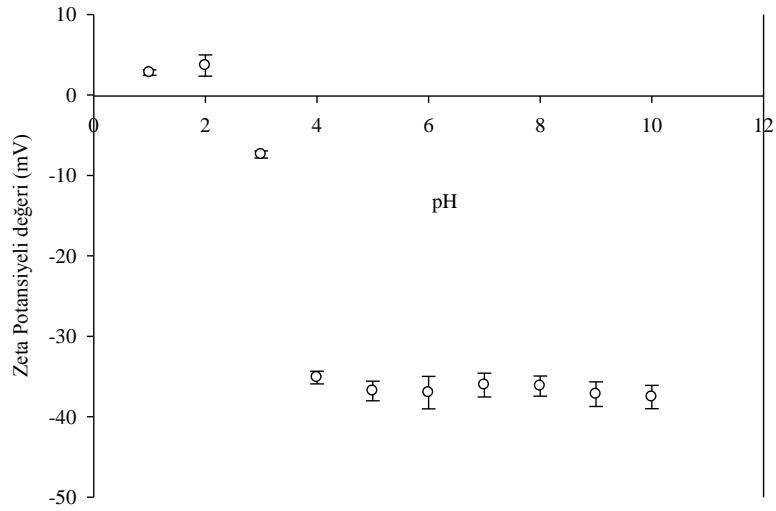
Buna göre biyosorbent sistemi, pH 1,0 ve 2,0'de yüksek biyosorpsiyon kapasitelerine sahip iken çözeltinin başlangıç pH değerinin 2,0'den 4,0'e artmasıyla birlikte biyosorpsiyon kapasitesinde azalma gözlemlenmiştir. pH 4,0'ün üzerindeki değerlerde ise biyosorpsiyon kapasitesi önemli derecede düşmekte ve hemen hemen sıfıra yakın değerlerde sabitlenmektedir ($p > 0,05$). Reaktif boyarmaddelerin, yapılarında bulunan sülfonat gruplarından dolayı, sulu çözeltilerde renkli anyonik formda iyonlaştıkları bilinmektedir (Aksu et al., 2009). RM49 boyarmaddesinin yapısında da üç tane sülfonat grubu bulunmaktadır (Şekil 6.2).



Şekil 6.2. RM49 boyarmaddesinin kimyasal yapısı

Azalan pH ile birlikte biyosorbent sisteminin biyosorpsiyon kapasitesinde gözlenen artış, biyosorbent sisteminin protonlanmış bağlanma bölgeleri ile anyonik karakterli boya molekülleri arasında elektrostatik etkileşim ile açıklanabilir. pH değeri arttıkça biyokütle yüzeyinde deprotonizasyona bağlı olarak negatif yük yoğunluğu da artmaktadır. Böylece negatif yüklü boyarmadde molekülleri ile negatif yük yoğunluğu artan biyosorbent yüzeyi arasında bu kez itme kuvvetleri söz konusu olmaktadır. Bu durum biyosorbent sisteminin biyosorpsiyon kapasitesinde azalmaya neden olmaktadır.

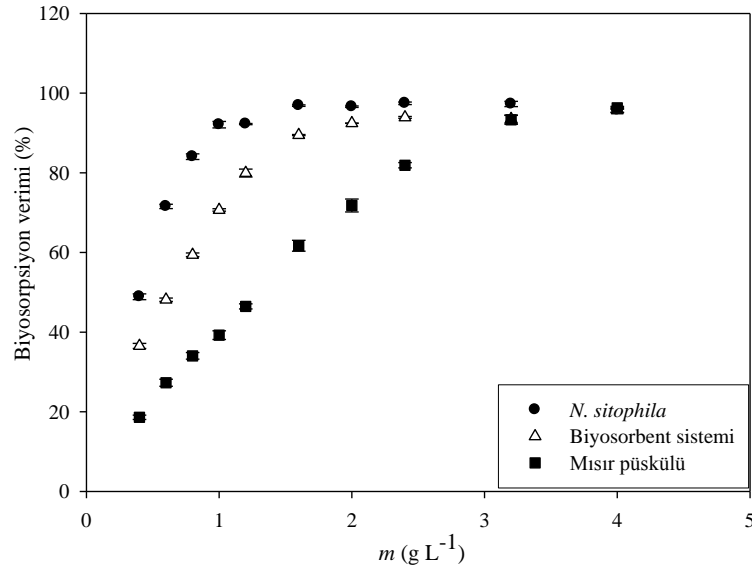
Şekil 6.3.'de biyosorbent sisteminin farklı pH değerlerinde zeta potansiyel değerleri görülmektedir. Elde edilen bu yüzey yükü sonuçlarına göre biyosorbentin izoelektronik noktası pH 2,5 civarında ve en yüksek zeta potansiyeli değerleri de pH 2,0'de gözlenmektedir. Bu gözlem biyosorpsiyon için belirlenen optimum pH değerini doğrulamaktadır.



Şekil 6.3. Biyosorbent sisteminin farklı pH değerlerindeki zeta potansiyeli değerleri

6.2. Biyosorpsiyona Biyosorbent Miktarının Etkisi

Serbest *N. sitophila* hücreleri, biyosorbent sistemi ve immobilizasyon destek maddesi olarak kullanılan mısır püskülünün RM49 biyosorpsiyon verimlerinin biyokütle miktarı ile değişimleri Şekil 6.4.'te sunulmuştur.



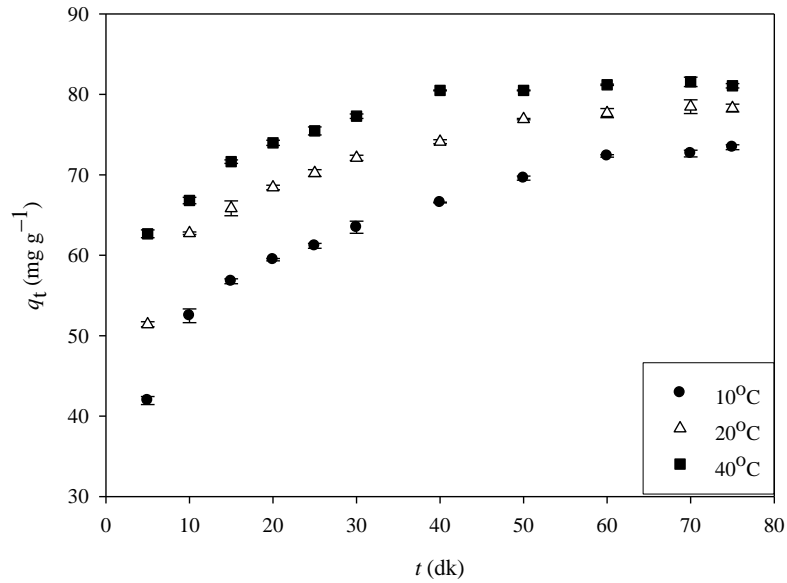
Şekil 6.4. Serbest *N. sitophila* hücreleri, biyosorbent sistemi ve mısır püskülü ile RM49 biyosorpsiyonu üzerine biyosorbent miktarının etkisi (C_0 :100 mg L⁻¹ pH:2,0; V:25 mL; t: 60 dk; T: 20°C)

Şekil 6.4’ te görüldüğü gibi her üç biyosorbentinde biyosorpsiyon verimi, artan biyosorbent miktarı ile artış göstermiş ve belirli noktalardan sonra biyosorpsiyon veriminde değişiklik gözlemlenmemiş ve değerler sabitlenmiştir ($p > 0,05$). Bu durum, biyosorbent miktarının artmasına bağlı olarak boyarmadde molekülünün bağlanabileceği yüzey alanının da artması ve belli bir miktardan sonra da biyokütlenin boyarmadde molekülleriyle doyumluğa ulaşması ile açıklanabilir. Başka bir deyişle, ortamdaki sabit derişimde bulunan boyarmadde ile biyosorbent sisteminin bağlanma bölgeleri arasında bir denge söz konusu olmaktadır. Her üç biyosorbenttin her birinin biyosorpsiyon verimleri %90’dan yüksek değerlere ulaşılmıştır. *N. sitophila* 1,6 g L⁻¹, biyosorbent sistemi 2,0 g L⁻¹ ve mısır püskülü 4,0 g L⁻¹ biyokütle miktarı değerlerinde en yüksek biyosorpsiyon verimine ulaşılmaktadır. Bu noktalardan sonraki biyokütle miktarlarındaki biyosorpsiyon verimlerinde önemli bir artış kaydedilmemiştir. Burada tek başına *N. sitophila*’nın biyosorbent sistemine göre daha az miktarla yüksek verime

ulaşılması avantaj gibi görünse de, $2,0 \text{ g L}^{-1}$ değerinde biyosorbent sisteminde bulunan *N. sitophila* hücreleri oranı düşük olduğu için daha az hücre kullanılarak yine yüksek verim elde edilmiştir. Böylece bundan sonraki çalışmalar için optimum biyosorbent miktarı $2,0 \text{ g L}^{-1}$ olarak belirlenmiştir.

6.3. Biyosorpsiyona Denge Süresi ve Sıcaklığın Etkisi

Şekil 6.5'te biyosorbent sistemi üzerine RM49 boyarmaddesi biyosorpsiyonunun farklı sıcaklıklarda ($10, 20, 40^\circ\text{C}$) zamanla değişimi görülmektedir.



Şekil 6.5. Biyosorbent sistemi üzerine RM49 biyosorpsiyonunun farklı sıcaklıklarda zamana karşı değişimi ($C_0:200 \text{ mg L}^{-1}$; pH:2,0; m:2g L^{-1} ; V:25 mL)

Şekil 6.5'te görüldüğü gibi biyosorbent sisteminin her üç sıcaklıkta da biyosorpsiyon kapasitesi zamanla doğrusal olarak artmış ve biyosorpsiyon 10°C'de 60 dk, 20°C'de 50 dk ve 40°C'de 40 dk'da dengeye gelmiştir. Bu sürelerden sonra biyosorpsiyon kapasitesinde bir değişiklik gözlemlenmemiştir ($p>0,05$). Sonraki çalışmalar için optimum süre olarak her üç sıcaklık için de yeterli süre olan 60 dk belirlenmiştir. Artan sıcaklıkla birlikte biyosorpsiyon kapasitesinde artış gözlemlenmesi biyosorpsiyon sürecinin endotermik olarak gerçekleştiğini göstermektedir.

6.4. Biyosorpsiyon Kinetiği

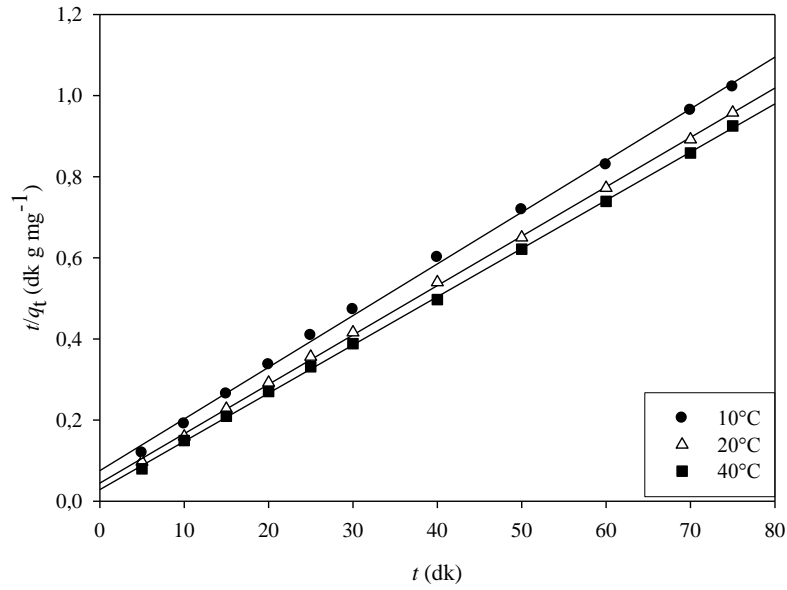
Biyosorpsiyonun kontrol mekanizması ve dinamiğini belirlemek için RM49 boyarmaddesinin farklı sıcaklıklardaki biyosorpsiyonu Lagergren yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden kinetik modeller ve tanecik içi difüzyon modeli ile değerlendirilmiştir.

Biyosorbent sistemi ile RM49 biyosorpsiyonunu için kinetik modellerine ait parametreler ve r^2 değerleri Çizelge 6.4'te verilmektedir.

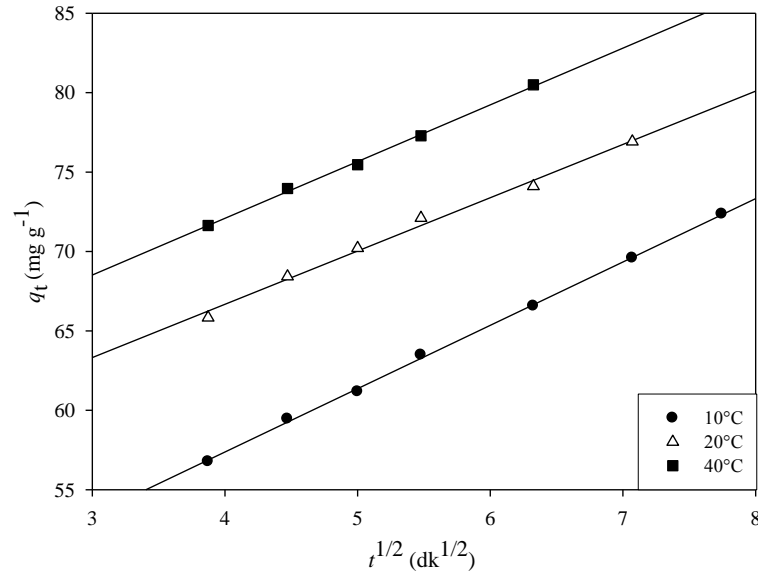
Çizelge 6.4. Biyosorbent sistemi ile RM49 boyarmaddesinin biyosorpsiyonuna ait kinetik parametreler

<i>T</i> (°C)	Lagergren Yalancı birinci dereceden kinetik modeli			Yalancı ikinci derece kinetik modeli			Tanecik içi difüzyon modeli		
	k_1 (dk ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	r_1^2	k_2 (g mg ⁻¹ dk ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	r_2^2	k_p (mg g ⁻¹ dk ^{-1/2})	C (mg g ⁻¹)	r_p^2
10	5,16x10 ⁻²	37,04	0,974	2,16x10 ⁻³	78,46	0,998	3,988	41,43	0,999
20	7,220x10 ⁻²	44,46	0,862	3,33x10 ⁻³	82,13	0,999	3,356	53,25	0,992
40	6,05x10 ⁻²	22,45	0,862	4,94x10 ⁻³	84,13	0,999	3,571	57,80	0,998

Çizelgede verilen r^2 değerleri incelendiğinde biyosorbent sistemi ile RM49 biyosorpsiyonunun, çalışılan tüm sıcaklıklarda daha çok yalancı ikinci derece kinetik modeline (Şekil 6.6) uyum gösterdiği görülmektedir. Bu modele ait biyosorpsiyon hız sabiti değerlerinin sıcaklığın artmasıyla birlikte $2,16 \times 10^{-3}$ 'ten $4,94 \times 10^{-3} \text{ g mg}^{-1} \text{ dk}^{-1}$ 'e yükselmesi biyosorpsiyon sürecinin yüksek sıcaklıkta daha hızlı gerçekleştiğini ve sürecin hız kontrollü olduğunu göstermektedir. Tanecik içi difüzyon modeli (Şekil 6.7) için elde edilen r^2 değerlerine göre biyosorpsiyon sürecinin 15 dk ile çalışılan sıcaklıkların denge süresi arasındaki süreçte bu modele uyum gösterdiği söylenebilir.



Şekil 6.6. Biyosorbent sistemi ile farklı sıcaklıklarda RM49 biyosorpsiyonu için yalancı ikinci dereceden kinetik grafiği



Şekil 6.7. Biyosorbent sistemi ile farklı sıcaklıklarda RM49 biyosorpsiyonu için tanecik içi difüzyon grafiği

6.5. Sürekli Sistemde Biyosorpsiyon

Kesikli sistem biyosorpsiyon çalışmalarıyla biyosorpsiyon performansı ve biyosorbent davranışı arasındaki temel ilişki belirlenebilmesine karşın sürekli sistem biyosorpsiyon çalışmaları endüstriyel ölçekli su arıtım uygulamaları adına fikir vermektedir. Dolgulu yatak kolonlarıyla yapılan sürekli sistem biyosorpsiyon çalışmaları basit uygulama, yüksek verim ve biyosorbentin tekrar kullanımına kolaylık sağlaması gibi avantajlar sağlamaktadır (Aksu et al., 2007; Vijayaraghavan and Yun, 2008). Bu yüzden biyosorbent sisteminin sürekli sistemdeki biyosorpsiyon özellikleri de incelenmiştir. Sürekli sistem biyosorpsiyon çalışmalarından elde edilen sonuçlar Çizelge 6.5'te sunulmuştur.

Çizelge 6.5. Sürekli sistemde biyosorbent sisteminin biyosorpsiyon verimi üzerine akış hızı ve biyosorbent miktarı etkisi (kolon iç çapı:11 mm; pH:2,0)

Akış Hızı (mL dk⁻¹)	0,5	1,0	2,0	4,0	6,0		
Biyosorpsiyon verimi (%)	65,09	55,16	23,26	23,40	21,24		
Biyosorbent miktarı (g L⁻¹)	1,0	2,0	2,4	3,2	4,0	4,8	6,0
Biyosorpsiyon verimi (%)	23,62	65,09	73,99	80,35	81,87	82,01	81,61

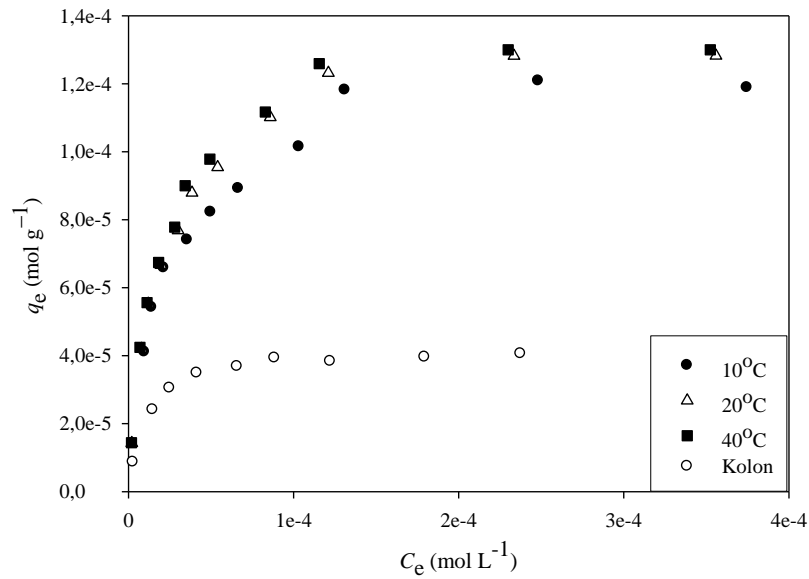
Biyosorbent sisteminin sürekli sistem biyosorpsiyon verimi değişik akış hızlarında (0,5–6,0 mL dk⁻¹) incelenmiş ve sonuçlar Çizelge 6.5’te verilmiştir. Akış hızı sonuçları incelendiğinde düşük akış hızında (0,5 mL dk⁻¹) yüksek biyosorpsiyon verimi elde edildiği, akış hızının 1,0 mL dk⁻¹ değerine çıkmasıyla biyosorpsiyon veriminin düştüğü gözlemlenmektedir (p<0,05). 1,0 mL dk⁻¹ değerinin üzerindeki akış hızlarında ise biyosorpsiyon verimi %20’nin hemen üzerindeki değerlerde hemen hemen sabitlenmektedir. Düşük akış hızında boyarmadde ile biyosorbent daha uzun süre etkileşimde kalmakta, akış hızı arttıkça biyokütle ve boyarmaddenin temas süresinin azalmasına bağlı olarak boyarmaddenin biyosorbent yüzeyinde tutulması azalmaktadır (Vieira et al., 2008). Sonuç olarak, RM49 boyarmaddesinin sürekli sistemdeki biyosorpsiyonu için en uygun akış hızı 0,5 mL dk⁻¹ olarak seçilmiş ve bundan sonraki kolon çalışmalarına bu akış hızında devam edilmiştir.

Ayrıca sürekli akış sisteminde biyosorbent sisteminin biyosorpsiyon verimi farklı yatak yüksekliklerinde değerlendirilmiştir. 1,0 ile 6,0 g L⁻¹ arasında değişen miktarlarda kolon dolgu maddesi olarak kullanılan biyosorbent sistemine ait biyosorpsiyon verimleri de Çizelge 6.5’te verilmiştir. Bu çizelgedeki biyosorbent miktarları incelendiğinde, biyosorbent miktarı 1,0 g L⁻¹’den 3,2 g L⁻¹’e artırıldığında biyosorpsiyon verimi artmıştır (p<0,05). Bu noktadan sonra biyosorbent miktarının artırılması, biyosorbentin bağlanma bölgelerinin ortamda sabit derişimde kullanılan

boyarmadde molekülleri ile doygunluğa ulaşması nedeniyle biyosorpsiyon veriminde önemli bir değişime sebep olmamıştır ($p>0,05$). Sürekli sistemde en uygun biyosorbent miktarı $3,2 \text{ g L}^{-1}$ olarak belirlenmiştir.

6.6. Biyosorpsiyon İzotermi

Kesikli sistem ve sürekli sistem biyosorpsiyon çalışmaları için genel biyosorpsiyon izotermi Şekil 6.8.'de gösterilmektedir. Freundlich, Langmuir ve Dubinin-Radushkevich modellerine ait izoterm parametreleri Çizelge 6.6.'da sunulmuştur.

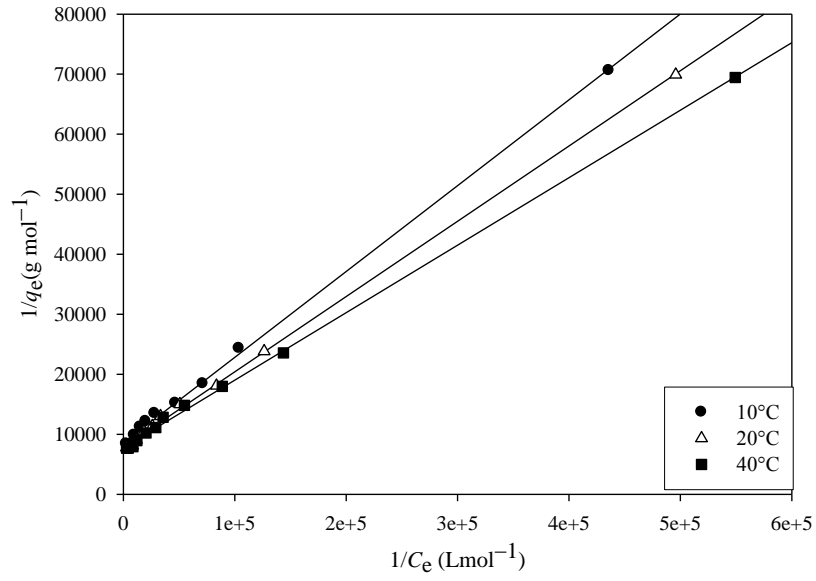


Şekil 6.8. Biyosorbent sistemi ile kesikli ve sürekli sistemde RM49 biyosorpsiyonu genel izoterm grafiği

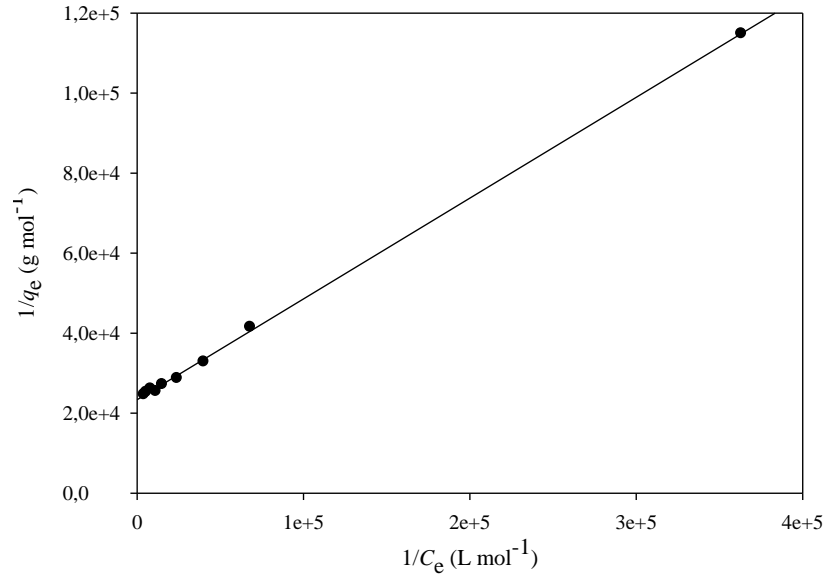
Çizelge 6.6. Biyosorbent sistemi ile kesikli ve sürekli sistemde RM49 biyosorpsiyonu için izoterm parametreleri

t (°C)	Langmuir izoterm modeli				Freundlich izoterm modeli			Dubinin-Radushkevich izoterm modeli (D-R)			
	q_{mak} (mol g ⁻¹)	K_L (L mol ⁻¹)	r_L^2	R_L	n	K_F (L g ⁻¹)	r_F^2	q_{mak} (mol g ⁻¹)	β (mol ² kJ ⁻²)	r_{D-R}^2	E (kJ mol ⁻¹)
10	1,17x10 ⁻⁴	5,97x10 ⁴	0,998	2,66x10 ⁻²	2,527	3,73x10 ⁻³	0,888	5,24x10 ⁻⁴	1,88x10 ⁻³	0,925	16,32
20	1,27x10 ⁻⁴	6,27x10 ⁴	0,999	2,54x10 ⁻²	2,497	4,33x10 ⁻³	0,884	5,87x10 ⁻⁴	1,82x10 ⁻³	0,929	16,58
40	1,29x10 ⁻⁴	6,91x10 ⁴	0,999	2,31x10 ⁻²	2,541	4,21x10 ⁻³	0,878	5,86x10 ⁻⁴	1,68x10 ⁻³	0,914	17,23
25 (kolon)	4,28x10 ⁻⁵	9,26x10 ⁴	0,999	1,73x10 ⁻²	3,088	7,54x10 ⁻⁴	0,844	1,47x10 ⁻⁴	1,60x10 ⁻³	0,890	17,66

Çizelgedeki r^2 değerleri dikkate alındığında; biyosorpsiyon denge verilerinin hem kesikli sistemde (Şekil 6.9) hem de sürekli akış sisteminde (Şekil 6.10) Langmuir izoterm modeline uygun olduğu görülmektedir. Bu sonuçlardan biyosorbent sistemi yüzeyinde biyosorpsiyonun homojen ve tek tabakalı gerçekleştiği anlaşılmaktadır.



Şekil 6.9. Biyosorbent sistemi ile kesikli sistemde RM49 biyosorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği



Şekil 6.10. Biyosorbent sistemi ile sürekli akış sisteminde RM49 biyosorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği

Kesikli ve sürekli sistemde Langmuir izotermi için hesaplanan R_L değerlerinin $1,73 \times 10^{-2}$ ile $2,66 \times 10^{-2}$ aralığında oluşu biyosorbent sistemi RM49 biyosorpsiyonunun tüm sıcaklıklarda istemli olarak gerçekleştiğini göstermektedir. RM49 boyarmaddesi gideriminde biyosorbent sisteminin maksimum biyosorpsiyon kapasiteleri kesikli sistemde 10°C 'de $1,17 \times 10^{-4}$ mol g⁻¹ (95,53 mg g⁻¹), 20°C 'de $1,27 \times 10^{-4}$ mol g⁻¹ (103,70 mg g⁻¹), 40°C 'de $1,29 \times 10^{-4}$ mol g⁻¹ (105,33 mg g⁻¹); sürekli sistemde ise $4,28 \times 10^{-5}$ mol g⁻¹ (34,95 mg g⁻¹) olarak hesaplanmıştır. Biyosorbent ile kesikli sistemde, 40°C 'de elde edilen maksimum biyosorpsiyon kapasitesi değerinin literatürdeki çeşitli biyosorbentlerin reaktif boyarmadde giderimine ait kapasite değerleriyle karşılaştırılabilir düzeyde olduğu belirlenmiştir (Çizelge 6.7).

Çizelge 6.7. Çeşitli biyosorbentlerle reaktif mavisi boyarmaddelerine yönelik yapılan çalışmalarda biyosorpsiyon kapasitesi değerleri

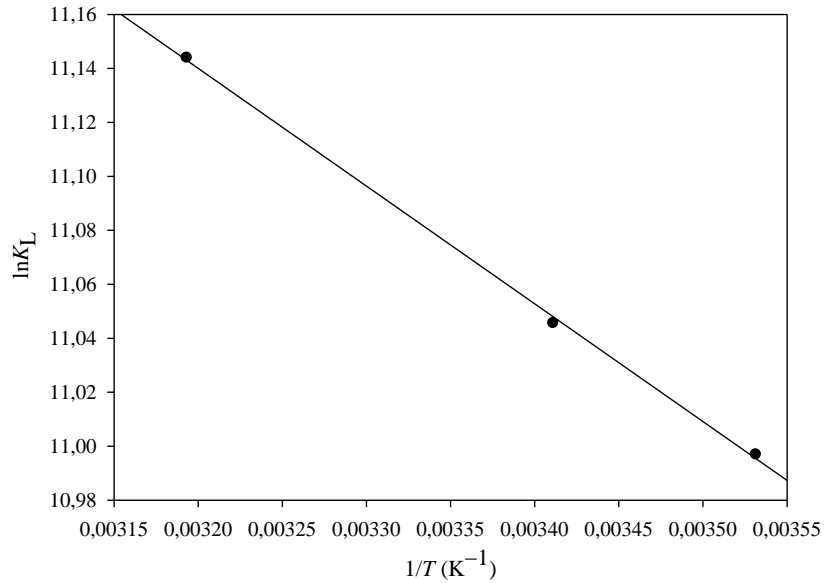
Biyosorbent materyali	Boyarmadde	Biyosorpsiyon kapasitesi(mg g ⁻¹)	Kaynak
İpek pamuğu kabuğu	Reaktif Mavisi MR	12,91	Thangamani et al., 2007
<i>Phanerochaete chrysosporium</i>	Reaktif Mavisi 19	85,21±2,98	Iqbal and Saeed, 2007
<i>P.chrysosporium</i> (immobilize edilmiş)	Reaktif Mavisi 19	101,06±2,52	Iqbal and Saeed, 2007
<i>Rhizopus arrhizus</i>	Reaktif Mavisi 19	90,00	O' Mahony et al., 2002
<i>Agaricus bisporus/Thuja orientalis</i> (biyokütle karışımı)	Reaktif Mavisi 49	153,26	Tunali Akar et al., 2009b
<i>Capsicum annum</i> tohumları	Reaktif Mavisi 49	96,35	Tunali Akar et al., 2011
<i>Bacillus subtilis</i>	Reaktif Mavisi 4	36,28	Binupirya et al., 2010
<i>B. subtilis</i> eksopolisakkarit	Reaktif Mavisi 4	42,93	Binupirya et al., 2010
<i>B. subtilis</i> (immobilize edilmiş)	Reaktif Mavisi 4	15,87	Binupirya et al., 2010
<i>B. subtilis</i> eksopolisakkarit (immobilize edilmiş)	Reaktif Mavisi 4	18,5	Binupirya et al., 2010
<i>Scenedesmus quadricauda</i> (canlı) (immobilize edilmiş)	Reaktif Mavisi 19	68,00	Ergene et al., 2009
<i>S. Quadricauda</i> (ölü) (immobilize edilmiş)	Reaktif Mavisi 19	95,20	Ergene et al., 2009
<i>N. sitophila</i> -mısır püskülü biyosorbent sistemi	Reaktif Mavisi 49	105,33	Bu çalışma

Yine Çizelge 6.6'da D-R izoterm modeline ait yüksek sayılabilecek r^2 değerleri dikkate alındığında bu modelden hesaplanan E (ortalama serbest enerji) değerleri, süreçte kimyasal biyosorpsiyonunda rol oynayabileceğini düşündürmektedir.

6.7. Biyosorpsiyon Termodinamiği

Çalışmamızda biyosorbent sistemi ile boyarmadde biyosorpsiyonuna ait termodinamik parametreler Gibbs serbest enerjisi değişimi (ΔG°), entalpi değişimi (ΔH°) ve entropi değişimi (ΔS°) analiz edilerek değerlendirilmiştir. Denge sabiti olarak K_L kullanılmıştır.

$\ln K_L$ 'ye karşı $1/T$ değerlerinin grafiğe geçirilmesi (Şekil 6.11) ile elde edilen doğrunun eğimi ve kesim noktasından yararlanılarak hesaplanan termodinamik veriler Çizelge 6.8'de verilmektedir.



Şekil 6.11. Biyosorbent sistemi ile RM49 biyosorpsiyonu için $\ln K_L$ 'ye karşı $1/T$ grafiği

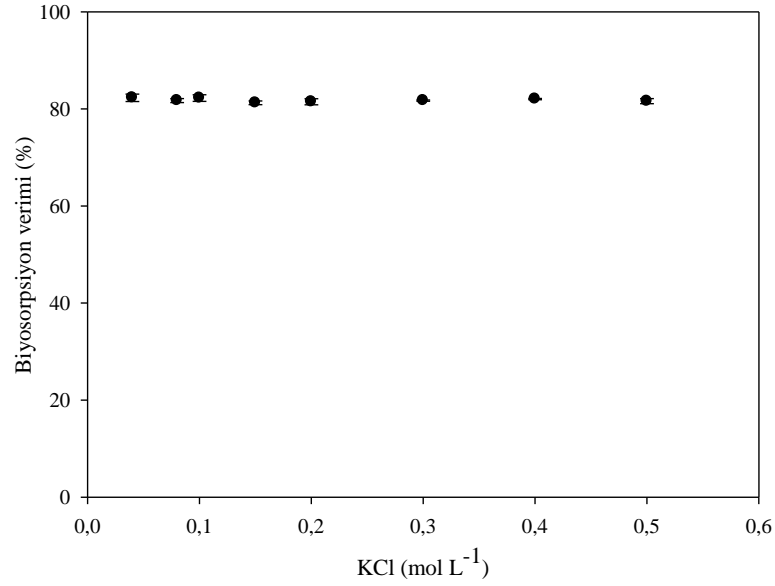
Çizelge 6.8. Biyosorbent sistemi ile RM49 biyosorpsiyonu için termodinamik parametreler

t (°C)	ΔG^o (kJ mol ⁻¹)	ΔH^o (kJ mol ⁻¹)	ΔS^o (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
10	-25,88	3,63	104,23
20	-26,93		
40	-29,01		

Çizelge 6.8’de ΔG^o negatif değerlere sahip olması biyosorpsiyonun çalışılan tüm sıcaklıklarda kendiliğinden gerçekleştiğini ve biyosorbent sisteminin RM49 boyarmaddesine karşı afinitesini doğrularken, ΔH^o değerinin pozitif olması biyosorpsiyonun endotermik doğaya sahip olduğunu ve artan sıcaklıkla birlikte biyosorbent sisteminin boyarmaddeye daha iyi bağlanma potansiyeli sergilediğini, pozitif entropi değeri ise biyosorpsiyon sürecinde katı/sıvı ara yüzeyinde düzensizliğin arttığını ve boyarmadde-biyosorbent arasındaki etkilişimi göstermektedir (Vijayaraghavan and Yun, 2008).

6.8. İyon Şiddeti Etkisi

Önerilen biyosorbent sistemi ile RM49 biyosorpsiyonunu gerçek atıksularda uygulanabilirliğini belirlemek amacıyla belirlenen optimum koşullarda iyonik şiddetinin biyosorpsiyon sürecine etkisi araştırılmıştır. Çalışmamızda kesikli sistemde biyosorpsiyon ortamındaki iyonik şiddeti ayarlamak için 0,04 mol L⁻¹ ile 0,5 mol L⁻¹ arasında değişen derişimlerde KCl çözeltileri kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 6.12’de verilmektedir.



Şekil 6.12. Biyosorbent sistemi ile RM49 boyarmaddesi biyosorpsiyonuna iyon şiddetinin etkisi (C_0 :200 mg L⁻¹; pH:2; m:2,0 g L⁻¹; V:25 mL; t: 60 dk; T: 20°C)

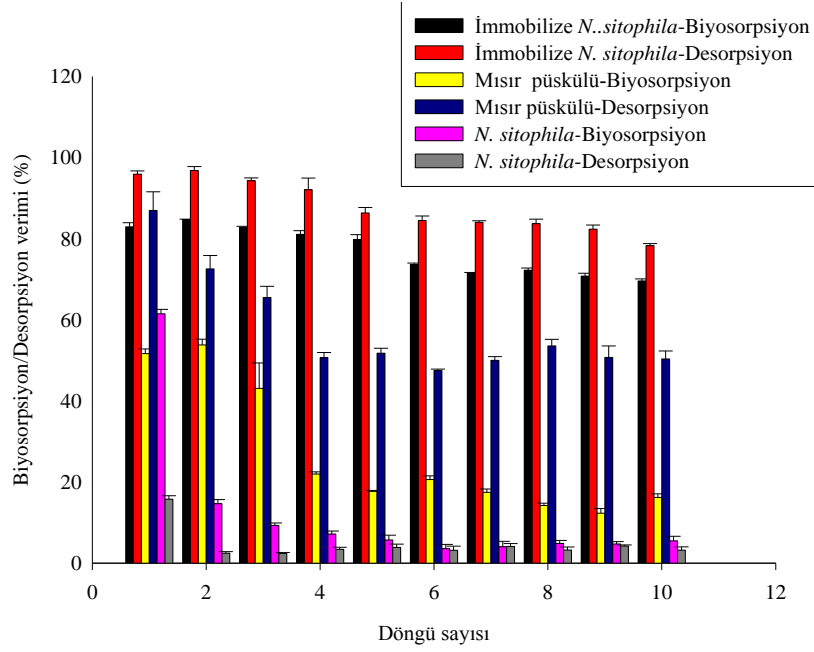
Şekil 6.12’de görüldüğü gibi KCl derişiminin 0,04 mol L⁻¹ değerinden 0,5 mol L⁻¹ değerine artması biyosorbent sisteminin biyosorpsiyon veriminde sadece % 0,69 gibi küçük bir düşüşe neden olmaktadır. Biyosorbent verimindeki bu düşüşün biyosorpsiyon mekanizması ile ilgili olabileceği düşünülmektedir. Negatif yüklü boyarmadde molekülleri ile Cl⁻ anyonu arasındaki biyosorbent yüzeyine bağlanmak için meydana gelebilecek yarışmadan dolayı, artan tuz derişimlerinde biyosorpsiyon verimi etkilenebilir, fakat biyosorbent sisteminin biyosorpsiyon veriminde gözlenen bu ihmal edilebilir düşüş, biyosorpsiyon ortamında bulunan Cl⁻ iyonları ile boyarmadde anyonlarının biyosorbent sisteminin bağlanma bölgeleri için kayda değer bir yarışma içerisinde olmamasına dayandırılabilir. Bu sonuca göre biyosorbent sistemi ile RM49 boyarmaddesi biyosorpsiyonunda iyon değişim mekanizmasının önemli ölçüde etkili olmadığı söylenebilir. Bir diğer yaklaşımla, sonuçlar çözeltide artan iyonik şiddetin biyosorbent sistem ile RM49 molekülleri arasındaki elektrostatik etkilişimi önemli ölçüde etkilemediğini göstermektedir (Won et al., 2006).

6.9. Atıksu Ortamında Biyosorpsiyon Uygulamaları

Biyosorbent sisteminin gerçek atıksudaki RM49 biyosorpsiyon verimi % 64,40; sentetik atıksudaki RM49 biyosorpsiyon verimi ise % 47,18 olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar önerilen biyosorbent sistem ile atıksulardaki RM49 boyarmaddesinin uzaklaştırılmasında uygulanabilir olduğunu göstermektedir. Atıksu ortamında biyosorbent sisteminin RM49 biyosorpsiyon verimindeki bu düşüş SO_4^{-2} , PO_4^{-2} ve Cl^- gibi anyonik bileşenlerin ve asidik ortamda az da olsa metal katyonlarının biyokütlenin bağlanma bölgelerine bağlanarak boyarmadde moleküllerinin bağlanabileceği bölgeleri azaltmaları ile açıklanabilir.

6.10. Desorpsiyon ve Tekrar Kullanılabilirlik

Biyosorbent sisteminin biyosorpsiyon işleminden sonra desorpsiyonu ve tekrar kullanılabilirliğini test etmek amacıyla geri alma çözeltisi olarak $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ derişiminde NaOH çözeltisi kullanılmış ve optimum kolon koşullarında (pH:2,0; $0,5 \text{ mL dk}^{-1}$ akış hızı; $3,2 \text{ g L}^{-1}$ biyosorbent miktarı ve 100 mg L^{-1} derişiminde boyarmadde) biyosorpsiyon-desorpsiyon süreci araştırılmıştır. Bir biyosorbentin desorpsiyon veriminin yüksek olması ve biyosorpsiyon işleminde tekrar tekrar kullanılabilmesi biyosorbent için önemli bir özelliktir. Böylece biyosorbentin maliyeti de düşmektedir. Bu amaçla gerçekleştirilen biyosorpsiyon-desorpsiyon döngüsüne ait veriler Şekil 6.13’de görülmektedir.

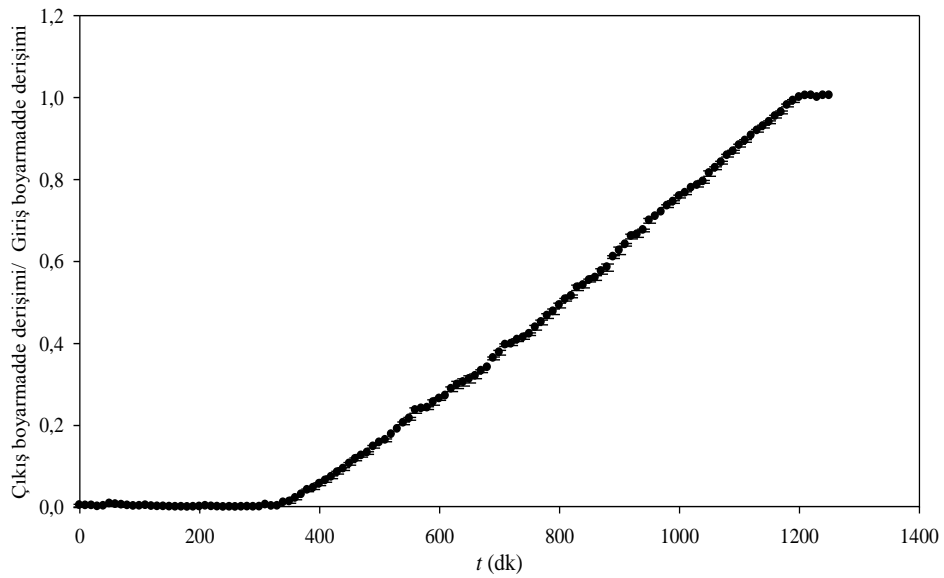


Şekil 6.13. Biyosorbent sistemi ile RM49 boyarmaddesinin biyosorpsiyon-desorpsiyon döngüsü grafiği

Şekil 6.13’de biyosorbent sisteminin 10 döngü sonunda biyosorpsiyon ve desorpsiyon performansının, serbest *N. sitophila* hücrelerinin ve mısır püskülünün performansına göre daha iyi olduğu görülmektedir. On biyosorpsiyon-desorpsiyon döngüsü sonunda biyosorbent sisteminin biyosorpsiyon performansında sadece % 13 civarında azalma olmaktadır. Bunun aksine bu süreç sonunda *N. sitophila* hücreleri ve mısır püskülünün biyosorpsiyon verimlerinde sırasıyla % 56 ve % 35 gibi daha ciddi azalmalar görülmektedir. Bu sonuçlar, önerilen biyosorbent sisteminin RM49 biyosorpsiyonunda tekrar kullanıma uygun ekonomik bir biyosorbent olabileceğini göstermektedir.

6.11. Kırılma Noktası Eğrisi

Önerilen biyosorbent sisteminin geniş ölçekte uygulamasını bir başka biçimde test etmek amacıyla hazırlanan sürekli sistem düzeneğinde daha büyük hacimli boyarmadde çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilen çalışmaya ait sonuçlar Şekil 6.14'te sunulmaktadır.



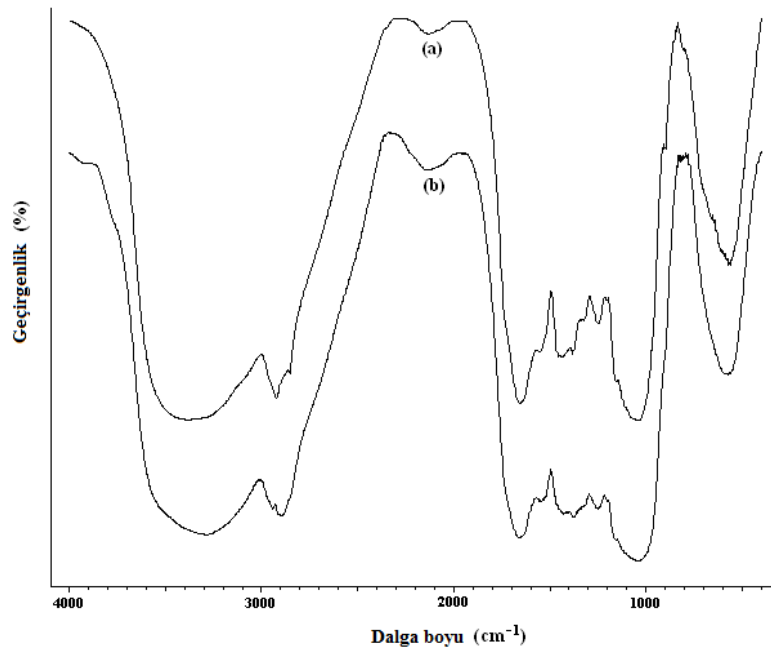
Şekil 6.14. Biyosorbent sistemi ile RM49 boyarmaddesi biyosorpsiyonuna ait kırılma eğrisi grafiği ($C_0: 100 \text{ mg L}^{-1}$; pH: 2,0; m: 1,0 g ; akış hızı: $0,5 \text{ mL dk}^{-1}$; T: 25°C)

Şekil 6.14 incelendiğinde başlangıçtan itibaren 330 dk'yı geçen süre boyunca sürekli akış sisteminde oldukça etkili bir biçimde RM49 boyarmaddesinin sulu ortamdan uzaklaştırıldığı görülmektedir. Sonraki süreçte, 340 dk civarında kırılma noktasının ortaya çıktığı, biyosorbent sistemin yaklaşık 1160 dk sonra tamamen boyarmadde molekülleri ile doygunluğa ulaştığı görülmektedir. Bu sonuçlar

biyosorbent sisteminin sürekli sistemde iyi bir biyosorpsiyon performansı sergilediğini ve daha ileri boyutlarda kolon uygulamalarında da sulu çözeltilerden RM49 gideriminde etkili olabileceğini düşündürmektedir.

6.12. FTIR Analizi

Biyosorbent sistemi ve boyarmadde yüklenmiş biyosorbent sistemine ait FTIR spektrumları Şekil 6.15’de gösterilmektedir.

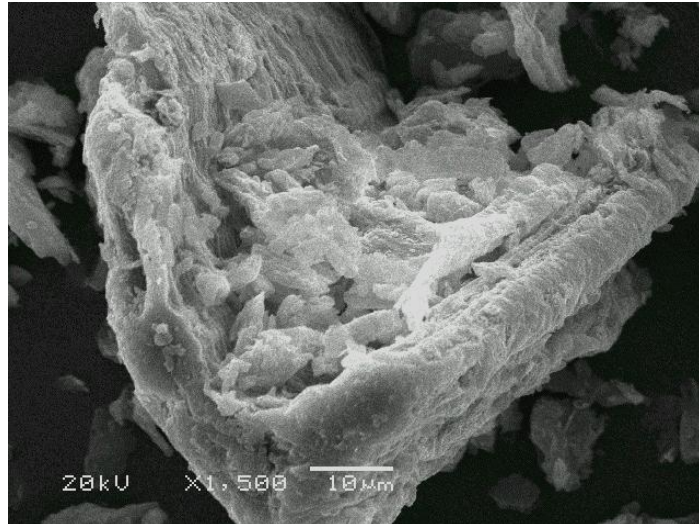


Şekil 6.15. (a) Biyosorbent sistemi ve(b) boyarmadde yüklenmiş biyosorbent sisteminin FTIR spektrumları

Şeki 6.15’de 3370 cm^{-1} ’de geniş absorpsiyon bandı $-\text{OH}$ ve $-\text{NH}$ gerilmelerini göstermektedir ve RM49 yüklenmiş biyoküttele ise bu band 3299 cm^{-1} bölgesine kaymıştır. Biyosorbent sistemi ve RM49 yüklenmiş biyosorbent sistemlerinde 2851 ve 2919 cm^{-1} ’de $-\text{CH}_3$ ve $-\text{CH}_2$ gruplarının simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri, 1379 ve 1430 cm^{-1} ’da ise bu grupların eğilme titreşimleri gözlemlenmiştir. Bu bandlar biyosorpsiyon sürecinden sonra genişlemiştir. 1657 , 1248 , 1153 ve 1038 cm^{-1} ’deki bandlar sırasıyla amidlerdeki karbonil gerilme, C–O gerilme, P=O gerilme ve P–OH gerilme titreşimlerini göstermektedir. RM49 yüklenmiş biyosorbent sisteminin spektrumunda bu piklerin şiddetinin azaldığı gözlemlenmiştir. Bu bulgular biyokütle yüzeyinde bahsedilen fonksiyonel grupların RM49 biyosorpsiyonunda etkili olabileceğini düşündürmektedir.

6.13. SEM-EDX Analizleri

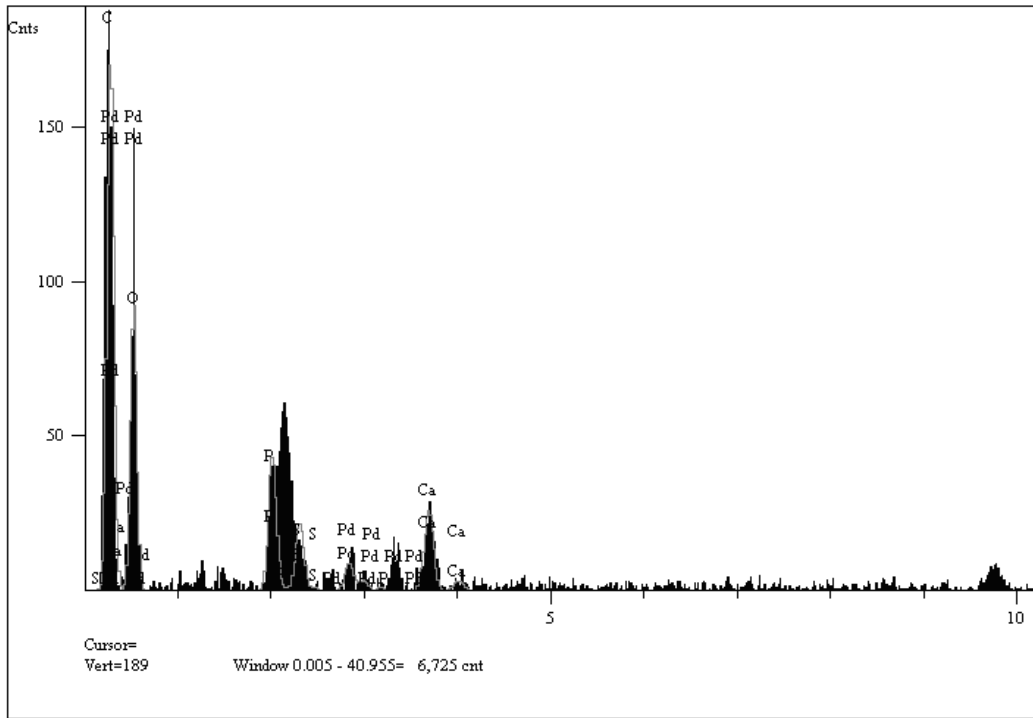
Biyosorbent sisteminin yüzey görüntüsü Şekil 6.16’da sunulmaktadır.



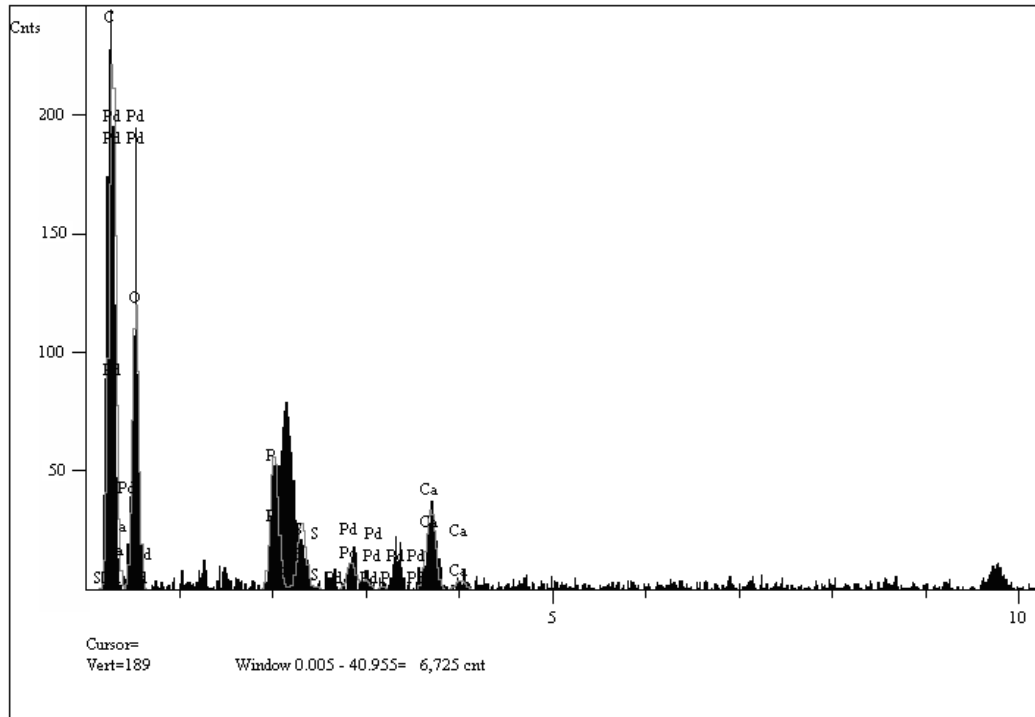
Şekil 6.16. Biyosorbent sisteminin yüzey görüntüsü

Şekil 6.16'da görüldüğü üzere biyosorbent sisteminin yüzeyi düzensiz, pürüzlü ve gözenekli bir yapıya sahiptir. Bu görüntü, boyarmadde moleküllerinin biyosorbent materyalinin farklı bölgelerine bağlanabilmesi adına önemli sayılabilecek yapısal uygunluğu ifade etmektedir.

Biyosorbent sisteminin biyosorpsiyondan önceki (Şekil 6.17) EDX spektrumları incelendiğinde C, O ve S pik şiddetleri sırasıyla 158,28, 79,51 ve 24,53 (c/s) değerlerinde iken, boyarmadde giderimi sürecinden sonra alınan EDX spektrumlarında aynı piklere ait bu değerlerde artış olduğu belirlenmiştir (C:218,59, O:101,69 ve S:39,95 c/s) (Şekil 6.18). Bu bulgular biyosorbent yüzeyinin boyarmadde molekülleri ile kaplandığının bir başka kanıtıdır.



Şekil 6.17. Biyosorbent sisteminin biyosorpsiyon öncesindeki EDX spektrumu



Şekil 6.18. RM49 yüklenmiş biyosorbent sisteminin EDX spektrumu

BÖLÜM 7

SONUÇ

Bu çalışmada, *N. sitophila* fungal kültürü doğal bir destek materyali olarak kullanılan *Zea mays* (mısır) püskülü üzerine immobilize edilmiş olup, oluşturulan bu biyosorbent sisteminin bir tekstil boyarmaddesi olan RM49'un sulu ortamdan uzaklaştırılmasına yönelik biyosorpsiyon koşulları araştırılmıştır. Hem kesikli hem de sürekli sistemde yüksek biyosorpsiyon verimlerine (%92,42 ve %80,35) ulaşılan biyosorbent sistemi ile biyosorpsiyon süreci daha ekonomik hale getirilmiştir. Ayrıca tekstil atıksularının alkali tuz içerdiği göz önüne alınırsa biyosorbent sisteminin yüksek derişimli tuz ortamında bile biyosorpsiyon özelliklerini koruması da sağladığı bir diğer avantajdır. Oluşturulan biyosorbent sisteminin sürekli akış sisteminde önemli bir tekrar kullanılabilirlik potansiyeli taşıdığı saptanmıştır. Atıksu ortamında da biyosorpsiyon performansı incelenen biyosorbent sisteminin biyosorpsiyon veriminin bir miktar düşmesine rağmen, sistemin gerçek atıksu koşullarında da RM49 biyosorpsiyonu için uygulanabilirliği kanıtlanmıştır. Endüstriyel ölçekli atıksu arıtımı düşünülerek kırılma noktası incelenen biyosorbent sisteminin uzun sürede yüksek biyosorpsiyon verimini koruduğu gözlemlenmiştir. Bu da geliştirilen biyosorbent sistemin endüstriyel ölçekte kullanım içinde olabileceğinin bir göstergesidir.

Sonuçlar, oluşturulan biyosorbent sisteminin iyi bir biyosorpsiyon performansı ile reaktif boyaların sulu ortamdan uzaklaştırılmasında ucuz, etkili ve alternatif bir biyosorbent olabileceğini düşündürmektedir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Akar, T., Demir, T.A., Kiran, İ., Ozcan, A., Ozcan, A.S. and Tunali, S., 2006, Biosorption potential of *Neurospora crassa* cells for decolorization of Acid Red 57 (AR 57) dye, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 81, 1100–1106.
- Akar, T., Ozcan, A.S., Tunali, S. and Ozcan, A., 2008, Biosorption of a textile dye (Acid Blue 40) by cone biomass of *Thuja orientalis*: Estimation of equilibrium, thermodynamic and kinetic parameters, *Bioresource Technology*, 3057–3065.
- Akar, T., Anilan, B., Gorgulu, A. and Tunali Akar, S., 2009a, Assessment of cationic dye biosorption characteristics of untreated and non-conventional biomass: *Pyracantha coccinea* berries, 2009a, *Journal of Hazardous Materials*, 168, 1302–1309.
- Akar, T., Tosun, I., Kaynak, Z., Ozkara, E., Yeni, O., Sahin, E.N. and Tunali Akar, S., 2009b, An attractive agro-industrial by-product in environmental cleanup: Dye biosorption potential of untreated olive pomace, *Journal of Hazardous Materials*, 166, 1217–1225.
- Akar, T., Tosun, İ., Kaynak, Z., Kavas, E., Incirkus, G. and Tunali Akar, S., 2009c, Assessment of the biosorption characteristics of a macrofungus for the decolorization of Acid Red 44 (AR44) dye, *Journal of Hazardous Materials*, 171,865–871.
- Aksu, Z., 2001, Equilibrium and kinetic modelling of cadmium(II) biosorption by *C. vulgaris* in a batch system: effect of temperature, *Separation and Purification Technology*, 21, 285–294.
- Aksu, Z., 2005, Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review, *Process Biochemistry*, 40, 997–1026.
- Aksu, Z. and Cagatay, S.S., 2006, Investigation of biosorption of Gemazol Turqies Blue-G Reactive dye by dried *Rhizopus arrhizus*, in batch and continuous systems, *Separation and Purification Technology*, 48, 24–35.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Aksu, Z. and Dönmez, G., 2003, A comparative study on the biosorption characteristics of some yeasts for Remazol Blue reactive dye, *Chemosphere*, 50, 1075–1083.
- Aksu, Z., Ertuğrul, S. Dönmez, G., 2009. Single and binary chromium (VI) and Remazol Black B biosorption properties of *Phormidium sp.*, *Journal of Hazardous Materials*, 168, 310–318.
- Aksu, Z., Şen Çağatay, Ş. and Gonen, F., 2007, Continuous fixed bed biosorption of Reactive dyes by dried *Rhizopus arrhizus*: determination of column capacity, *Journal of Hazardous Materials*, 143, 362–371.
- Aksu, Z. and Tezer, S., 2005, Biosorption of reactive dyes on the green alga *Chlorella vulgaris*, *Process Biochemistry*, 40, 1347–1361.
- Allen, J.S., McKay, G. and Khader, K.Y.H., 1989, Equilibrium adsorption isotherms for basic dyes on to lignite, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 45, 291–302.
- Alloway, B.J. and Ayres, D.C., 1993, *Chemical Principles of Environmental Pollution*, Blackie Academic Professional, 291p.
- Al-Qodah, Z., 2000, Adsorption of dyes using shale oil ash, *Water Research*, 34, 17, 4295–4303.
- Al-Asheh, S., Banat, F. and Al-Rousan, D., 2003, Beneficial reuse of chicken feather in removal of metals from wastewater, *Journal of Cleaner Production*, 11, 321–326.
- An, S.Y., Min, S.K., Cha, I.H., Choi, Y.L., Cho, Y.S. and Kim, C.H., 2002, Decolorization of triphenylmethane and azo dyes by *Citrobacter sp.*, *Biotechnology Letters*, 24, 1037–1040.
- Annadurai, G., Juang, R.S. Lee, D.J., 2002, Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials*, 92, 263–274.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Apiratikul, R. and Pavasant, P., 2008, Batch and column studies of biosorption of heavy metals by *Caulerpa lentillifera*, *Bioresource Technology*, 99, 2766–2777.
- Arami, M., Limaee, N.Y., Mahmoodi, N.M. and Tabrizi, N.S., 2005, Removal of dyes from colored textile wastewater by orange peel adsorbent: equilibrium and kinetic studies, *Journal of Colloid Interface Science*, 288, 371–376.
- Ardejani, F.D., Badi, K., Limaee, N.Y., Mahmoodi, N.M., Arami, M., Shafaei, S.Z. and Mirhabibi, A.R., 2007, Numerical modelling and laboratory studies on the removal of Direct Red 23 and Direct Red 80 dyes from textile effluents using orange peel, a low cost adsorbent, *Dyes&Pigments*, 73, 178–185.
- Arceivala, S.J., 2002, Çevre Kirliliği Kontrolünde Atıksu Arıtımı (Çev. A.H. Balman ve V. Valman), Tata McGraw, 473s.
- Arica, M.Y., Sharif, F.A., Alaeddinoglu, N.G., Hasirci, N. and Hasirci, V., 1993, Covalent immobilization of *Aspergillus niger* on phema membrane- application to continious flow reactors, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 58, 281–285.
- Azmi, W., Sami, R.K. and Banerjee, U.C., 1998, Biodegradation of triphenylmethane dyes, *Enzyme and Microbial Technology*, 22, 185–191.
- Banat, I.M., Nigam, P., Singh, D. and Marchant, R., 1996, Microbial decolorization of textile-dye-containing effluents: A review, *Bioresource Technology*, 58, 217–227.
- Banat, F., Al-Asheh, S. and Mohai, F., 2000, Batch zinc removal from aqueous solution using dried animal bones, *Separation and Purification Technology*, 21, 155–164.
- Banat, F., Al-Asheh, S., Al-Ahmad, R. and Bni-Khalid, F., 2007, Bench-scale and packed bed sorption of methylene blue using treated olive pomace and charcoal, *Bioresource Technology*, 98, 3017–3025.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Banergee, K., Cheremisinoff, P.N. and Cheng, L.S., 1997, Adsorption kinetics of o-xylene by fly ash, *Water Research*, 31, 249–261.
- Başer, İ. ve İnancı, Y., 1990, *Boyarmadde Kimyası*, Marmara Üniversitesi Basımevi, 216 s.
- Basibuyuk, M. and Forster, C. F., 2003., An examination of adsorption characteristics of a basic dye (Maxilon Red BL-N) on to live activated sludge system, *Process Biochemistry*, 38, 9, 1311-1316.
- Başbüyük, M., Yüceer, A. ve Yılmaz, T., 1998, *Tekstil Atıksularında Renk Giderilmesinde Kullanılan İleri Teknolojiler*, Kayseri I. Atıksu Sempozyumu, Kayseri, 82–86, 451 s.
- Bayramoglu, G. and Arica, M.Y., 2007, Biosorption of benzidine based textile dyes “Direct Blue 1 and Direct Blue 128” using native heat-treated biomass of *Trametes versicolor*, *Journal of Hazardous Materials*, 143, 135–143.
- Bayramoglu, G., Celik, G. and Arica, Y., 2006, Biosorption of Reactive Blue 4 dye by native and treated fungus *Phanerochaete chrysosporium*: batch and continius flow system studies, *Journal of Hazardous Materials*, 8137, 1689–1697.
- Benito, G.G., Miranda, M.P. and De Los Santos, D.R., 1997, Decolorization of wastewater from alcoholic fermentation process with *Trametes versicolor*, *Bioresource Technology*, 61, 33–37.
- Beolchini, F., Pagnanelli, F., Toro, L. and veglio, F., 2003, Biosorption of copper by *Sphaerotilus natans* immobilized in polysulfone matrix: equilibrium and kinetic analysis, *Hydrometallurgy*, 70, 101–112.
- Berkün, M., 2006, *Atıksu Arıtma ve Deniz Deşarjı Yapıları*, Seçkin, 374 s.
- Bhat, R. V. and Mathur, P., 1998, Changing scenario of food colours in India, *Current Science*, 74, 198–202.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Binupriya, A.R., Sathishkumar, M., Ku, C.S., Yuna, S-I., 2010. Sequestration of Reactive Blue 4 by free and immobilized *Bacillus subtilis* cells and its extracellular polysaccharides. *Colloids and Surfaces Biointerfaces* 76,179–185.
- Buckley, C.A., 1992, Membrane technology for the treatment of dyehouse effluents, *Water Science and Technology*, 25, 203–209.
- Bustard, M., McMullan, G. and McHale, A.P.,1998, Biosorption of textile dyes by biomass derived from *Kluyveromyces marxianus*, IMB3, *Bioprocess Engineering*, 19, 427–430.
- Calabro, V., Drioli, E. and Matera, F., 1991, Membrane distillation in the textile wastewater treatment, *Desalination*, 83, 209–224.
- Chang, J.S., Law, R. and Chang, C.C., 1997, Biosorption of lead, copper and cadmium by biomass of *Pseudomonas aeruginosa* PU21, *Water Resource*. 31, 1651–1658.
- Chaudhary, A.J., Ganguli B. and Grimes S.M., 2002, The use of chromium waste sludge for the adsorption of colour from dye effluent streams, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 77, 767–770.
- Chen, C.Y., Chang, J.C. and Chen, A.H., 2011, Competitive biosorption of azo dyes from aqueous solution on the templated crosslinked-chitosan nanoparticles, *Journal of Hazardous Technology*, 185, 430–441.
- Chojnacka, K., 2010, Biosorption and bioaccumulation the prospects for practical applications, *Environment International*, 36, 299–307.
- Choy, K.K.H., McKay, G. and Porter J.F., 1999, Sorption of acid dyes from effluents using activated carbon, *Resource, Conservation and Recycling*, 27, 57–71.
- Christie, R.M., 2007, *Environmental Aspects of Textile Dyeing*, Woodhead, Boca Raton, Cambridge, 238p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Chu, H.C. and Chen, K.M., 2002, Reuse of tivated sludge biomass: II. The rate processes for the adsorption of basic dyes on biomass, *Process Biochemistry*, 37, 1129–1134.
- Churchley, J.H., 1994, Removal of dye waste colour from sewage- The use of a full scale ozone plant, *Water Science and Technology*, 30, 275–284.
- Clarke, E.A. and Anliker, R., 1980, *Handbook of Environmental Chemistry, Anthropogenic Compounds*, Springer-Verlag, 3, 181–215.
- Cook, S.M.F. and Linden, D.R., 1997, Use of Rhodamine WT to facilitate dilution and analysis of atrazine samples in short- term transport studies, *Journal Environmental Quality*, 26, 41–1438.
- Coulibaly, L., Gourene, G. and Agathos, N.S., 2003, Utilization of fungi for biotreatment of raw wastewaters, *African of Journal Biotechnology*, 2, 620–630.
- Crini, G. and Badot, P.M., 2008, Application oh chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: a review of recent literature, *Progress in Polymer Science*, 33, 399–447.
- Couto, S.R. and Toca-Herrera, J.L., 2007, Laccase production at reactor scale by filamentous fungi, *Biotechnology Advances*, 25, 558–569.
- Çabuk, A., 2001, Sıkıştırılmış yatak biyoreaktörde immobilize bakteriyel biyokütle kullanılarak atıksulardan ağır metal giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 127s.
- Çabuk, A., Akar, T., Tunali, S. and Gedikli, S., 2007, Biosorption of Pb(II) by industrial strain of *Saccharomyces cerevisiae* immobilized on the biomatrix of cone biomass of *Pinus nigra*: Equilibrium and mechanism analysis, *Chemical Engineering Journal* 131, 293–300.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Dabrowski, A., 2001, Adsorption-from theory to practice, *Advances in Colloid and Interface Science*, 93, 135–224.
- Demir, A., Kanat, A. ve Debik, E., 2000, Atıksu Arıtımında Fiziksel, Kimyasal ve Biyolojik Metotlar, Yıldız Teknik Üniversitesi, 175s.
- Deng, X. and Wilson, D.B., 2001, Bioaccumulation of mercury from wastewater by genetically engineered *Escherichia coli*, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 56, 276–279.
- De Rome, L. and Gadd, G.M., 1987, Copper adsorption by *Rhizopus arrhizus*, *Cladosporium resinae* and *Penicillium italicum*, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 26, 84–90.
- Deveci, T., Unyayar, A. and Mazmanci M.A., 2004, Production of Remazol Brilliant Blue R decolourising oxygenase from the culture filtrate of *Funalia trogii* ATCC 200800, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzyme*, 30, 25–32.
- Diniz, V. and Volesky, B., 2005, Biosorption of La, Eu and Yb using *Sargassum* biomass, *Water Research*, 39, 239–247.
- Donmez, G., 2002, Bioaccumulation of the Reactive dyes by *Candida tropicalis* growing in molasses medium, *Enzyme and Microbial Technology*, 30, 363–366.
- Dubinin, M.M. and Radushkevich, L.V., 1947, Equation of the characteristic curve of activated charcoal, *Proceedings of the Academy of Sciences, Physical Chemistry Section, U.S.S.R.*, 55, 331–333.
- Eckenfelder, W.W., 2000, *Industrial Water Pollution Control*, Mc Graw–Hill, 584p.
- El-Geundi, M.S. and Aly, I.H., 1992, Equilibrium studies during the adsorption of acid dyestuffs onto maize cob, *Adsorption Science&Technology*, 9, 121–129.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Ergene, A., Ada, K., Tan, S., Katırcıoğlu, H., 2009, Removal of Remazol Brilliant Blue R dye from aqueous solutions by adsorption onto immobilized *Scenedesmus quadricauda*: Equilibrium and kinetic modeling studies, *Desalination*, 249, 1308–1314.
- Ertugay, N. and Bayhan, Y.K., 2008, Biosorption of Cr (VI) from aqueous solutions by biomass of *Agaricus bisporus*, *Journal of Hazardous Materials*, 154, 432–439.
- Evans, G.M. and Furlong, J.C., 2003, *Environmental Biotechnology: Theory and Application*, Chichester West Sussex: J. Wiley, 285 p.
- Fewson, C.A., 1988, Biodegradation of xenobiotic and other persistent compounds: The causes of recalcitrance, *Trends Biotechnology*, 6, 148–153.
- Forgacs, E., Cserhati, T. and Oros, G., 2004, Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review, *Environmental International*, 30, 953–971.
- Freundlich, H.M.F., 1906, Über die adsorption in lösungen, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 57, 385–470.
- Fu, Y. and Viraraghavan, T., 2000, Removal of a dye from an aqueous solution by fungus *Aspergillus niger*, *Water Quality Research Journal of Canada*, 35, 95–111.
- Fu, Y. and Viraraghavan, T., 2002a, Dye biosorption sites in *Aspergillus niger*, *Bioresource Technology*, 82, 139–145.
- Fu, Y. and Viraraghavan, T., 2002b, Removal of Congo Red from an aqueous solution by fungus *Aspergillus niger*, *Advances in Environmental Research*, 7, 239–247.
- Gadd, G.M., 1990, Biosorption, *Chemistry&Industry*, 13, 421–426.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Gadd, G.M., 2000, Bioremedial potential of microbial mechanisms of metal mobilization and immobilization, *Environmental Biotechnology*, 11, 271–279.
- Gadd, G.M., 2009, Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 84, 13–28.
- Gazso, L.G., 2001, The key microbial processes in the removal of toxic metals and radionuclides from the environment, *Central European Journal of Occupational and Environmental Medicine*, 7, 239–247.
- Gong, R., Ding, Y., Li, M., Yang, C., Liu, H. and Sun, Y., 2005, Utilization of powdered peanut hull as biosorbent for removal of anionic dyes from aqueous solution, *Dyes and Pigments*, 64, 187–192.
- Grau, P., 1991, Textile industry wastewater treatment, *Water Science and Technology*, 24, 97–103.
- Gupta, V.K. and Suhas, 2009, Application of low-cost adsorbent for dye removal- A review, *Journal of Environmental Management*, 90, 2313–2342.
- Gupta, V.K., Rastogi, A., Saini, V.G. and Jain, N., 2006, Biosorption of copper (II) from aqueous solutions by *Spirogyra* species, *Journal of Colloid and Interface Science*, 296, 59–63.
- Gupta, V.K., Sharma, S., Yadav, I.S. and Mohan, D., 1998, Utilization of bagasse fly ash generated in the sugar industry for the removal and recovery of phenol and p-nitrophenol from wastewater, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 71, 180–186.
- Hall, K.R., Eagleton, L.C., Acrivos, A. and Vermeulen, T., 1966, Pore and solid diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions, *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 5, 212–223.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Han, X., Wong, Y.S. and Tam, N.F.Y., 2006, Surface complexation mechanism and modeling in Cr(III) biosorption by a microalgal isolate, *Chlorella miniata*, *Journal of Colloid and Interface Science*, 303, 365–371.
- Haris, R.G., Wells, J.D. and Johnson B.B., 2001, Selective adsorption of dyes and other organic molecules to kaolinite and oxide surfaces, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 180, 131–140.
- Harrison, R.M., 1990, *Pollution, Causes, Effects, Control*, Royal Society of Chemistry, 393p.
- Hasany, S.M. and Chaudhary, M.H., 1996, Sorption potential of Hare River sand for the removal of antimony from acidic aqueous solution, *Applied Radiation and Isotopes*, 47, 467–471.
- Helfferich, F., 1962, *Ion Exchange*, McGraw Hill, New York, USA, 166p.
- Ho, Y.S. and McKay, G., 1999, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochemistry*, 34, 5, 451- 465.
- Hu, T.L., 1992, Sorption of Reactive dyes by *Aeromonas* biomass, *Water Science and Technology*, 26, 357–366.
- Hu, T-L., 1996, Removal of reactive dyes from aqueous solution by different bacterial genera, *Water Science and Technology*, 34, 89–95.
- Huang, Y.H., Hsueh, C.L., Huang, C.P., Su, L.C. and Chen, C.Y., 2007, Adsorption thermodynamic and kinetic studies of Pb (II) removal from water onto a versatile Al₂O₃-supported iron oxide, *Separation and Purification Technology*, 55, 23–29.
- Hunger, K., 2003, *Industriell Dyes: Chemistry, Properties, Applications*, Wiley-VCH: Weinheim, 660p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Imamura, K., Ikeda, E., Nagayasu, T., Sakiyama, T and Nakanishi, K., 2002, Adsorption behavior of methylene blue and its congeners on a stainless steel surface, *Journal of Colloid and Interface Science*, 245, 50–57.
- Iqbal, M. and Saeed, A., 2007, Biosorption of reactive dye by loofa sponge immobilized fungal biomass of *Phanerochaete chrysosporium*, *Process Biochemistry*, 42, 1160–1164.
- Ivanov, K., Gruber, E., Schempp, W. and Kirov, D., 1996, Possibilities of using zeolite as filler and carrier for dyestuffs in paper, *Das Papier*, 50, 60–456.
- Jia, J., Yang, J., Liao, J., Wang, W. and Wang, Z., 1999, Treatment of dyeing wastewater with ACF electrodes, *Water Research*, 33, 881–884.
- Joshi, N., Ahluwalia, S.S. and Goyal, D., 2003, Removal of heavy metals from aqueous solution by different bio-waste materials, *Research Journal Chemistry&Environment*, 7, 26–30.
- Jördening, H.J. and Winter, J., 2005, *Environmental Biotechnology: Concepts and Applications*, Weinheim: Wiley-VCH, 463 p.
- Kabadasil, I., Tünay, O. and Orhon, D., 1999, Wastewater control and management in a leather tanning district, *Water Science and Technology*, 40, 7–261.
- Kaewsarn, P. and Yu, Q., 2001, Cadmium(II) removal from aqueous solutions by pre-treated biomass of marine alga *Padina sp.*, *Environmental Pollution*, 112, 209–213.
- Kapoor, A. and Viraraghavan, T., 1995, Fungal biosorption—An alternative treatment option for heavy metal bearing wastewaters: A review, *Bioresource Technology*, 53, 195–256.
- Katzbauer, B., Narodoslowsky, B. and Moser, A., 1995, Classification system for immobilization techniques, *Bioprocess Engineering*, 12, 173–179.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Kaushik, P. and Malik, A., 2009, Fungal dye decolourization: Recent advances and future potential, *Environment International*, 35, 127–141.
- Keskinkan, O., Göksu, M.Z.L., Yüceer, A., Basıbüyük, M., Forster, C.F., 2003, Heavy metal adsorption characteristics of a submerged aquatic plant (*Myriophyllum spicatum*), *Process Biochemistry*, 39, 2, 179-183.
- Khattar, J.I.S., Sarma, T.A. and Singh, D.P., 1999, Removal of chromium ions by agar immobilized cells of the cyanobacterium *Anacystis nidulans* in a continuous flow bioreactor, *Enzyme Microbial Technology*, 25, 564–568.
- Kim, T.H., Park, C., Yang J.M. and Kim, S., 2004, Comparison of disperse and reactive dye removals by chemical coagulation and Fenton oxidation, *Journal of Hazardous Materials*, 112, 95–103.
- Kocberber, N. and Donmez, G., 2007, Chromium (VI) bioaccumulation capacities of adapted mixed cultures isolated from industrial saline wastewaters, *Bioresource Technology*, 98, 2178–2183.
- Koziorowski, B. and Kucharski, J., 1972, *Industrial Waste Disposal*, Pergaman Press, 370p.
- Kratochvil, D. and Volesky, B., 1998, Advances in the biosorption of heavy metals, *Tibtech*, 16, 291–300.
- Kujan, P., Votruba, J. and Kamenik, V., 1995, Substrate–dependent bioaccumulation of cadmium by growing yeast *Candida utilis*, *Folia Microbiology*, 40, 288–292.
- Kumari, K. and Abraham, T.E., 2007, Biosorption of anionic textile dyes by nonviable biomass of fungi and yeast, *Bioresource Technology*, 98, 1704–1710.
- Kuo, W.G., 1992, Decolorizing dye wastewater with Fenton’s reagent, *Water Research*, 26, 881–886.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Lagergren, S., 1898, Zur theorie der sogenannten adsorption geliöster stoffe, Kunglika Svenska vetenskapsakademiens, Handlingar, 24, 1–39.
- Langmuir, I., 1918, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, Journal of American Chemical Society, 40, 1361–1403.
- Leusch, A. and Volesky, B., 1995, The influence of film diffusion on cadmium biosorption by marine biomass, Journal of Biotechnology, 43, 1–10.
- Lin, S.H. and Chen, M.L., 1997, Treatment of textile wastewaters by electrochemical methods for reuse, Water Research, 31, 868–876.
- Lin, S.H. and Lin, C.M., 1993, Treatment of textile waste effluents by ozonation and chemical coagulation, Water Research, 27, 1743–1748.
- Lin, S.H. and Liu, W.Y., 1994, Continuous treatment of textile water by ozonation and coagulation, Journal of Environmental Engineering American Society of Civil Engineers, 120, 437–446.
- Lin, S.H. and Peng, C.F., 1994, Treatment of textile wastewater by electrochemical method, Water Research, 28, 277–282.
- Lin, S.H. and Peng, C.F., 1995, A continuous Fenton's process for treatment of textile wastewater, Environmental Technology, 16, 693–699.
- Lopez, A., Ricco, G., Ciannarella, R., Rozzi, A., Di Pinto, A.C. and Possino, R., 1999, Textile wastewater reuse: Ozonation of membrane concentrated secondary effluent, Water Science and Technology, 40, 99–105.
- Low, K.S., Lee, C.K. and Leo, A.C., 1995, Removal of metals from electroplating waste using banana pith, Bioresource Technology, 51, 227–231.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Mata, Y.N., Blázquez, M.L., Ballester, A., González, A. and Muñoz, J.A., 2008, haracterization of the biosorption of cadmium, lead and copper with the brown alga *Fucus vesiculosus*, *Journal of Hazardous Technology*, 158, 316–323.
- Maurya, N.S., Mittal, A.K., Cornel, P. and Rother, E., 2006, Biosorption of dyes using dead macro fungi: effect of dye structure, ionic strength and pH, *Bioresource Technology*, 97, 512–521.
- McKay, G., 1984, Two-resistance mass transfer models for the adsorption of dyestuffs from solutions using activated carbon, *Journal Chemical Technology and Biotechnology*, 34, 294–310.
- McKay, G., Porter, J.F. and Prasad, G.R., 1999, The removal of dye colours from aqueous solutions by adsorption on low-cost metarials, *Water, Air, Soil, Pollution*, 114, 423–438.
- McKay, G., Ramprasad, G. and Mowli, P., 1987, Desorption and regeneration of dye colors from low-cost materials, *Water Research*, 21, 375–377.
- Meshko, V., Markovska, L., Mincheva, M. and Rodrigues, A.E., 2001, Adsorption of basic dyes on granular activated carbon and natural zeolite, *Water Research*, 35, 14, 3357–3366.
- Meyer, U., 1981, Biodegradation of Synthetic Organic Colorants, *Microbial Degradation of Xenobiotic And Recalcitrant Compounds*, Leisinger, T., Cook, A.M., Hunter, R., Nuesch, J. (Eds.), Academic Press, 12, 371–385.
- Mishra, G. and Tripathy, M., 1993, A critical review of the treatments for decolourization of textile effluent, *Colourage*, 40, 35–38.
- Mittal, A., 2006, Adsorption kinetics of removal of a toxic dye, Malachite green, from wastewater by using hen feathers, *Journal of Hazardous Materials*, 133, 196–202.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Mittal, A.K. and Gupta, S.K., 1996, Biosorption of cationic dyes by dead macro fungus *Fomitopsis carnea*: batch studies, *Water Science and Technology*, 34, 81–87.
- Modak, J.M. and Natarajan, K.A., 1995, Biosorption of metals using nonliving biomass-a review, *Mineral and Metal Process*, 12, 189–196.
- Modak, J.M., Natarajan, K.A. and Saha, B., 1996, Biosorption of copper and zinc using waste *Aspergillus niger* biomass, *Mineral Metallurgical Process*, 13, 52–57.
- Mohan, S.V., Rao, N. C. and Karthikayan, J., 2002, Adsorptive removal of direct azo dye from aqueous phase onto coal based sorbents, a kinetic and mechanistic study, *Journal of Hazardous Materials*, 90, 189–204.
- Munoz, R., Alvarez, M.T., Munoz, A., Terrazas, E., Guieysse, B. and Mattiasson, B., 2006, Sequential removal of heavy metal ions and organic pollutants using an algal-bacterial consortium, *Chemosphere*, 63, 903–911.
- Namasivayam, C., Prabha, D. and Kumatha, M., 1998, Removal of direct red and acid brilliant blue by adsorption on to do banana pith, *Bioresource Technology*, 64, 77–79.
- Nakajima, A. and Sakaguchi, T., 1986, Selective accumulation of heavy metals by microorganisms, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 24, 59–64.
- Nassar, M.M. and El-Geundi, M.S., 1991, Comparative cost of colour removal from textile effluents using natural adsorbents, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 50, 257–264.
- Niu, H. and Volesky, B., 2003, Characteristics of anionic metal species biosorption with waste crab shells, *Hydrometallurgy*, 71, 209–215.
- Nuhoglu, Y. and Oguz, E., 2003, Removal of copper(II) from aqueous solutions by biosorption on the cone biomass of *Thuja orientalis*, *Process Biochemistry*, 38, 1627–1637.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- O'Mahony, T., Guibal, E. and Tobin, J.M., 2002, Reactive dye biosorption by *Rhizopus arrhizus* biomass, *Enzyme and Microbial Technology*, 31, 456–463.
- O'Neill, C., Hawkes, F.R., F.R., Hawkwes, D.L., Lourenço, N.D., Pinheiro, H.M. and Delee, W., 1999, Colour in textile effluents-sources, measurement, discharge consents and simulation: a review, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 74, 1009–1018.
- Ogutveren, U.B. and Koparal, S., 1994, Colour removal from textile effluents by electrochemical destruction, *Journal of Environmental Science and Health*, 29, 1–16.
- Onyango, M.S., Kojima, Y., Aoyi, O., Bernardo, E.C. and Matsuda, H., 2004, Adsorption equilibrium modeling and solution chemistry dependence of fluoride removal from water by trivalent-cation-exchanged zeolite F-9, *Journal of Colloid and Interface Science*, 279, 341–350.
- Ozdemir, O., Armagan, B., Turan, M. and Celik, M.S., 2004, Comparison of the adsorption characteristics of azo-reactive dyes on mesoporous, *Dyes and Pigments*, 62, 49 –60.
- Özcan, A., Özcan, A.S., Tunali, S., Akar, T. and Kiran, I., Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of adsorption of copper(II) ions onto seeds of *Capsicum annuum*, 2005, *Journal of Hazardous Materials*, 124, 200–208.
- Özer, A., Akkaya, G. and Türabik, M., 2006, Biosorption of Acid Blue 290 (AB 290) and Acid Blue 324 (AB 324) dyes on *Spirogyra rhizopus*, *Journal of Hazardous Materials*, 135, 355–364.
- Padmesh, T.V.N., Vijayaraghavan, K., Sekaran, G. and Velan, M., 2005, Batch and column studies on biosorption of acid dyes on fresh water macro alga *Azolla filiculoides*, *Journal of Hazardous Materials*, 125, 121–129.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Pak, D. and Chang, W., 1999, Decolorizing dye wastewater with low temperature catalytic oxidation, *Water Science and Technology*, 40, 115–121.
- Palmieri, M.C., Volesky, B. and Garcia, Jr., O., 2002, Biosorption of lanthanum using *Sargassum fluitans* in batch system, *Hydrometallurgy*, 67, 31–36.
- Pardo, R., Hurguedas, M., Barrado, E. and Vega, M., 2003, Biosorption of cadmium, copper, lead and zinc by inactive biomass of *Pseudomonas putida*, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 376, 26–32.
- Park, J. and Shore, J., 1984, Water for the dyehouse supply, consumption, recovery and disposal, *Journal of Society of Dyers and Colourist*, 100, 383–399.
- Pelegri, R., Peralto-Zamora, P., de Andrade, A.R., Reyers, J. and Duran, N., 1999, Electrochemically assisted photocatalytic degradation of reactive dyes, *Applied Catalysis B-Environmental*, 22, 83–90.
- Peralto-Zamora, P., Kunz, A., Gomez de Morales, S., Pelegri, R., de Capos Moleiro, P., Reyes, J. and Duran, N., 1999, Degradation of reactive dyes I. A comparative study of ozonation, enzymatic and photochemical processes, *Chemosphere*, 38, 835–852.
- Pirbazari, M., Badriyha, B.N. and Miltner, R.J., 1991, GAC adsorbed design for removal of chlorinated pesticides, *Journal of Environmental Engineering American Society of Civil Engineers*, 117, 80–100.
- Polman, J.K. and Breckenridge, C.R., 1996, Biomass-mediated binding and recovery of textile dyes from waste effluents, *Textile Chemists and Colorist*, 28, 31–35.
- Prakasham, R.S., Sheno Merrie, J., Sheela, R., Saswathi, N. and Ramakrishna, S.V., 1999, Biosorption of chromium(VI) by free and immobilized *Rhizopus arrhizus*, *Environmental Pollution*, 104, 421–427.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Prasanjit, B. and Sumathi, S., 2005, Uptake of chromium by *Aspergillus foetidus*, Journal of Material Cycles and Waste Management, 7, 88–92.
- Prigione, V., Varese, G.C., Casieri, L. and Marchisio, V.F., 2008, Biosorption of simulated dyed effluents by inactivated fungal biomasses, Bioresource Technology, 99, 3559–3567.
- Raghavacharya, C., 1997, Colour removal from industrial effluents-a comparative review of available technologies, Chemical Engineering World, 32, 53–54.
- Rakshae, R., Khosravi, M. and Ganji, M.T., 2006, Kinetic modeling and thermodynamic study to remove Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Zn(II) from aqueous solution using dead and living *Azolla filiculoides*, Journal of Hazardous Materials, 134, 120–129.
- Ramalho, P.A., Scholze, H., Cardoso, M.H., Ramalho, M.T. and Oliveria-Campos, A.M., 2002, Improved conditions for the aerobic reductive decolourisation of azo dyes by *Candida zeylanoides*, Enzyme and Microbial technology, 31, 848–854.
- Rangsayatorn, P., Pokethitiyook, P., Upatham, E.S., and Lanza, G.R., 2004, Cadmium biosorption by cells of *Spirulina platensis* TISTR 8217 immobilized in alginate and silica gel, Environment International, 30, 57–63.
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R. and Nigam, P., 2001, Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment Technologies with a proposed alternative, Bioresource Technology, 77, 247–255.
- Rodriguez Couto, S., 2009, Dye removal by immobilised fungi, Biotechnology Advances, 27, 227–235.
- Saeed, A., Iqbal, M. and Iqbal Zafar, S., 2009, Immobilization of *Trichoderma viride* for enhanced methylene blue biosorption: Batch and column studies, Journal of Hazardous Materials 168, 406–415.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Samsunlu, A., 1987, Kullanılmış Suların Arıtılması, Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, 378 s.
- Sarı, A. and Tuzen, M., 2009, Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on aluminum biosorption from aqueous solution by brown algae (*Padina pavonica*) biomass, Journal of Hazardous Materials, 171, 973–979.
- Sarıkaya, Y., 2007, Fizikokimya ve Problem Çözümleri, Gazi Kitabevi, Ankara, 1151 s.
- Sawyer, C.N., McCarty, P.L., 1978, Chemistry for Environmental Engineering, McGraw-Hill Inc., Singapore, 519 p.
- Scarpi, C., Ninci, F., Centini, M. and Anselmi, C., 1998, High-performance liquid chromatography determination of direct and temporary dyes in natural hair colourings, Journal of Chromatography, 796, 25–319.
- Seshadri, S., Bishop, P.L. and Agha, A.M., 1994, Anaerobic/aerobic treatment of selected azo dyes in wastewater, Waste Management, 15, 127–137.
- Shin, M., Nguyen, T. and Ramsay, J., 2002, Evaluation of support materials for the surface immobilization and decolorization of amaranth by *Trametes versicolor*, Application of Microbiology and Biotechnology, 60, 218–223.
- Shojaosadati, S.A., Faraidouni, R., Madadi-Nouei, A. and Mohamedpour, I., 1999, Protein enrichment of lignocellulosic substrates by solid state fermentation using *Neurospora sitophila*, Resource, Conservation and Recycling, 27, 73–87.
- Shukla, S.P. and Gupta G.S., 1992, Toxic effects of omega chrome red ME and its treatment by adsorption, Ecotoxicology and Environmental Safety, 24, 63–155.
- Singh, V.N., Mishra, G. and Pandey, K.K., 1984, Removal of congo red by wollastonite, Indian Journal of Technology, 22, 70-77.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Singleton, R.W., 1983, Textiles, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, A Wiley-Interscience Publication, 22, 802p.

Slokar, Y.M. and Le Marechal, A.M., 1997, Methods of decoloration of textile wastewaters, Dyes and Pigments, 37, 335–356.

Smith, J., 2004, Biotechnology, Cambridge, 271p.

Sokolowska Gajda, J., Freeman, H.S. and Reife, A., 1996, Synthetic dyes based on environmental considerations, Dyes and Pigments, 30, 1–20.

Sumathi, S. and Manju, B.S., 2000, Uptake of Reactive textile dyes by *Aspergillus foetidus*, Enzyme and Microbial Technology, 27, 347–355.

Sumathi, S. and Phatak, V., 1999, Fungal treatment of bagasse based pulp and paper mill wastes, Environmental Technology, 19, 93–98.

Sundrarajan, M., Vishnu, G. and Joseph, K., 2007, Ozonation of light-shaded exhausted reactive dye bath for reuse, Dyes and Pigments, 75, 273–278.

Şengül, F., 1991, Endüstriyel Atıksuların Özellikleri ve Arıtımı, Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, 475s.

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

Thangamani, K.S., Sathishkumar, M., Sameena, Y., Vennilamani, N., Kadirvelu, K., Pattabhi, S. and Yun, S.E., 2007, Utilization of modified silk cotton hull waste as an adsorbent for the removal of textile dye (reactive blue MR) from aqueous solution, Bioresource Technology, 98, 1265–1269.

Thieman, W.J. and Palladino, M.A., 2004, Introduction to Biotechnology, Pearson, 304p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Tieng, Y.P. and Sun, G., 2000, Use of polyvinyl alcohol as a cell entrapment matrix for copper biosorption by yeast cell, *Journal of Technology and Biotechnology*, 75, 541–546.

Topacık, D., 2000, Atıksu Arıtma Tesisleri İşletme El Kitabı, İSKİ Genel Müdürlüğü, 664 s.

Tsezos, M. and Volesky, B., 1981, Biosorption of uranium and thorium, *Biotechnology&Bioengineering*, 23, 583–604.

Tsezos, M., 2001, Biosorption of metals. The experience accumulated and the outlook for technology development, *Hydrometallurgy*, 59, 241–243.

Tunali Akar, S., Akar, T., Kaynak, Z., Anılan, B., Cabuk, A., Tabak, Ö., Demir, T.A. and Gedikbey, T., 2009a, Removal of copper (II) ions from synthetic solution and real wastewater by the combined action of dried *Trametes versicolor* cells and montmorillonite, *Hydrometallurgy*, 97, 98–104.

Tunali Akar, S., Gorgulu, A., Kaynak, Z., Anılan, B. and Akar, T., 2009b, Biosorption of Reactive Blue 49 dye under batch and continuous mode using a mixed biosorbent of macro-fungus *Agaricus bisporus* and *Thuja orientalis* cones, *Chemical Engineering Journal*, 148, 26–34.

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

Tuzen, M., Sarı, A., Mendil, D., Uluozlu, O.D., Soylak, M. and Dogan, M., 2009, Characterization of biosorption process of As(III) on green algae *Ulothrix cylindricum*, *Journal of Hazardous Materials*, 165, 566–572.

Tünay, O., Kabadasli, I., Eremektar, G. and Orhon, D., 1996, Color removal from textile wastewaters, *Water Science and Technology*, 34, 11, 9–16.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Tünay, O., Kabadasli, I., Orhon, D. and Cansever, G., 1999, Use and minimalization of water in leather tanning processes, *Water Science and Technology*, 40, 44–237.

Türkel, E. ve Kanıgür, B., 1998, Su kirliliği kontrolünde ekonomik unsurlar ile idari ve yasal yaklaşımlar, *Kayseri I. Atıksu Sempozyumu*, Kayseri, 342–346, 451 s.

Van Driessel, B. and Christovs, L., 2002, Adsorption of colour from a bleach plant effluent using biomass and cell wall fractions from *Rhizomucor pusillus*, *Journal Chemical Technology and Biotechnology*, 77, 155–158.

Veglio, F. and Beolchini, F., 1997, Removal of metals by biosorption: a review, *Hydrometallurgy*, 44, 301–316.

Venkataraman, K., 1952, *The Chemistry of Synthetic Dyes*, Academic Press, New York, 1007p.

Vieira, M.G.A., Oisiovici, R.M., Gimenes, M.L. and Silva, M.G.C., 2008, Biosorption of chromium(VI) using a *Sargassum sp.* Packed-bed column, *Bioresource Technology*, 99, 3094–3099.

Vijayaraghavan, K., Palanivelu, K. And Velan, M., 2006, Biosorption of copper (II) and cobalt (II) from aqueous solutions by crab shell particles, *Bioresource Technology*, 97, 1411–1419.

Vijayaraghavan, K. and Yun, Y.S., 2008, Biosorption of C.I. Reactive Black 5 from aqueous solution using acid-terated biomass of Brown seaweed *Laminaria sp.*, *Dyes and Pigments*, 76, 726–732.

Villaescusa, I., Fiol, N., Martinez, M., Miralles, N., Poch, J. and Sersrols, J., 2004, Removal of copper and nickel ions from aqueous solutions by grape stalks wastes, *Water Research*, 38, 992–1002.

Volesky, B., 1990, *Biosorption of Heavy Metals*, CRC Pres, 396p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Wang, X.S., Li, F.Y., He, W. and Miao, H.H., 2010, Hg (II) removal from aqueous solutions by *Bacillus subtilis* biomass, *Clean-Soil, Air, Water*, 38, 44–48.
- Wase, J. and Forster, C., 1997, *Biosorbents for Metal Ions*, Taylor&Francis, 238p.
- Weber, E. and Wolfe, N.L., 1987, Kinetics studies of reduction of aromatic azo compounds in anaerobic sediment/water systems, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 6, 911–920.
- Weber Jr., W.J., Hopkins, C.B. and Bloom Jr., R., 1970, Physicochemical treatment of wastewater, *Journal Water Pollution Control Federation*, 42, 83-89.
- Weber, W.J. and Morris, J.C., 1963, Kinetics of adsorption on carbon from solutions, *Journal. Sanitary Engineering Division, American Society of Civil Engineers*, 89, 31–60.
- Weber, T.W. and Chakravorty, R.K., 1974, Pore and solid diffusion models for fix-bed adsorbers, *Journal of American Institutional Chemical Engineering*, 20, 228–238.
- White, C. and Gadd, G.M., 1990, Biosorption of radionuclides by fungal biomass, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 49, 331–343.
- Wijffels, R.H., 2001, *Immobilized Cells*, Springer, 261p.
- Wilcock, A.E, Brewster, M. and Peck, G., 1996, Use Of Electrochemical Technology To Remove Color From Textile Mill Effluents, *Chemistry of Dyes and Pigments*, John Wiley Press, 61–74.
- Won, S.W., Kim, H.J., Choi, S.H., Chung, B.W., Kim, K.J., Yun, Y.S., 2006. Performance, kinetics and equilibrium in biosorption of anionic dye Reactive Black 5 by the waste biomass of *Corynebacterium glutamicum* as a low-cost biosorbent, *Chemical Engineering Journal.*, 121, 37-43.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Wong, J.P.G., Wong, Y.S. and Tam, N.F.Y., 2000, Nickel biosorption by two chlorella species, *C. Vulgaris* (a commercial species) and *C. Miniata* (a local isolate), *Bioresource Technology*, 73, 133–137.
- Wong, Y.C., Szeto, Y.S., Cheung, W.H. and McKay, G., 2004, Adsorption of acid dyes on chitosan-equilibrium isotherm analyses, *Process Biochemistry*, 39, 695–704.
- Wrobel, D., Boguta, A. and Ion, R.M., 2001, Mixtures of synthetic organic dyes in a photoelectronic cell, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 138, 7–22.
- Wu, J.N, Eiteman, M.A. and Law, S.E., 1998, Evaluation of membrane filtration and ozonation processes for treatment of Reactive dye wastewater, *Journal of Environmental Science and Health*, 124, 272–277.
- Wu, F.C., Tseng, R.L. and Juang, R.S., 2000, Comparative adsorption of metal and dye on flake- and bead types of chitosans prepared from fishery wastes, *Journal of Hazardous Materials*, 73, 63–75.
- Wu, J.N. and Wang, T.W., 2001, Effects of some water-quality and operating parameters on the decolorization of Reactive dye solutions by ozone, *Journal of Environmental Science and Health*, 36, 1335–1347.
- Wu, J. and Yu, H.-Q., 2008, Biosorption of 2,4-dichlorophenol from aqueous solutions by immobilized *Phanerochaete chrysosporium* biomass in a fixedbed column, *Chemical Engineering Journal*, 138, 128–135.
- Xu, Y. and Lebrun, R.E., 1999, Treatment of textile dye plant effluent by nanofiltration membrane, *Separation Science and Technology*, 34, 2501–2519.
- Yan, G. and Viraraghavan, T., 2003, Heavy-metal removal from aqueous solution by fungus *Mucor rouxii*, *Water Research*, 37, 4486–4496.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Zeroual, Y., Kim, B.S., Kim, C.S., Blaghen, M. and Lee, K.M., 2006, Biosorption of Bromophenol Blue from aqueous solutions by *Rhizopus sitonifer* biomass, *Water, Air, Soil, Pollution*, 177, 135–146.
- Zhang, L.S., Wu, W.Z. and Wang, J.J., 2007, Immobilization of activated sludge using improved polyvinyl alcohol (PVA) gel, *Journal of Environmental Science*, 19, 1293–1297.
- Zhao, X.W., Zhou, M.H., Li, Q.B., Lu, Y.H., He, N., Sun, D.H. and Deng, X., 2005, Simultaneous mercury bioaccumulation and cell propagation by genetically engineered *Escherichia coli*, *Process Biochemistry*, 40, 1611–1616.
- Zhou, J.L. and Banks, C.J., 1993, Mechanism of humic acid colour removal from natural waters by fungal biomass biosorption, *Chemosphere*, 27, 607–620.
- Zollinger, H., 1987, *Color Chemistry-Synthesis, Properties of Organic Dyes and Pigments*, VCH, 92–100 pp.
- Zouboulis, A.I., Matis, K.A., Loukidou, M. and Sebesta, F., 2003, Metal biosorption by PAN-immobilized fungal biomass in simulated wastewaters, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 212, 185–195.
- Zulkali, M.M.D., Ahmad, A.L. and Norulakmal, N.H., 2006, *Oryza sativa L.* husk as heavy metal adsorbent: optimization with lead as model solution, *Bioresource Technology*, 97, 21–25.