

Sulu Ortamdan Reaktif Kırmızı198 Boyarmaddesinin Giderimi İçin *Thamnidium  
elegans* Fungal Biyokütlesinin Biyosorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi

Sercan Arslan

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

Kimya Anabilim Dalı

HAZİRAN 2011

Investigation of the Biosorption Properties of *Thamnidium elegans* Fungal Biomass for  
the Removal of Reactive Red 198 Dye from Aqueous Media

**MASTER OF SCIENCE THESIS**

Department of Chemistry

June 2011

Sulu Ortamdan Reaktif Kırmızı15 198 Boyarmaddesinin Giderimi İçin *Thamnidium elegans* Fungal Biyokütlesinin Biyosorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi

Sercan Arslan

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

HAZİRAN 2011

## ONAY

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Sercan Arslan'ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Sulu ortamdan Reaktif Kırmızısı 198 boyarmaddesinin giderimi için *Thamnidium elegans* fungal biyokütlesinin biyosorpsiyon özelliklerinin incelenmesi" 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. Adnan ÖZCAN

**Üye:** Doç. Dr. Metin BÜLBÜL

**Üye:** Doç. Dr. Ahmet ÇABUK

**Üye:** Yrd. Doç. Dr. Temir Ali DEMİR

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

Prof. Dr. Nimetullah BURNAK  
Enstitü Müdürü

## ÖZET

Bu çalışmada filamentli bir fungus olan *Thamnidium elegans* ile sulu ortamdan Reaktif Kırmızısı 198 (RK198) boyarmaddesinin kesikli ve sürekli sistem biyosorpsiyon koşulları araştırılmıştır. Biyosorpsiyon kapasitesi üzerine pH, biyosorban miktarı, süre, akış hızı, boyarmadde derişimi ve tuz etkisi parametrelerinin etkisi incelenmiştir. Biyosorpsiyon–desorpsiyon çalışmaları ile biyosorbanın tekrar kullanımı araştırılmış, boyarmadde içeren ortamda ve atıksudaki biyosorpsiyon performansları incelenmiştir. Biyosorpsiyonun daha çok yalancı ikinci dereceden kinetik ve Langmuir izoterm modellerine uygunluk gösterdiği belirlenmiştir. Düşük biyosorban miktarı ve kısa sayılabilecek bir sürede yüksek biyosorpsiyon verimlerine ulaşılmıştır. Kesikli sistemde maksimum tek tabakalı biyosorpsiyon kapasitesi 234,24 mg g<sup>-1</sup> olarak belirlenmiştir. Biyosorpsiyon–desorpsiyon çalışmalarında, *T. elegans* biyosorbanının serbest formdaki bir biyosorban için iyi sayılabilecek bir tekrar kullanım performansına sahip olduğu gözlemlenmiştir. Yine gerçek atıksu koşullarında yüksek biyosorpsiyon verimi kaydedilmiştir. Olası biyosorban–RK198 etkileşimleri, FTIR, SEM ve Zeta potansiyeli analizleri ile aydınlatılmaya çalışılmıştır. Çalışmadaki bulgular, önerilen çevre dostu biyosorbanın, reaktif boyarmaddelerin sulu ortamdan giderilmesinde alternatif olabileceğine işaret etmektedir.

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

## SUMMARY

In this study, batch and dynamic flow biosorption conditions of the Reactive Red 198 (RR198) from aqueous media was examined by filamentous fungi *Thamnidium elegans*. The effects of pH, biosorbent amount, contact time, initial dye concentration and salt were investigated. The reusability properties of biosorbent was explored by biosorption–desorption studies. In addition to biosorption performance of biosorbent in the presence of other dyes in the biosorption medium. The biosorption process followed by the pseudo-second order kinetic and the Langmuir isotherm models. High biosorption yields were recorded by using small amount of biosorbent in a relatively short time. Maximum monolayer dye biosorption capacity of biosorbent was found 234,24 mg g<sup>-1</sup> in batch mode biosorption studies. Biosorption–desorption studies indicated that *T. elegans* fungal biosorbent has a relatively good regeneration properties in the free form. Also biosorbent material reached high biosorption yield in wastewater conditions. The possible biosorbent–RR198 interactions were evaluated by FTIR, SEM and zeta potential analysis. Overall, batch and dynamic-flow mode studies indicate that this environmentally friendly biosorbent may be an alternative for the removal of reactive dyes from contaminated media.

Keywords: Biosorption, *Thamnidium elegans*, Kinetics, Isotherms, Wastewater.

## TEŞEKKÜR

Çalışmalarımın süresince bilgi ve tecrübeleri doğrultusunda öneri, eleştiri ve rehberliği ile her türlü yardımını, ilgisini, hoşgörüsünü ve desteğini esirgemeyen, Danışman Hocam Sayın Doç. Dr. Tamer AKAR'a,

Bu süreçte, her türlü ilgisini, tecrübe ve bilgi birikimini, hoşgörüsünü, yardımını ve desteğini esirgemeyen Hocam Sayın Doç. Dr. Sibel AKAR'a,

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

Çalışmalarımın başlangıcından tamamlanmasına kadar her türlü desteğini, hoşgörüsünü ve yardımlarını esirgemeyip manevi desteğini en iyi şekilde hissettiren Özge Ayşegül PİŞKİN'e,

Gerek çalışmalarım süresince, gerekse çalışmalarım dışında dostlukları ile her türlü desteklerini, yardımlarını esirgemeyen ve kendimi iyi hissettiren arkadaşlarım Tuğba ALP, Derya ARSLAN ve Sema ÇELİK'e,

Son olarak öğrenim hayatım boyunca maddi, manevi desteklerini asla esirgemeyen ve sonsuz hoşgörü, ilgi ve destekleriyle her zaman yanımda olan ve kendimi her zaman iyi hissetmemi sağlayan, hayatımdaki en değerli varlık olan aileme, özellikle de annem Ayşe ARSLAN ve babam Kadir ARSLAN'a,

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Sercan ARSLAN

## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

ÖZET .....	v
SUMMARY .....	vi
TEŞEKKÜR .....	vii
İÇİNDEKİLER .....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	xvi
<b>1. GİRİŞ ve AMAÇ .....</b>	<b>1</b>
<b>2. BOYARMADELER.....</b>	<b>3</b>
2.1. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması .....	4
2.1.1. Boyama özelliklerine göre boyarmaddeler .....	5
2.1.1.1. <u>Asidik (anyonik) boyarmaddeler</u> .....	5
2.1.1.2. <u>Bazik (katyonik) boyarmaddeler</u> .....	5
2.1.1.3. <u>Reaktif boyarmaddeler</u> .....	6
2.1.1.4. <u>Direkt (süstantif) boyarmaddeler</u> .....	6
2.1.1.5. <u>Mordan boyarmaddeler</u> .....	6
2.1.1.6. <u>Dispers boyarmaddeler</u> .....	7
2.1.1.7. <u>Vat (küpe) boyarmaddeleri</u> .....	7
2.1.1.8. <u>Pigment boyarmaddeleri</u> .....	7
2.1.1.9. <u>Metal-kompleks boyarmaddeleri</u> .....	8
2.1.1.10. <u>İnkışaf boyarmaddeleri</u> .....	8
2.1.2. Boyarmaddelerin kimyasal yapısına göre sınıflandırılması .....	9
2.1.2.1. <u>Nitro boyarmaddeler</u> .....	9
2.1.2.2. <u>Azo boyarmaddeler</u> .....	9
2.1.2.3. <u>Kükürt boyarmaddeleri</u> .....	9
2.1.2.4. <u>Karbonil boyarmaddeleri</u> .....	10
2.1.2.5. <u>Polimetin ve polien boyarmaddeleri</u> .....	10



## İÇİNDEKİLER (devam)

### Sayfa

2.1.2.6. <u>Arilmetin boyarmaddeler</u> .....	10
2.1.2.7. <u>Aza [18] boyarmaddeler</u> .....	11
2.2. Boyarmaddelerin Kullanım Alanları.....	11
2.3. Boyarmaddelerin Özellikleri ve Çevreye Etkileri .....	11
<b>3. ATIKSULARIN ARITILMASINDA KULLANILAN YÖNTEMLER.....</b>	<b>13</b>
3.1. Fiziksel (Mekanik Arıtım).....	13
3.1.1. Elekler.....	13
3.1.2. Akış dengeleme .....	14
3.1.3. Isıl işlem .....	14
3.1.4. Kum tutucular .....	15
3.1.4.1. <u>Yavaş kum filtreleri</u> .....	15
3.1.4.2. <u>Hızlı kum filtreleri</u> .....	15
3.1.5. Karıştırıcılar .....	16
3.1.6. Flotasyon.....	16
3.1.7. Havalandırma .....	17
3.2. Kimyasal Arıtım .....	17
3.2.1. Koagülasyon (pıhtılaştırma) .....	17
3.2.2. Flokülasyon (yumaklaştırma) .....	18
3.2.3. Yükseltgenme/indirgenme (oksidasyon/redüksiyon).....	18
3.2.4. İyon değişimi .....	19
3.2.5. Dezenfeksiyon.....	19
3.3. Biyolojik Arıtım.....	20
3.3.1. Aerobik arıtım .....	20
3.3.2. Anaerobik arıtım .....	21
3.4. Biyolojik İyileştirme (Biyoremediasyon).....	22
3.4.1. Doğal arıtım yöntemleri.....	22
3.4.2. Biyoyıkım (biodegradasyon) .....	23
3.4.3. Biyomineralizasyon.....	23

## İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
3.4.4. Biyolojik zenginleştirme (biyoliçing) .....	24
3.5. İleri Arıtım Yöntemleri .....	24
3.5.1. Nitrifikasyon/denitrifiaksiyon .....	24
3.5.2. Fosfor giderimi.....	25
3.5.2.1. <u>Biyolojik fosfor giderimi</u> .....	25
3.5.2.2. <u>Kimyasal fosfor giderimi</u> .....	25
3.5.3. Ozonlama.....	26
3.5.4. Adsorpsiyon .....	26
3.5.5. Membran uygulamaları .....	27
3.5.6. Fotokimyasal ve elektrokimyasal arıtım .....	28
3.6. Tekstil Atıksularının Özellikleri ve Çevreye Etkileri .....	29
<b>4. BİYOSORPSİYON.....</b>	<b>31</b>
4.1. Biyoteknoloji .....	31
4.1.1. Çevre biyoteknolojisi .....	32
4.2. Biyosorpsiyon .....	32
4.3. Biyosorpsiyonda Kullanılan Biyosorbanlar .....	33
4.4. Fungal Biyosorpsiyon .....	35
4.5. Biyosorpsiyonu Etkileyen Faktörler .....	35
4.5.1. pH.....	35
4.5.2. Sıcaklık .....	36
4.5.3. Boyarmadde başlangıç derişimi .....	36
4.5.4. Karıştırma hızı.....	36
4.5.5. Biyosorban dozu ve biyosorbanın tanecik boyutu .....	36
4.5.6. Yabancı iyon etkisi.....	37
4.6. Biyosorpsiyon kinetiği .....	37
4.6.1. Lagergren yalancı birinci dereceden kinetik modeli .....	37
4.6.2. Yalancı ikinci dereceden kinetik model .....	38
4.6.3. Tanecik (parçacık) içi difüzyon modeli (Weber-Morris modeli) .....	39
4.7. Biyosorpsiyon İzotermi .....	40

## İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
4.7.1. Langmuir izoterm modeli .....	40
4.7.2. Freundlich izoterm modeli.....	41
4.7.3. Dubinin–Radushkevich (D–R) izoterm modeli.....	42
4.8. Biyosorpsiyon Termodinamiği .....	44
<b>5. MATERYAL VE METOD.....</b>	<b>45</b>
5.1. <i>Thamnidium elegans</i> Fungal Kültürü.....	45
5.2. Biyosorbanın Hazırlanması .....	46
5.3. Reaktiflerin ve Çözeltilerin Hazırlanması.....	47
5.4. Kesikli Sistemde Biyosorpsiyon Çalışmaları .....	48
5.5. Sürekli Sistemde Biyosorpsiyon Çalışmaları .....	50
5.6. Biyosorpsiyonun Kinetik Modeller ile Değerlendirilmesi .....	51
5.7. Biyosorpsiyonun İzoterm Modelleri ile Değerlendirilmesi.....	51
5.8. Biyosorpsiyonun Atıksudaki Etkinliğinin İncelenmesi .....	51
5.9. Zeta Potansiyeli, SEM Analizi ve FTIR Spektrumu.....	51
<b>6. DENEYSEL BULGULAR ve TARTIŞMA .....</b>	<b>53</b>
6.1. RK198 Biyosorpsiyonuna Ortam pH'sının Etkisi .....	53
6.2. Biyosorpsiyona Biyosorban Miktarının Etkisi .....	55
6.3. Biyosorpsiyona Sıcaklık ve Denge Süresinin Etkisi.....	56
6.4. Biyosorpsiyonun Kinetik Değerlendirilmesi.....	57
6.5. Sürekli Sistemde Biyosorpsiyon .....	60
6.6. Biyosorpsiyon İzotermi.....	61
6.7. Boyarmadde Gideriminde Yabancı İyon Etkisi.....	67
6.7.1. Biyosorpsiyona tuz derişiminin etkisi .....	67
6.7.2. Biyosorpsiyona anyon etkisi .....	69
6.7.3. Biyosorpsiyona ağır metal etkisi.....	69
6.7.4. Biyosorpsiyona yüzey aktif madde etkisi.....	69
6.8. Biyosorpsiyona Diğer Boyarmaddelerin Etkisi .....	70
6.9. Atıksu Ortamında Biyosorpsiyon .....	71

**İÇİNDEKİLER (devam)**

	<b><u>Sayfa</u></b>
6.10. Desorpsiyon ve Tekrar Kullanılabilirlik Çalışmaları .....	71
6.11. Kırılma Eğrisi .....	74
6.12. FTIR Analizi .....	75
6.13. Biyosorpsiyon Mekanizması için SEM Analizi.....	76
<b>7. SONUÇ .....</b>	<b>78</b>
<b>8. KAYNAKLAR DİZİNİ .....</b>	<b>79</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.1. <i>T. elegans</i> fungal kültürünün etüvde kurutulmasından sonraki görünümü .....	47
5.2. RK198 boyarmaddesinin kimyasal yapısı .....	48
6.1. <i>T. elegans</i> ile RK198 biyosorpsiyonuna başlangıç pH'sının etkisi .....	53
6.2. <i>T. elegans</i> fungal biyosorbanının zeta potansiyeli değerleri .....	54
6.3. <i>T. elegans</i> biyosorbanı ile RK198 biyosorpsiyonuna biyosorban miktarının etkisi .....	55
6.4. <i>T. elegans</i> ile değişik sıcaklıklarda RK198 biyosorpsiyonu .....	56
6.5. <i>T. elegans</i> fungal biyosorbanı ile RK198 biyosorpsiyonuna sürenin etkisi .....	57
6.6. <i>T. elegans</i> biyosorbanı ile RK198 boyarmaddesinin biyosorpsiyonu için Lagergren yalancı birinci derece kinetik grafiği .....	58
6.7. <i>T. elegans</i> biyosorbanı ile RK198 boyarmaddesinin biyosorpsiyonu için yalancı ikinci dereceden kinetik grafiği .....	58
6.8. <i>T. elegans</i> biyosorbanı ile RK198 boyarmaddesinin biyosorpsiyonu için tanecik içi difüzyon grafiği .....	59
6.9. Kesikli ve sürekli sistemde <i>T. elegans</i> biyosorbanı ile RK198 biyosorpsiyonu için genel izoterm grafiği.....	62
6.10. Kesikli sistemde RK198 boyarmaddesinin <i>T. elegans</i> fungal biyosorbanı ile biyosorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği .....	65
6.11. Sürekli sistemde RK198 boyarmaddesinin <i>T. elegans</i> fungal biyosorbanı ile biyosorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği .....	65
6.12. <i>T. elegans</i> fungal biyosorbanının RK198 biyosorpsiyon performansına NaCl derişiminin etkisi .....	68

**ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)**

<b><u>Sekil</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
6.13. Kesikli sistemde <i>T. elegans</i> biyosorbantı ile RK198 boyarmaddesinin biyosorpsiyon–desorpsiyon grafiği.....	72
6.14. Sürekli sistemde <i>T. elegans</i> biyosorbantı ile RK198 boyarmaddesinin biyosorpsiyon–desorpsiyon grafiği.....	73
6.15. RK198 boyarmaddesinin <i>T. elegans</i> fungal biyosorbantı ile biyosorpsiyonuna ait kırılma eğrisi grafiği (pH:2,0, m:0,04 g, akış hızı:0,5 mL dk <sup>-1</sup> , C <sub>0</sub> :100 mg L <sup>-1</sup> , T:20°C).....	74
6.16. <i>T. elegans</i> fungal biyosorbantının biyosorpsiyondan (a) önceki ve (b) sonraki FTIR spektrumları.....	75
6.17. <i>T. elegans</i> fungal biyosorbantının yüzey görüntüsü.....	77

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Boyama atıksularının tipik özellikleri .....	8
4.1. Biyosorpsiyon sisteminde kullanılan biyosorbanlara örnekler .....	34
5.1. <i>T.elegans</i> fungal kültürünün sıvı besiyeri bileşenleri.....	47
6.1. <i>T. elegans</i> fungal biyosorbanı ile RK198 boyarmaddesinin biyosorpsiyonuna ait kinetik parametreler.....	59
6.2. Sürekli akış sisteminde <i>T. elegans</i> ile RK198 boyarmaddesi biyosorpsiyonuna akış hızı ve biyosorban miktarı etkisi.....	60
6.3. Kesikli ve sürekli sistemde RK198 boyarmaddesinin biyosorpsiyonu için izoterm parametreleri .....	63
6.4. RK198 boyarmaddesinin farklı sorbanlar kullanılarak yapılan sorpsiyon çalışmaları ve bu çalışmalara ait sorpsiyon kapasite değerleri.....	66
6.5. RK198 boyarmaddesi çözelti ortamında farklı yüzey aktif maddeler varlığında RK198 boyarmaddesinin biyosorpsiyon performansı.....	70
6.6. Farklı boyarmaddeler varlığında RK198 boyarmaddesinin biyosorpsiyonu .....	70
6.7. RK198 boyarmaddesinin desorpsiyonu için farklı geri alma çözeltileri ile desorpsiyon performansının incelenmesi.....	71

## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<b><u>Simgeler</u></b>	<b><u>Açıklamalar</u></b>
%	Yüzde
°C	Santigrat derece
$C_0$	Maddenin çözeltideki başlangıç derişimi
$C_e$	Denge durumunda 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 biyosorban üzerine biyosorplanan madde miktarı
$q_{mak}$	Maksimum tek tabakalı biyosorpsiyon kapasitesi
$R_L$	Ayırma faktörü
$T$	Sıcaklık
$t$	Zaman

### **Kısaltmalar** **Açıklamalar**

$\mu\text{m}$	Mikrometre
ADMİ	Amerikan Boya İmalatçıları Enstitüsü Renk Birimi
AKM	Askıda Katı Madde
AS17	Asit Sarısı 17
BOİ	Biyolojik Oksijen İhtiyacı



**SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ (devam)****Kısaltmalar Açıklamalar**

CD	Compact Disk
cm	Santimetre
ÇKM	Çözünmüş Katı Madde
dk	Dakika
DVD	Digital Versatile Disc
EDX	Energy-dispersive X-ray Spectroscopy
et al.	ve diğerleri
FTIR	Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrometresi
g	Gram
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
L	Litre
m	Kütle
M	Molar
mg	Miligram
mL	Mililitre
mm	Milimetre
m/v	kütle/hacim
PDA	Potato Dekstroz Agar
RK198	Reaktif Kırmızısı 198
RM49	Reaktif Mavisi 49
SDS	Sodyum Dodesil Sülfat
SEM	Scanning Electron Microscope
TOK	Toplam Organik Karbon
vd.	ve diğerleri
v/v	hacim/hacim

## BÖLÜM 1

### GİRİŞ ve AMAÇ

Hızla artan dünya nüfusu ile birlikte insanoğlunun ihtiyaçları da artmaktadır. Artan ihtiyaçların en iyi şekilde karşılanmasını sağlamak adına teknolojik gelişmeler ve endüstrileşme de önemli derecede ilerlemektedir. Teknolojik gelişmelere paralel olarak çevre kirliliği de günümüz modern yaşamı tehdit eden ve gittikçe önem kazanan bir problem haline gelmekte (Erbaş, 2008; Doğan, 1989), endüstrileşmenin getirdiği atıklar da önlenemez boyutta artmaktadır. Örneğin; endüstriyel (kozmetik, gıda, deri, plastik ve kağıt gibi), elektronik, radyoaktif, tekstil atıkları ve evsel atıklar en önemli kirleticiler arasında yer almaktadır. Bu atıklar içerisinde ilk akla gelenler fenoller, pestisitler, boyarmaddeler gibi organik kirleticiler, kurşun, kadmiyum, nikel, civa, bakır ve arsenik gibi inorganik kirleticiler ile uranyum gibi radyoaktif kirleticilerdir. Bu tip kirleticilerin kontrolsüz biçimde artışı, yaşanılabilir çevre olgusunu son derece olumsuz etkilemektedir (Krishnani, 2006; Chui and Zhang, 2008).

Dünyada ve Türkiye’de gelişen teknolojiye paralel olarak artan çevresel zararların önüne geçmek için çeşitli önlemler alınmakta ve yayınlanan raporlar ve çıkartılan yasalar doğrultusunda bu zararların önüne geçilmesi amaçlanmaktadır. Bu raporlar ve yasalar doğrultusunda ilerleyen teknolojinin insan sağlığına zarar vermeyecek ve doğal çevreyi tahrip etmeyecek nitelikte işlemler içermesi istenmekte ve bu işlemler sonucunda çıkan atıkların en aza indirgenerek geri kazanım işlemine tabii tutulması sağlanabilmektedir (Bakkaloğlu, 1997; Arslan, 2004).

Su kirliliği en önemli çevresel kirlilikler arasında bulunmaktadır. İnsanoğlu için içme suyu kaynakları ve canlılar için yaşama alanları olan sulu bölgeler, artan endüstrileşme ve endüstriyel atıklar ile birlikte fazla miktarda kirlenmektedir. Kirleticilerin mümkün olduğunca canlı sistemlere ulaşmadan uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu amaçla çeşitli yöntemler geliştirilmiştir ve geliştirilmeye devam etmektedir (Sağ, 1993; Gray, 2002; White et al., 1997).

Tekstil endüstrisi günümüzün önemli endüstri dallarından birisidir. Tekstil ürünlerinin üretiminde kullanılan boya ve boyarmaddeler gözle görülebilir nitelikte kirlilik meydana getirmektedir. Ticari olarak binlerce farklı boyarmadde ve pigment mevcut olup, tonlarca boyarmadde ve pigment üretimi yapılmaktadır. Bu boyarmadde ve pigmentler %10–15 arasında değişen miktarlarda atık olarak sulu ortama bırakılmaktadır (Papić et al., 2004; Toh et al., 2003).

Tekstil, gıda, kozmetik ve ilaç endüstrisinde yaygın olarak kullanılmakta olan sentetik boyarmaddeler ve özellikle son yıllarda reaktif boyarmaddeler bu endüstrilerin atıksularında bol miktarlarda bulunmaktadır. Boyarmadde içeren endüstriyel atıksular yeterli arıtım uygulanmadan ve kontrolsüz bir biçimde çevreye salındığında akarsu, deniz ve göl gibi yüzey sularına ulaşmakta, yeraltı su kaynaklarına geçerek içme sularına karışabilmektedir. Bu nedenle boyarmadde kirliliği içeren suların alıcı kaynaklara ulaşmadan arıtımı gereklidir (Acemioğlu, 2004; Robinson et al., 2001; Cooper, 1995).

Su kaynaklarının iyileştirilmesi ve endüstriyel atıkların su kaynaklarına ulaşmadan uzaklaştırılması için fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler olmak üzere çeşitli arıtım yöntemleri kullanılmaktadır. Son yıllarda çevre biyoteknolojisi alanında yapılan çalışmalarda mikroorganizmalar, çeşitli kirleticilerin bulaştığı kaynaklardan etkili ve ekonomik şekilde uzaklaştırılmasında potansiyel kaynaklar olarak tercih edilmektedirler (Schamuder, 1998; Fomina and Gadd, 2007).

Günümüzün önemli biyoteknolojik araştırma konuları arasında yer bulan biyosorpsiyon, su kaynaklarının iyileştirilmesi ve arıtılmasında, mevcut yöntemlere ekonomik ve önemli bir alternatif oluşturmaktadır. Çalışmamızda *Thamnidium elegans* fungal biyosorbanı ile bir tekstil boyarmaddesi olan Reaktif Kırmızısı 198'in sulu ortamdan uzaklaştırılması için biyosorpsiyon koşulları incelenmiştir. Çalışmalar kesikli ve sürekli sistemlerde gerçekleştirilmiş ve her iki sistemde de önemli biyosorpsiyon verimleri kaydedilmiştir. Biyosorpsiyonun kinetik ve izoterm modellenmesi yapılmış ve hazırlanan biyosorbanın gerçek atıksu koşullarında uygulanabilirliği test edilmiştir. Tekrar kullanılabilirlik potansiyeli araştırılan biyosorbanın boyarmadde ile olası etkileşimleri, FTIR ve SEM spektral analizleri ile incelenmiştir.

## BÖLÜM 2

### BOYARMADELER

Cisimlerin güzel bir görünüm kazanması veya dış etkenlerden korunmasını sağlamak için renklendirilmesinde kullanılan maddelere boya denilmektedir. Boyarmadde ise cisimleri renkli duruma getirmede uygulanan organik maddelerdir (Başer ve İnanıcı, 1990; Tezer, 2002).

Bitki ve hayvanların yaşam süreçlerinde hem renkli hem de renksiz karbon bileşikleri meydana gelmektedir. Eski dönemlerden bu yana bitki ve hayvanların yaşam süreçlerindeki bu renkli karbon bileşikleri boya malzemesi olarak kullanılmaktadır (Nietzki, 1892). Bulunan kalıntılarla boyarmaddelerin ilk kez eski Mısır'da mumyaların sağlamlığını arttırmakta kullanıldığı, yine Fransa ile İspanya bölgelerinde bulunan mağaralardaki resimlerin renklendirilmesinde çamur, böğürtlen ve bitki öz suyundan yararlanıldığı tespit edilmiştir (Başer ve İnanıcı, 1990; Kanetkar, 2010; Tunçgenç, 2004).

1518 yılında İspanyanın Meksika'yı işgal etmesi sonucu İspanyollar bu bölgede kokinella boyarmaddesini bulmuşlardır. Daha sonraki yıllarda kök boya olarak bilinen Türk kırmızısı Bulunmuş ve 1750–1760 yılları arasında kullanımı giderek artmıştır (Eyüboğlu vd., 1983).

P. Woulfe, 1771 yılında ipeğin boyanmasında kullanılan pirik asidi elde etmiş ancak bu çalışma büyük bir önem kazanmamıştır. F.F. Frunge 1854 yılında anilini taş kömüründen izole ederken anilin siyahının oluşmasını gözlemlemiş ancak bu da 1771 yılındaki P. Woulfe'nin çalışması gibi önem kazanmamıştır (Başer ve İnanıcı, 1990). Endüstriyel ölçekte kullanılan ilk sentetik boyarmaddenin 1856 yılında W.H. Perkin tarafından keşfedildiği kabul edilmiştir (Nietzki, 1892). Boyarmaddenin tarihsel gelişim sürecinde 1856–1859 yılları arasında J. Natanson, A.W. Hoffmann ve E. Verguinin, 1862 yılında P. Griess'in, 1863 yılında H. Caro ve J. Dale'in, 1867 yılında

Coupler'in, 1868'de C. Graebe ve C. Liebermann'ın yaptığı çalışmaların büyük katkıları olmuştur. Kromofor ve oksokromlara ait ilk renk teorisi 1876 yılında O.N. Witt tarafından ileri sürülmüştür. 1900'lü yıllarda dispers ve metal kompleks boyarmaddeleri sentezlenmiştir. Daha sonraki yıllarda boyaların ve boyarmaddelerin geliştirilmesine yönelik birçok çalışma yapılmıştır ve 1956 yılında bulunan reaktif boyarmaddeler günümüze kadar gerçekleştirilen birçok çalışmaya kaynak oluşturmuştur (Başer ve İnanıcı, 1990; Zollinger, 1992).

Boyarmaddeler bileşiklerinde iki ana grup içeren organik bileşiklerdir. Bu gruplar kromoforlar (boyanın renginden sorumlu) ve oksokromlardır (rengin yoğunluğundan sorumlu) (Hunger, 2003). Çift bağ taşıyan halkalı yapılar olmalarından dolayı gözümüze renkli görünmeleri sağlanmaktadır. Batokrom grubu renklerin koyulaşmasını sağlarken hipokrom grubu rengin parlaklığını arttırmaktadır (Iqbal, 2008).

Boyarmaddelerin çoğu katyonik karakterli olup, doğal ve anyonik karakterli olanların sayısı oldukça az sayılabilecek derecededir (Christie, 2001).

## **2.1. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması**

Boyarmaddeler genel sınıflandırma olarak boyama özelliklerine göre 3 grupta incelenebilmektedir.

- 1) Katyonik boyar maddeler: Bazik karakterli boyar maddeler.
- 2) Anyonik boyarmaddeler: Asidik, direkt ve reaktif karakterli boyarmaddeler.
- 3) İyonik olmayan boyarmaddeler: Dispers boyarmaddeler (Banat et al., 1996; Mishra and Tripathy, 1993; Fu and Viraraghavan, 2002).

Boyarmaddeleri pek çok değişik şekilde sınıflandırmak mümkündür ancak boyarmaddelerin değişik şekilde sınıflandırmaları karmaşıklığa sebep olduğundan bu sınıflandırmada kimyasal yapıyı dikkate alan Renk İndeksi (Color Index (C.I.)) kullanımı tercih edilmiş ve evrensel nitelik kazanmıştır (Sabnis, 2008).

Boyaların spesifik olarak sınıflandırılması yapılacak olursa boyarmaddeler kimyasal yapılarına göre ve boyama türlerine göre iki sınıfta incelenebilirler. Azo boyarmaddeler (%70) ve antrakinon boyarmaddeler (%15) boyarmaddelerin en büyük sınıflarını oluşturmaktadırlar. Tekstil, kağıt, plastik, deri, gıda gibi birçok sanayi kuruluşları ürünlerini renklendirmek için boya ve boyarmaddeleri kullanmaktadır ve sonuç olarak bu sektörlerin yan ürün olarak renkli atıklar üretmesi kaçınılmaz bir durumdur (Özmen et al., 2008, Christie, 2001, Crini, 2006).

## **2.1.1. Boyama özelliklerine göre boyarmaddeler**

### **2.1.1.1. Asidik (anyonik) boyarmaddeler**

Asidik boyarmaddeler molekülde bir veya birden fazla oksokrom grupları içerebilirler. Bu gruplar  $-SO_3H$  sülfonik asid grubu veya  $-COOH$  karboksilik asid gruplarıdır. Başlıca yün, kağıt, ipek, besin ve deri maddelerinin boyanmasında kullanılırlar (Başer ve İnanıcı, 1990). Nötr veya düşük pH değerlerinde etki göstermektedirler (Gezergen, 1998). Asidik boyarmaddelerin en yaygın kullanıldığı alanlar yün, ipek, polipropilen elyaf ve pamuklu ürünlerin boyanmasıdır. ABD tekstil endüstrisinde satılan asidik boyarmaddelerin %80–85 oranında naylon boyamak için ve %10-15 oranında ise tekstil endüstrisinde kullanıldığı belirtilmiştir (Iqbal, 2008).

### **2.1.1.2. Bazik (katyonik) boyarmaddeler**

Bazik boyarmaddeler organik bazların hidroklorürleri biçimindedir ve renkli kısımda katyonik grubu taşımaktadırlar. N veya S atomunu pozitif yükleri taşımak için içerirler. Katyonik karakterli oldukları için anyonik grup içeren liflerle bağlanmaktadır. Genel olarak poliakrilonitril boyanmasında kullanılmaktadırlar. Yün ve pamuk elyafın boyanmasında ise nadir şekilde tercih edilmektedirler (Başer ve İnanıcı, 1990). 1856 yılında W.H. Perkins tarafından sentezlenen leylak rengi ilk bazik boyarmaddedir. Perkins'in sentezinden sonra diğer klasik bazik boyarmaddeler

geliştirilmiş ve yıllarca çeşitli endüstrilerde bazik boyarmaddeler yaygın biçimde kullanılmıştır (Iqbal, 2008).

### **2.1.1.3. Reaktif boyarmaddeler**

Reaktif boyarmaddeler fonksiyonel gruplar ile gerçek kovalent bağ oluşturabilen renkli bileşiklerdir. Kumaşlar ile gerçek kovalent bağ içeren tek renk vericilerdir (Zollinger, 1992). Reaktif boyarmaddeler genel olarak pamuk ve diğer selülozik maddeleri boyamak için kullanılır ve aynı zamanda küçük ölçekte yün ve naylon boyamak içinde kullanılmaktadır. Reaktif boyarmaddeler elyaf ile kovalent bağ oluştururlar ve azo, antrakinon gibi kromoforik gruplar içermektedirler. Kimyasal yapıları basit olmakla birlikte dar absorpsiyon bandları göstermektedirler. Reaktif boyarmaddelerin direkt boyarmaddelerden üstün olan tarafı reaktif boyarmaddelerle boyanan yüzeylerin direkt boyarmaddelerle boyanan yüzeylerden daha parlak olmasıdır (Iqbal,2008).

### **2.1.1.4. Direkt (süstantif) boyarmaddeler**

Somut renkler olarak bilinen direkt boyarmaddeler, temel boyarmaddelerden ve asit boyarmaddelerden boyama yöntemi olarak farklıdır. Çünkü selülozik lifler, direkt boyarmaddelere güçlü bir ilgiye sahiptirler. Yapı olarak asit boyarmaddelere benzerdirler (Iqbal, 2008). Direkt boyarmaddeler genel olarak sülfonik, bazen karboksilik asitlerin sodyum tuzları şeklindedir (Başer ve İnancı, 1990). Yün ve pamuk karışımlarına katı tonları vermek için kullanılmaktadırlar.

### **2.1.1.5. Mordan boyarmaddeler**

Elyafı boyarmaddeye bağlamak için ön hazırlık gerekmektedir ve mordan malzeme elyafa yerleştirilerek boyarmaddenin üzerinde elyafın tutunması

sağlanmaktadır. Bu şekilde suda çözünmeyen renkli bir bileşik oluşmaktadır. Mordan boyarmaddeler yün, pamuk ve ipek boyamak için kullanılmaktadır. Mordan boyarmaddelere örnek olarak alizarin verilebilir.

#### **2.1.1.6. Dispers boyarmaddeler**

Sentetik lifler üzerine yayılarak uygulanabilen dispers boyarmaddeler suda çözünmeyen boyalardan oluşmaktadır (Iqbal, 2008). Dispers boyarmaddeler hidroksi ve amino grupları içermektedir. Bu amino ve hidroksi grubu boyama esnasında elyaf ile hidrojen bağları meydana getirerek boyarmaddenin tutunmasını sağlamaktadır. Molekül ağırlıkları düşüktür. Poliester, poliamid ve akrilik elyafın boyanmasında kullanılırlar (Başer ve İnanıcı, 1990; Demir vd., 2000).

#### **2.1.1.7. Vat (küpe) boyarmaddeleri**

Bu boyalar suda çözünmezler. Daha çok selülozik elyafta leuco tuzları şeklinde çözünen küpe boyarmaddeleri başta pamuk olmak üzere ipek ve yün boyamak içinde kullanılmaktadır. Küpe boyarmaddesindeki oksijene indirgenen karbonil grubu enolat oksijenine dönüşür. Antrakinon ve indigo küpe boyarmaddelerinin alt sınıfını oluşturmaktadır (Christie, 2007; Hunger, 2003; Husain, 2006; Meyer, 1981; Zollinger, 1992).

#### **2.1.1.8. Pigment boyarmaddeleri**

Pigmentler bağlayıcı reçineler ile elyaf üzerine bağlanımlarıdır. Çünkü pigmentlerin elyafa karşı bağlanma ilgileri yoktur. Suda çözünmezler. Suda çözünmedikleri için reçineler içinde veya süspansiyonları şeklinde kuruyan yağlara uygulanımlarıdır. Sudaki yağ veya yağdaki su emülsiyonları şeklinde dağılmış olarak kullanılmaları ise başka bir uygulanma şekillerini teşkil etmektedir.



### **2.1.1.9. Metal-kompleks boyarmaddeleri**

Metal iyonlarının azo boyarmaddeleri ile kompleks oluşturdıkları boyarmaddelerdir. Kompleksin oluşumunda azo grubunun rolü büyüktür. Ni, Cu, Co ve Cr metal katyonu olarak kullanılan iyonlardır. Bakır kompleksli boyarmaddeler deri ve pamuk boyacılığı, krom kompleksli boyarmaddeler ise yün ve poliamid boyanmasında kullanılmaktadır (Başer ve İnanıcı, 1990).

### **2.1.1.10. İnkışaf boyarmaddeleri**

Bu tür boyarmaddeler kumaş için sentezlenmektedirler ve her türlü elyafa uygulanabilmektedirler. Azo boyarmaddeler bu tür boyarmaddeler için iyi bir örnektir. Suda çözünmedikleri için çok hızlı reaksiyon verirler (Iqbal, 2008).

Çizelge 2.1'de boyama atıksularının özellikleri hakkında bilgiler sunulmaktadır. Çizelgede, elyaf türlerine uygulanan çeşitli boyarmaddelerin oluşturdıkları atıksuların özellikleri gösterilmektedir.

**Çizelge 2.1.** Boyama atıksularının tipik özellikleri (Kocaer ve Alkan, 2002).

Boya türü	Elyaf Çeşidi	Renk ADMİ	BOİ, mg/L	TOK, mg/L	AKM, mg/L	ÇKM, mg/L	pH
Asit	Poliamid	4000	240	315	14	2028	5.1
Metal-kompleks	Poliamid	370	570	400	5	3945	6.8
Bazik	Akrilik	5600	210	255	13	1469	4.5
Direkt	Viskoz	12500	15	140	26	2669	6.6
Reaktif,kesikli	Pamuklu	3890	0	150	32	12500	11.2
Reaktif,sürekli	Pamuklu	1390	102	230	9	691	9.1
Vat	Pamuklu	1910	294	265	41	3945	11.8
Dispers,Yük. Sıc.	Polyester	1245	198	360	76	1700	10.2

ADMİ: Amerikan Boya İmalatçıları Enstitüsü renk birimi.

BOİ: Biyolojik oksijen ihtiyacı.

TOK: Toplam organik karbon.

AKM: Askıda katı madde.

ÇKM: Çözünmüş katı madde.

## **2.1.2. Boyarmaddelerin kimyasal yapısına göre sınıflandırılması**

### **2.1.2.1. Nitro boyarmaddeler**

Nitro boya içeren fenol türevleri en az bir nitro grup ve orto veya para konumda hidroksil grup içermelidir. Bu gruba örnek olarak pikrik asit (2,4,6-trinitrofenol), maritus sarısı (2,4-dinitro-1-naftol) örnek verilebilir. İpek, yün, deri, kağıt ve gıda boyanmasında kullanılabilirler.

### **2.1.2.2. Azo boyarmaddeler**

Azo boyarmaddeler boyarmaddelerin en önemli grubunu oluşturmaktadır. Bir veya daha fazla azo grubu karakterize olmuştur ve iki veya daha fazla aromatik halka arasında köprü görevini üstlenmiştir. Azo boyarmaddeler yün, kağıt, deri, ipek, pamuk, naylon boyamak ve gıda endüstrisinde margarin ve yağlara renk vermek için kullanılmaktadır (Iqbal, 2008).

### **2.1.2.3. Kükürt boyarmaddeleri**

Polimerik moleküler türlerin kompleks karışımlarının büyük miktarda kükürt (-S-), disülfür (-S-S-), ve polisülfid (-S<sub>n</sub>-) içerdiği bilinmektedir (Christie, 2001). Sıklıkla kullanıldığı alanlar elyaf ve pamuk boyanmasıdır. İndigo boyarmaddelere göre

pamuğu daha kolay boyamaktadırlar ve kúp boyarmaddelere kıyasla daha ekonomiktirler (Tarakçiođlu, 1979). Sellülozik elyafın boyanmasında en çok kullanılan boyarmaddelerdir (Başer ve İnanıcı, 1990, Wahl, 1919).

#### **2.1.2.4. Karbonil boyarmaddeleri**

Yapılarında konjuge olmuş çift bağlar ve bu konjuge olmuş çift bağlara konjuge durumda en az iki karbonil grubu içeren boyarmaddeler karbonil boyarmaddeler olarak adlandırılmaktadır. Antrakınon ve indigo, karbonil boyarmaddelerinin en önemli sınıflarından olan boyarmaddelerdir. Karbonil boyarmaddeler değişik renkler elde etmek için geniş bir yelpazeye sahiptir. Karbonil boyarmaddelerin önemi geniş dalga boylarında absorpsiyon bantları verecek kapasiteye sahip olmasıdır. Konjuge olmuş karbonil boyarmaddeleri ise kısa dalga boyları vermektedir.

#### **2.1.2.5. Polimetin ve polien boyarmaddeleri**

Bu tür boyarmaddeler yapılarında bir veya daha fazla methin ( $-CH-$ ) grupları içermektedir. Polien boyarmaddeler genellikle alifatik veya alisiklik gruplarla sonlanan bir dizi konjuge olmuş çift bağ içermektedir. Konjuge sistemlerin varlığı renkliliği sağlamaktadır. Polimetin boyarmaddelerde polimetin zincirinin her iki ucu elektron verici ve elektron alıcı gruplarla sonlandırılır. Polimetin boyarmaddeler tipik bir verici-alıcı boyarmaddeler olarak kabul edilebilir.

#### **2.1.2.6. Arilmetin boyarmaddeler**

Genel formulleri  $Ar-X-Ar$  şeklindedir. X ile gösterilen grup arilmetin boyarmaddelerinde absorpsiyon sisteminin temel parçasını oluşturmaktadır. X ile gösterilen gruba C atomu içeren bir molekül yerleştirilirse bu bileşik arilkarbonyum

olarak adlandırılır. Arilkarbonyum boyarmaddeleri tarihte ilk sentetik boyarmadde grupları olup daha sonraları tekstil uygulamaları için geliştirilmiştir (Christie, 2001).

### **2.1.2.7. Aza [18] boyarmaddeler**

Bu tür boyarmaddeler konjuge olmuş ve 18  $\pi$  elektronlu çift bağlar içermekte olup halkasal bir renk veren yapıya sahiptir. Kana kırmızı rengini veren hemoglobin ve yapraklara yeşil rengini veren klorofil aza boyarmaddelere iyi bir örnek teşkil etmektedir (Başer ve İnanıcı, 1990).

## **2.2. Boyarmaddelerin Kullanım Alanları**

Boyarmaddeler kâğıt, deri ve plastiklerin renklendirilmesinde geniş bir yelpazede kullanılmaktadırlar. Fakat tekstilde kullanım alanları oldukça fazladır. Tüm giyim malzemeleri dâhil olmak üzere tekstil materyalleri perde, döşemecilik, halıcılık gibi geniş bir ürün çeşitliliğine sahiptir (Christie, 2001). Stilben boyarmaddeleri floresan parlatılmasında, kumarin ve naftalamidler sabun, deterjan, yağ ve plastiklerin renklendirilmesinde ve boyaların elde edilmesinde kullanılmaktadırlar (Christie, 2007; Hunger, 2003; Husain, 2006; Meyer, 1981; Zollinger, 1992). Ayrıca otomotiv sektörü (Kayacan, 2007), gıda sektörü (Bhat and Mathur, 1998), ilaç sektörü, kâğıt ve baskılama sektörleri (Akar et al., 2006; Doğan and Alkan, 2003) ve kozmetik sektöründe (O'Neill et al., 1999) de boyarmaddelerin kullanımı oldukça yaygındır. Polimetin boyarmaddeler de elektrofotografik film kopya işlemlerinde, DVD (digital versatile disc) ve CD'lerin (compact disk) ömrünü uzatmak için kullanılmaktadır (Johannes, 2000).

## **2.3. Boyarmaddelerin Özellikleri ve Çevreye Etkileri**

Color Index'e göre dünyada mevcut olarak 10.000'in üzerinde boyarmadde çeşidi sentezlenmekte ve dünya üzerinde mevcut boya ve boyarmadde üretiminin yıllık

700.000 ton olduğu sıklıkla literatürlerde bildirilmektedir (McMullan et al., 2001; Pearce et al., 2003; Özmen et al., 2008).

Tekstil boyarmadde sürecinde, renkliliğe ve elyaf üzerine bağlanabilme özelliğine sahip olduğu için boyarmaddeler uygulanabilmektedir. Doymamış kromofor grubu taşıyan maddelerin tümü renkli bileşiklerdir. Doymamış kromofor grubu taşıyan bileşiklere kromojen adı verilmektedir. Bir kromojenin boyarmadde olabilmesi için molekülde kromofordan başka oksokrom adı verilen amino ( $-NH_2$ ), yer değiştiren amino ( $-NHR$ ,  $-NR_2$ ), hidroksil ( $-OH$ ), metoksi ( $-OCH_3$ ), sülfonik ( $-SO_3H$ ) ve karboksil ( $-COOH$ ) gruplarının da bulunması gerekir. Oksokrom grupları molekülün elyafa karşı ilgiye sahip olmasını ve suda çözünmesini sağlamaktadırlar. Kromofor gruplar; nitro ( $R-NO_2$ ), nitrozo ( $N_2O$ ), azo ( $-N=N-$ ), karbonil ( $C=O$ ), çifte bağ etilen ( $-C=C-$ ), tiyokarbonil ( $-C=S-$ ) gibi çifte bağlı gruplardan oluşmaktadır (Özcan, 1978; Arıca, 2000).

Renk atıksuda görülen ilk kirletici olduğu için atıksular boşaltılmadan uzaklaştırılması gerekmektedir. Atıksulardan rengin uzaklaştırılması BOİ (Biyolojik oksijen ihtiyacı) için önemlidir ve renksiz diğer organik maddelerden daha önce uzaklaştırılmaları gerekmektedir. Boyarmaddeler genellikle sentetik kökenli olup kompleks aromatik moleküler yapıları onları daha kararlı yapmaktadır bu yüzden yıkımları çok zor olmaktadır. Boyarmadde derişiminin çok az olduğu (bazen  $1 \text{ mg L}^{-1}$  den daha düşük) durumlarda bile boya gözle teşhis edilebilmekte ve estetik bir görünüme sahip olmayarak kirliliğe neden olmaktadır (O'Neill et al., 1999, Poots et al., 1976, McKay, 1979).

Boyarmaddeler doğrudan veya dolaylı yoldan bakteriler, tek hücreliler, bitkiler, yosunlar, hayvanlar ve insanlarda dahil olmak üzere pek çok çeşit canlıda tümör oluşumuna, gelişim hızlarında azalmaya, kanserojen ve alerjik etkilere sebep olmaktadır (Sponza, 2002; Moawed et al., 2003).

## BÖLÜM 3

### ATIKSULARIN ARITILMASINDA KULLANILAN YÖNTEMLER

Atıksuların arıtılmasında geleneksel olarak fiziksel, kimyasal ve biyolojik olmak üzere 3 yöntem kullanılmaktadır (Sun and Xu, 1997). Atıkların karmaşık doğası nedeniyle tek bir işlem uygulayarak atıksuların tamamen arıtılması sağlanamamaktadır (Tan et al., 2008). Fiziksel ve kimyasal yöntemle kıyaslandığında biyolojik yöntem en ekonomik ve en etkili arıtım yöntemi olarak gözükmektedir (Mcmullan et al., 2001). Bu 3 yöneme alternatif arıtma yöntemleri de atıksuların arıtılmasında kullanılan teknolojiler arasında bulunmaktadır (Aksu, 1988).

#### 3.1. Fiziksel (Mekanik Arıtım)

Fiziksel arıtımda yüzeydeki katı maddeler ve benzeri yüzen maddeler ile dibe çöken maddeler sudan uzaklaştırılmaktadır. Bu maddeleri uzaklaştırmak için kum tutucular, ızgaralar ve çöktürme havuzları ve dengeleme havuzları gibi çeşitli yöntemler uygulanmaktadır (Kor, 1975; Karpuzcu, 1977). Çöktürme havuzları fiziksel arıtımda oldukça önemli bir yere sahiptir ve suyun iki saat boyunca çöktürme havuzlarında bekletilmesi maddelerin çöktürülmesi için yeterli olabilmektedir (Samsunlu, 1978). Fiziksel arıtım bazen kendi başına yetersiz kalabilmektedir ve fiziksel arıtımın yetersiz kaldığı durumlarda daha ileri arıtım sistemlerine başvurulmaktadır (Doğan, 1989).

##### 3.1.1. Elekler

Eleme atıksu arıtımında kullanılan en eski yöntemlerden biridir. Eleme ile atıksuda yüzen katı maddelerin birincil tanklara girmesi engellenir ve böylece işletim sistemlerindeki teçhizatların zarar görmesinin önüne geçilir. Askıda yüzen katı

maddelerin yolunu kesmek için kullanılan elekler, paralel barlar, çubuklar, tel örgü ve delikli levhalardan oluşmaktadır (WEF and ASCE, 2009).

### 3.1.2. Akış dengeleme

Atıksu özelliklerinin değişikliklerini an aza indirgeyerek arıtım koşullarında optimum koşulları sağlamak, akış dengeleme sürecinin amacını teşkil etmektedir. Akış dengeleme ileri ve ikincil atıksu etkinliğini arttırmak için kullanılan bir tekniktir. İleri atıksu arıtım teknikleri, akış, sıcaklık, kirletici düzeyleri gibi parametreler belirlendikten sonra kullanılır.

Endüstriyel atıksu artıma tesislerinde;

- Organik yük dalgalanmalarını yumuşatarak, biyolojik sisteme şok yüklemeyi önlemek,
- Kullanılan kimyasalların miktarları minimum düzeye çekilerek yeterli pH kontrolünü sağlamak,
- Yüksek miktarda zehirli maddelerin biyolojik sisteme girmesini önlemek,
- Üretimin olmadığı durumlarda biyolojik sisteme devamlı olarak atıksu sağlamak, akış dengeleme amaçlarını teşkil etmektedir (Öztürk vd., 2005).

### 3.1.3. Isıl işlem

Kaynama sudaki patojenleri ayırmada kullanılan bir yöntemdir. Bakteriye sporları etkisiz hale getirmek için kaynatma periyotları uzun sürebilir fakat sporlar suyla taşınan patojenler değildir. Temas süresi artmış ise su, kaynama sıcaklığının altında iyileştirilebilir.

### **3.1.4. Kum tutucular**

Kum filtreleri ilk kez 1829 yılında İngiltere’de Thomas nehrinin sularını temizlemek için kullanılmıştır. Filtrasyon işleminde istenilen süzmenin sağlanabilmesi için hiçbir zaman belirtilen hızın dışına çıkılmamalıdır ve süzme işleminin devam edebilmesi için filtrelerin yosunlaşmaması sağlanmalıdır. Bunun oluşması için filtrelerin uygun koşullarda tutulması gerekmektedir (Eckenfelder, 2000).

#### **3.1.4.1. Yavaş kum filtreleri**

Günümüzde yavaş kum filtreleri yerlerini modern süzme araçları ve mekanizmalarına bıraksalar da kurulan sistemlerde yavaş kum filtrelerinin kolaylıkla kullanılması ve ucuzluğu gibi nedenlerle birçok arıtım tesisinde bu yöntem arıtım yöntemleri aşamalarında önemli bir yere sahiptir. Gelişmiş ülkelerin küçük yerleşim birimlerinde bu yöntemden yararlanılmaktadır. Yavaş kum filtreleri hafif bulanık suyun sedimentasyon ve koagülasyona uğramadan süzülmesine elverişli bir yöntemdir. Yavaş kum filtrelerinde kum tabakalarının kalınlığı 60–150 cm arasında ve taneciklerin büyüklüğü ise 0,25–0,35 mm arasında değişmektedir (Öztürk vd., 2005).

#### **3.1.4.2. Hızlı kum filtreleri**

Bu filtreler ilk kez 1893 yılında ABD’de uygulanmıştır. Bu tip filtrelerde süzme işlemi oldukça hızlıdır ve yavaş kum filtrelerinden 50 kat daha hızlı süzme sağlanabilmektedir. Hızlı kum filtrelerinde bir tank veya süzme kabı ve süzme hızını kontrol eden ayar mekanizmaları bulunmaktadır. Daha çok endüstriyel amaçla kullanılan ve birçok kentsel arıtma tesisinde bulunan bu filtrelerde su yerçekimi etkisiyle akar veya basınç kullanılarak süzme yapılır (Eckenfelder, 2000).



### 3.1.5. Karıştırıcılar

Atıksuyun arıtılmasında sıvı süspansiyonlarını karıştırmak, flokülasyon, maddelerin birbirleri ile tamamen karıştırılması ve ısının transfer edilmesi gibi yöntemlerde karıştırma işleminin uygulanması gereklidir. Biyolojik dönüşümleri hızlandırmak ve reaktörlerin eşit miktarda ısınmalarını sağlamak için karıştırma gerekli bir süreçtir. Aerobik ortamda havalandırma karıştırma görevi gördüğünden bu ortamlarda karıştırma gereksinimi ortadan kalkmaktadır. Enerji gereksinimi bu süreç için bir dezavantaj teşkil etmektedir (Öztürk vd., 2005).

### 3.1.6. Flotasyon

Flotasyon genellikle hava kabarcıkları kullanılarak bir sıvı fazdan, askıdaki katı maddeleri veya sıvı fazları (genellikle yağ) uzaklaştırmak için kullanılan bir işlemdir. Hava kabarcıkları verilerek askıdaki katı maddeler veya sıvı fazlar yüzeye çıkmaktadır. Daha sonra yüzeydeki maddeler sıyrıcı yardımı ile ortamdan uzaklaştırılmaktadırlar. Belediyelerin atıksu arıtım tesislerinde hala bu yöntem uygulanmaktadır ve yüzdürme ajanı olarak hava kullanılmaktadır. Çeşitli kimyasal katkıları yapılarak yöntem geliştirilebilmektedir (Metcalf and Eddy, 1991). Flotasyon yönteminde yavaş çöken çok küçük boyutlu partiküller hızlı bir şekilde ve tamamen uzaklaştırılabilmektedir.

Flotasyon işleminde hava kabarcıkları;

- Atmosfer basıncında havalandırma (hava ile yüzdürme),
- Atmosfer basıncında hava ile doyurarak daha sonra vakum uygulama (vakum ile yüzdürme),
- Sıvıya basınç uygulanırken hava enjekte edilmesi ve daha sonra basıncın kaldırılması yöntemleri gibi değişik şekillerde verilebilmektedir (Öztürk vd., 2005).

### 3.1.7. Havalandırma

Bu sistemde amaç atıksuya oksijenin verilmesini sağlamaktır. Atıksyun arıtılmasında kullanılan iki tür havalandırma yöntemi mevcuttur;

- Difüzörler veya diğer havalandırma mekanizmaları (üfleyciler ve mekanik havalandırıcılar) yardımı ile hava veya saf oksijenin verilmesi,
- Mekanik olarak karıştırılan atıksuda havanın çözünmesinin sağlanmasıdır.

## 3.2. Kimyasal Arıtım

Renk, toksisite ve kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) gibi avantajlara sahip olmasından dolayı tekstil atıksularının arıtılmasında çok fazla rağbet gören kimyasal arıtım yöntemlerinde, flokulasyon işlemi sonucu atıksudaki kirleticilerin çamura transfer olarak çamur problemi oluşturması bu yöntemin dezavantajını teşkil etmektedir (Robinson at al., 2001; Socha, 1991). Ayrıca kimyasal metodların maliyetinin yüksek olması ve kimyasallardan gelecek ikincil bir kirlilik olasılığı da diğer dezavantajlarını oluşturmaktadır (Mittal et al., 2006).

### 3.2.1. Koagülasyon (pıhtılaştırma)

Kolloidal taneciklerin kolay bir şekilde çökebilecekleri biçimde bir araya gelmeleri koagülasyon demektir. Suyun içerisindeki kirlilik etkenlerinin çökelmeleri veya kum taneleri tarafından tutulmasını sağlayacak duruma getirilmeleri koagülasyonun amacıdır. Suyun içerisinde koagülasyon sisteminde koagülant olarak bilinen bazı elektrolitlerin katılmasıyla jelatinimsi kümeler oluşur ve bu jelatinimsi kümelerin ağırlıkları giderek artmaktadır. Ağırlıkları artan kümeler bir araya gelerek daha büyük kitleler oluştururlar. Son olarak bu büyük kitleler suyun içinde dibe doğru çökerler. Alüminyum sülfat (şap), sodyum alüminat, ferrik sülfat, ferrik klorür ve

ferröz sülfat, suyun temizlenmesinde kullanılan başlıca koagülanlardır (Güler ve Çobanoğlu, 1994).

### **3.2.2. Flokülasyon (yumaklaştırma)**

Flokasyonun kısaca tanımı yapılacak olursa parçacıkların çarpışması sonucu parçacıkların boyutunun artması anlamına gelmektedir. Flokülasyonda amaç taneciklerin birbirleri ile çarpışması sağlanarak parçacıkların iç içe geçmelerini ve yumak haline gelerek çökmelerini sağlamaktır (Metcalf and Eddy, 1991; Davis and Cornwell, 2006). Flokülasyon, patojenleri öldürmek değil de kimyasal ve termal yıkımlardan gelen patojenlere bir kalkan oluşturmak ve bunların seviyelerini azaltmaktır. Flokülasyonda flokülant ajanları kullanılmakta ve organik esaslı polimerler veya polielektrotlardan oluşan flokülantların molekül ağırlıkları da bir hayli yüksek olmaktadır. Organik maddeler ve ağır metaller ile birlikte %60–98 oranında koliform bakterilerin ve %65–99 oranında virüslerin sudan uzaklaştırılması sağlanmaktadır (Cheremisinoff, 2002; Gregory, 1989).

### **3.2.3. Yükseltgenme/indirgenme (oksidasyon/redüksiyon)**

Sulu çözeltilerde meydana gelen ve elektron transferleri sonucu bağlanmış elektron içeren reaksiyonlar redoks reaksiyonları olarak adlandırılmaktadır. Redoks tepkimeleri suyun kimyasal bileşimi hakkında bilgi vermektedir. Suda bulunan oksijen ve klor elektron alma eğilimindedir ve yüksek elektrik potansiyeline sahiptirler. Oksijen ve klor oksitleyicilerdir. Oksijen en yüksek oksitleyici yeteneğine sahip iken hidrojen en yüksek redüksiyon potansiyeline sahiptir. Redoks potansiyeli doğal ve atıksu özelliklerinin temel göstergesidir. Günümüzde redoks ölçümleri içme suyunun antioksidan özelliklerini belirlemek için tek yöntem olarak kullanılabilir. Evsel ve endüstriyel atıksulardaki düşük redoks değerleri ortamda indirgeyici maddelerin varlığına (amonyak, nitrit ve okside olmuş organik maddeler), yüksek redoks değerleri

ise ortamda yükseltgeyici maddelerin varlığına (krom, mangan, oksijen, klor gazı ve hidroliz ürünleri) işaret etmektedir (Goncharuk et al., 2009).

### 3.2.4. İyon değişimi

Atıksuda bulunması istenmeyen katyonların ve anyonların uzaklaştırılmasında kullanılan sistem iyon değiştirme sistemidir. Sudaki bazı iyonlarla katı haldeki iyon değiştiricinin belli bir kısmını oluşturan tamamlayıcı iyonlar bu sistemde yer değiştirirler.  $H^+$  ve  $Na^+$  ile katyonlar,  $OH^-$  ile anyonlar yer değiştirilir.  $HSO_3^-$  aktif grubunu oluşturan reçineler katyon değişiminde, amin gruplarını oluşturan reçineler ise anyon değişiminde kullanılır (Samsunlu, 2006; Muslu, 2002). Çoğunlukla anyon ve katyon değiştiriciler ayrı ayrı kullanılmaktadırlar. Kısaca çok çekici iyonlar, daha az çekici iyonlarla yer değiştirirler (Kowalska, 2008; Schiewer and Volesky, 1995).

İyon değişimi metodu dispers boyalar için çok etkili olmamakla birlikte uygulanabileceği boya ve boyarmadde sınıfının az olması ve maliyetinin yüksek olması en büyük dezavantajlarını oluşturmaktadır. Çözünebilir boyaların uzaklaştırılması, yöntemin iyileştirilebilir olması ve geri dönüşümle adsorban kaybının olmaması avantajlarını teşkil etmektedir (Kocaer ve Alkan, 2002).

### 3.2.5. Dezenfeksiyon

Dezenfeksiyonda kullanılan kimyasallar hastalığa neden olan mikroorganizmaların üremelerini engeller veya öldürücü etki gösterir. Yaygın olarak kullanılan dezenfeksiyon türleri;

- Isı ve ışık (ultraviyole) gibi fiziksel ajanlar,
- Radyasyon, özellikle gama ışınları,
- Klor ve klorlu bileşikler, ozonlama, brom ve iyot gibi kimyasal ajanlardır. Bu dezenfeksiyon türleri içinde en çok tercih edilen dezenfektan klordur ve bu

dezenfektanın uygulama yöntemi olan klorlama en fazla rağbet gören dezenfeksiyon yöntemini teşkil etmektedir (Qasim, 1999).

Arıtımda seçilecek dezenfeksiyonun yöntemi sürekliliği sağlayabilmek, ucuz olması ve kolay kullanılabilirlik açısından önemlidir. Türkiye’de suların arıtılmasında dezenfektan ajanı olarak klor kullanılması yaygındır ve sistematik olarak bu ajanın kullanılması yönetmelik esaslarına bağlanmıştır. Klor suyun içinde eser miktarda çözünmektedir (100 g suda 1 g saf klor çözünebilmektedir). Suyun içinde çözünmeyen klor gaz olarak havaya karışmaktadır ve fazla klor zehirleyici etki taşımamaktadır. Klorun ucuz olması ve kolay temin edilmesi gibi avantajlarından dolayı klorlama ile dezenfeksiyon tercih edilmektedir (Güler ve Çobanoğlu, 1994).

### **3.3. Biyolojik Arıtım**

Biyolojik arıtım, atıksu içerisinde katı halde askıda bulunan veya çözünmüş organik maddelerin atmosfere yayılan kararlı anorganik bileşiklere dönüşmesi için mikroorganizmalar tarafından parçalanması olayıdır (Koca, 2005). Biyolojik arıtım süreci maliyet ve uygulanabilirlik açısından diğer yöntemlere kıyasla daha çok tercih edilen bir yöntemdir (Crini, 2006). Son zamanlarda farklı biyokütle örnekleri kullanılarak uygulanan biyosorpsiyon kullanılarak kirleticilerin uzaklaştırılmaları sağlanabilmektedir (Akar et al., 2009a).

#### **3.3.1. Aerobik arıtım**

Aktif çamur sistemi aerobik arıtım sürecidir. Bir başka deyişle organik maddeleri stabilize etme yeteneğine sahip aktive edilmiş mikroorganizma kitleleri içeren sürekli akış sistemidir (Economic and social commission for western asia, 2003). Tekstil atıksularının arıtımında genel olarak aktif çamur kullanılmaktadır. Bu sistemin uygulanması sonucu sular genellikle renkli olarak çıkmaktadır. Suda çözünen direkt ve bazik boyarmaddelerin rengini aktif çamurla gidermek mümkün olabilir fakat asit boyarmaddeler ve reaktif boyarmaddelerin rengini ise hemen hemen hiç

gidermemektedir. Ayrıca aerobik arıtımda fazla miktarda enerjiye gereksinim duyulmaktadır (Başbüyük vd., 1998; Kargı, 1993).

Havalandırma lagünleri derinliği 1–4 metre arasında değişen havzalarda atıksuları arıtırken çamur geri dönüşümü meydana gelmektedir. Aktif çamur yöntemine benzer bir süreçtir. Havalandırma lagünlerinin geniş yüzey alanı geleneksel aktif çamur süreçlerinden daha fazla sıcaklık etkilerine neden olmaktadır. Bu tür süreçlerde atıksuyun yüzeyi türbinler veya difüzörler gibi doğal olmayan yöntemler ile oksijenlenmektedir.

Damlatmalı filtreler atıksulardan organik maddelerin giderilmesi için en sık kullanılan aerobik biyolojik arıtma işlemidir. Organizmalara bağlı yüksek derecede geçirgen bir yatak içermektedirler ve bu organizmalar atıksudaki organik maddeleri uzaklaştırırken ortamdaki oksijeni kullanarak biyolojik bir çamur tabakası oluşturmaktadırlar. Kaya veya plastik ambalaj materyalleri sıklıkla kullanılan filtre malzemeleridir.

Stabilizasyon havuzlarında algler fotosentez yaparak oksijen üretmektedirler. Bakteri ve algler bu süreçte önemli rol oynamaktadırlar. Karıştırma doğal yoldan (rüzgar, ısı ve fermentasyon) veya mekanik yollarla olmaktadır. Organik atıkların ve endüstriyel atıkların ayrıştırılmasında sıkça kullanılan bir süreçtir. Bu işletme süreci düşük maliyeti nedeniyle daha çok kırsal kesimlerde yaygın durumdadır.

Yüksek yoğunluklu polistren veya polivinilklorürden yapılan diskler üzerinde bakterilerin üretilerek organik maddelerin uzaklaştırıldığı sistemler biyoreaktör sistemleridir. Diskler üzerindeki bakteriler atıksudaki organik maddeleri uzaklaştırırken atıksuda balçık şeklinde bir tabaka oluşturmaktadırlar. Bu süreç damlatmalı filtreler süreci ile benzerlik göstermektedir (Metcalf and Eddy, 1991).

### **3.3.2. Anaerobik arıtım**

Aerobik arıtımda parçalanamayan azo boyarmaddelerin anaerobik arıtımda parçalanması hedeflenmiştir. Bu süreçte oksijen yokluğunda organik ve inorganik

maddeler biyolojik dönüşüme uğramaktadırlar (Metcalf and Eddy, 1991). Ek karbon ihtiyacı doğrultusunda gerçekleşen anaerobik arıtımda, ek karbon karbondioksite dönüşürken elektronlar açığa çıkmakta ve azot bağları bu elektronlar ile reaksiyona girerek azot bağlarının kırılması sağlanmaktadır. Bu süreç sonunda reaktif azo boyarmaddelerin anaerobik süreçte giderilmesi mümkün kılınmaktadır (Robinson et al., 2001).

Anaerobik sindiriciler yaygın olarak standart oran ve yüksek oran olmak üzere iki sınıfta incelenebilmektedir. Standart oranlı sindiriciler genellikle 30–60 gün arasında ısıtılmamış ve karışmamış ortamda korunmaktadır. Yüksek oranlı sindiriciler ise 15 gün veya daha az bir sürede ısıtılmış ve karışmış ortamda korunmaktadır.

Anaerobik sindiriciler genellikle yüksek organik içerikli atık çamur ve atıksuların arıtılmasında kullanılmaktadır. Bu sistemler metan bakterilerinin yavaş büyüme hızı göstermesi, çürütücülerin büyümesi için uzun saklama süresi, yeterli arıtımın sağlanabilmesi için yüksek sıcaklıkların gerekmesi ve H<sub>2</sub>S gazı oluşturduğu için koku problemlerinin meydana gelmesi gibi dezavantajlara sahiptir. Yakıt olarak kullanılabilen metan gazı üretmesi ve aerobik arıtımla karşılaştırıldığında daha az çamur üretmesi, anaerobik arıtımın en büyük avantajlarını oluşturmaktadır (Metcalf and Eddy, 1991; Kargı, 1993).

### **3.4. Biyolojik İyileştirme (Biyoremediasyon)**

Biyoremediasyon doğrudan veya dolaylı olarak kirlenmiş bölgede mikroorganizmalar kullanılarak atıksularının biyolojik olarak iyileştirilmesidir. Biyoremediasyon uygulamaları fiziksel arıtım yöntemlerini takip etmektedir fakat fiziksel arıtım yöntemlerinden daha ekonomiktir (Sayler and Ripp, 2000).

#### **3.4.1. Doğal arıtım yöntemleri**

Doğal arıtım yöntemleri fiziksel, kimyasal ve biyolojik süreçlerden faydalanmak üzere tasarlanmış su, bitkileri, toprak, mikroorganizmalar ve atmosfer etkileşimi gibi

doğal ortamlarda gerçekleşen süreçlerdir. Bu sistemler yapı ve maliyet açısından oldukça uygun sistemlerdir. Kırsal alanlar ve küçük işletmeler için kullanılabilirlikleri daha yaygındır. Ancak su bitkilerinin yetiştiği sulak arazi şartlarının yeterli olması gerekmektedir. Tüm doğal arıtım sistemlerinde bütün katıların uzaklaştırılması için mekanik ön işleme tabi tutulması gerekmektedir. Doğal arıtım sistemleri, su bitkileri, toprak iyileştirilmesi ve inşa edilmiş sulak alanlar olarak sınıflandırmak mümkündür (Metcalf and Eddy, 1991; Reed et al., 1988). Bu arıtım sistemlerin içinde en yaygın olarak kullanılan su bitkileridir. Sulak alanlarda kullanılacak olan su bitkilerinin kullanılacağı yere adapte olan bir tür olması ve besin maddeleri (N ve P) yönünden zengin atıklara dayanıklı bitkiler olması gerekmektedir (Öztürk vd., 2005). Günümüzde yer altı sulak alanlarda en fazla kullanılan su bitkileri *Scirpus sp.*, *Typha sp.*, ve *Phragmites sp.* türleridir. Su bitkileri organik maddeleri çözünmez hale getirerek çevreye verecekleri zararları en aza indirirler ve nitrifikasyon-denitrifikasyon hızını artırırlar. Bu bitkiler görünüm açısından da çevreye güzellik kattıkları gibi çevreye toksik etkileri yoktur ve toplumlarının ekonomisinin gelişmesine yardımcı olmaktadır. (Belmont et al., 2004; Öztürk vd., 2005).

### 3.4.2. Biyoyıkım (biyodegradasyon)

Çeşitli kirleticilerin, organik maddelerin biyolojik materyaller kullanılarak yıkılması olayı biyoyıkımdır. Atıksulardaki kirleticilerin gideriminde kullanılan alternatif bir yöntemdir. Mikroorganizmaların özellikle beyaz çürükçül mantarların kullanıldığı bu yöntemde mikroorganizmaların sentezlediği enzimler ile organik maddelerin yıkım sağlanabilmektedir. Bu yöntemde yıkım sonucu oluşan maddelerin toksik özelliğinin iyi belirlenmesi gerekmektedir (Gibson, 1968; Çabuk et al., 2006).

### 3.4.3. Biyomineralizasyon

Organik maddelerin inorganik bileşenlere tamamen yıkımı biyomineralizasyonun tanımını teşkil etmektedir. Bu sistemde sülfat indirgeyici bakteri ve *Citrobacter* türleri etkin bir rol oynamaktadır. Mineral üreterek sülfat



indirgeyen *Desulfotomaculum auripigmentum* bakterisi arsenatı ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ) arsenite ( $\text{AsO}_3^{3-}$ ) indirgeyerek sülfid mineral kompleksi  $\text{As}_2\text{S}_3$  şeklinde çökeltir. Bu işlemde oluşan  $\text{As}_2\text{S}_3$  minerali hem hücreler arası hem de hücre dışında oluşmaktadır. Bu işlemle arsenik gibi toksik etkisi olan bileşikler mikrobiyal olarak ortamdan arıtılabilmektedir (Madigan and Martinko, 2006).

#### **3.4.4. Biyolojik zenginleştirme (biyoliçing)**

Sülfid içeren maden cevherlerinden mikroorganizmalar yardımı ile Cu, Pb, U, Zn, Au'nun ayrılması için ticari ölçekte kullanılan bir uygulama biyoliçing olarak tanımlanmaktadır. Biyoliçing uygulamasında kullanılan bakteriler büyümeleri için gereken enerjilerini demir veya kükürdün yükseltgenmesi ile sağlamaktadırlar. Genel olarak asitli bölgelerde büyümektedirler ve karbon kaynakları  $\text{CO}_2$ 'dir. Düşük oranda cevher bulunan maden atıklarında çıkartılmakta olan bileşiği zenginleştirerek ortamdan ayrılmasını sağlamaktadırlar (Babel and Dacera, 2006).

### **3.5. İleri Arıtım Yöntemleri**

İleri arıtım yöntemleri ikincil arıtmaların yetersiz kaldığı durumlarda veya ikincil arıtmaların yerine kullanılabilir. Fosfor, azot, ağır metaller gibi anorganik kirleticiler, organik ve sentetik organik maddeler ile renk, koku ve bulanıklık gibi parametrelerin giderilmesi ileri arıtım yöntemleri ile sağlanabilmektedir (Metcalf and Eddy, 1991). Her ne kadar ileri arıtım yöntemleri atıksuların arıtılmasında çok etkili olsalar da yüksek maliyetleri, kullanım olanaklarının ticari ölçüde sınırlı olması ve yüksek enerji gereksinimi en büyük dezavantajlarını oluşturmaktadır (Crini, 2006).

#### **3.5.1. Nitrifikasyon/denitrifiaksiyon**

Ortamda bulunan amonyum derişiminin önce amonyumun nitrate dönüştürülmesi daha sonra da oksijensiz ortamda nitratın azot gazına dönüştürülmesi ile

belirli bir değerin altına indirilmesi nitrifikasyon işleminin amacıdır (Yang et al., 1999). Biyolojik nitrifikasyon iki bakteri çeşidi ile sağlanabilmektedir. Bu bakteriler nitrosomonas ve nitrobakterlerdir. Nitrosomonaslar amonyağı okside ederek ürün olarak nitrite çevirirler ve nitrobakterlerde nitriti nitrata dnştrrlenir. Denitrifikasyonda oksijensiz ortamda dışarıdan bir karbon kaynağı verilerek nitrat azot gazına indirgenir (Eckenfelder, 2000; Altınbaş, 2001).

### **3.5.2. Fosfor giderimi**

#### **3.5.2.1. Biyolojik fosfor giderimi**

Mikroorganizmalar enerji nakli ve hücre sentezlerinde fosforu kullanmaktadırlar ve fosfor suda ortofosfat, polifosfat ve organik bağlı fosfor olarak bulunmaktadır. Mikroorganizmaların gerek hücre sentezi gerekse enerji naklinde fosforu kullanıyor olması sonucu onların dokularının sudaki ortofosfat, polifosfat ve organik bağlı fosfora bağlanarak biyolojik olarak fosforun giderilmesi sağlanmaktadır. Bu süreçle %10 ile %30 arasında değişen bir verim ile fosforun giderilmesi sağlanmaktadır. Daha yüksek verim elde edebilmek için geliştirilmiş biyolojik fosfor giderim süreçleri uygulanabilmektedir. Bu süreçte mikroorganizmalar sırasıyla anaerobik ve aerobik koşullara maruz bırakılmaktadırlar (Metcalf and Eddy, 1991). Bu sistemin avantajları düşük kimyasal maliyeti ve kimyasal çöktürme işlemine nazaran daha az çamur üretmesidir (Tchobanoglous et al., 2003).

#### **3.5.2.2. Kimyasal fosfor giderimi**

Atıksuda fosforun çöktürülmesi için alüminyum, demir ve kalsiyum gibi katyonların tuz formları kullanılmaktadır. Atıksuda znmş olarak bulunan fosfor katyonlar ile çöktürülmektedir. Daha sonra fosfor mikroorganizmaların yapısına girmektedir ve mikroorganizmaların çöktürülmesi ile atıksulardan fosforun uzaklaştırılması sağlanmaktadır. Kimyasal fosfor giderimi ile fosforun ortofosfat formu uzaklaştırılabilmektedir. Diğer fosfor formlarının (polifosfat ve fosfat içeren tanecikler)

biyolojik, koagülasyon, adsorpsiyon, filtrasyon gibi yöntemlerle atıksulardan uzaklaştırılabilmesi sağlanmaktadır. Dozaj miktarı, pH ve ulaşılabilen fosfat derişimi bu arıtımdaki önemli parametrelerdir (Water Environmental Federation, 1998).

### 3.5.3. Ozonlama

Normal sıcaklık ve basınç altında gaz halinde bulunan ozonun çözünürlüğü, sıcaklık, ozonun gaz halindeki basıncı ve pH ile değişiklik göstermektedir. Kararsız bir yapıda bulunan ozonun bozunma hızı da sıcaklık ve pH parametreleri ile değişmektedir. Reaktif olmayan doymuş hidrokarbonlar ve halojenli alifatik maddelerin tam olarak parçalanması sadece ozon kullanarak mümkün olmamaktadır. Ozon ile birlikte ek bir enerji (ultraviyole ışığı veya ses) kaynağı kullanıldığı zaman kararlı bileşiklerin parçalanabilmesi sağlanmaktadır. Kararsız bir yapıya sahip olmasından dolayı ozonun depolanması ve taşınması çok zordur. Bu nedenden ötürü ozonun, kullanılacağı yerde üretilmesi gerekmektedir (Slokar and Marechal, 1997; Wu and Wang, 2001, Lopez et al., 1999). Ozonlandıktan sonra çıkış sularının tekrar kullanılabilirliği arıtım tesisleri için su ve kimyasal madde tasarrufu sağlamaktadır (Perkins et al., 1995).

### 3.5.4. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon endüstriyel ve evsel atıksularda çözünmüş haldeki anorganik ve organik maddelerin uzaklaştırılmasında sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. Adsorpsiyon olayı Van der Waals kuvvetleri adı verilen moleküller arası çekimden oluşmaktadır. Bu nedenle adsorpsiyon ajanı olarak en çok aktif karbon kullanılmaktadır ve karbon, polar olmayan maddeleri özellikle organik maddeleri iyi adsorbe etmektedir (Eckenfelder, 2000). Boyarmaddelerin adsorpsiyonu, boyarmadde molekülünün yapısına, sübstitüentlerin konumuna ve sayısına bağlıdır (Reife and Freeman, 1996).

Adsorpsiyon yöntemi fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon olmak üzere iki sınıfta incelenebilmektedir. Fiziksel adsorpsiyonda elektron alışverişi bulunmadan adsorbat ve adsorbent arasındaki Van der Waals etkileşimleri söz konusudur. Kimyasal

adsorpsiyonda ise elektron alışverişi söz konusudur ve adsorbat ile adsorbent kimyasal bağ ile birbirlerine bağlıdır (Smith, 1981). Atıksuların çoğu karmaşık yapıda oldukları için her maddenin adsorplanma kapasitesi farklılık göstermektedir. Adsorplanma kapasitesini etkileyen faktörler çözünürlük ve moleküler yapıdır. Maddelerin çözünürlüğü arttıkça adsorplanabilirliği de azalabilmektedir ve moleküler yapıda zincir uzadıkça çözünürlüğün azalmasından ötürü düz zincirler dallı zincirlere göre daha az adsorplanma kapasitesine sahip olabilmektedir (Eckenfelder, 2000; Dabrowski, 2001; Gupta and Suhas, 2009).

### 3.5.5. Membran uygulamaları

Membran uygulamaları ultrafiltrasyon, elektrodializ ve ters ozmos olarak gruplandırılabilir.

Ultrafiltrasyon, elektrodializ ve ters ozmos yöntemlerinde karşılaşılan, giriş suyunun ön arıtımı güçlüğüne gidermek için kullanılan bir tekniktir. Askıda katı maddelerin ve koloidal organik maddelerin membranların tıkanmaması için mümkün olduğunca uzaklaştırılması gerekmektedir. Membranların ömrünün uzatılması için membran ünitelerine giren suyun iyileştirilmesi ve bulanıklığın azaltılması gerekmektedir. Ultrafiltrasyon yönteminde kullanılan membranlar ters ozmos yöntemindeki membranlar ile benzerlik göstermektedir. Ancak bu membranlar daha gözeneklidir ve uygulanan basınçtan dolayı suyun akış hızı fazladır. Bu nedenlerle basit moleküller bu membranlarda tutulamazlar, aksine daha büyük moleküller tutulabilmektedirler (Demir vd., 2000; Eckenfelder, 2000).

Elektrodializ yönteminde katyon ve anyon değiştirici membranlar bulunmaktadır. Sistemde sırası ile katyon değiştirici membranlar katyonları geçirirken anyonları tutmakta, anyon değiştirici membranlar ise anyonları geçirirken katyonları tutmaktadır. Katyon değiştirici veya anyon değiştirici membranların bu geçirmeme olayları katyon değiştiricilerin yüksek negatif yük, anyon değiştiricilerin ise yüksek pozitif yüke sahip olarak anyon veya katyonları itmesinden kaynaklanmaktadır. Giriş

suyunun bulanıklığı ve  $\text{CaCO}_3$  veya  $\text{CaSO}_4$  çökmesi bu sistemde karşılaşılan zorluklardır. Giriş suyunun bulanıklığı ultrafiltrasyon ile giderilebilmektedir.

Herhangi bir çözelti saf bir çözücünden yarı geçirgen bir membran ile ayrıldığında çözücü çözelti tarafına doğru geçiş yapmaktadır ve bu olay ozoz olarak adlandırılmaktadır. Çözücünün çözeltiliye doğru olan akımın engelleyebilmek için bir basınca gerek vardır ve bu basınca da ozmotik basınç adı verilmektedir. Ters ozmoz alayında ise ozmotik basınçtan daha yüksek bir basınç ile çözücünün çözelti tarafından saf çözücü tarafa geçmesi sağlanmaktadır. Sistemde membranların bulunduğu üniteye giriş suyu verilmekte ve çıkış suyu toplanmaktadır. Atıksular ise ayrı bir çıkıştan toplanmaktadır. Ters ozmos yöntemi ile genellikle atıksulardaki tuzluluk giderilmektedir. Yeterli polar özelliğe sahip organik çözücüler, humik asit ve pestisitlerde bu yöntem ile tutulabilmektedir (Başbüyük vd., 1998, Cing, 2001)

### 3.5.6. Fotokimyasal ve elektrokimyasal arıtım

Fotokimyasal yöntemde genellikle cıva ark lambalarıyla sağlanan UV radyasyonu ile boya molekülleri  $\text{CO}_2$  ve  $\text{H}_2\text{O}$ 'ya dönüşmektedir. Yüksek derişimdeki hidroksil molekülleri (parçalanma sonrası iki tane hidroksil molekülü oluşur) UV ışığının hidrojen peroksiti aktive ederek kimyasal oksidasyonu ile oluşmaktadır. Organik maddenin veya boyarmaddenin giderim hızı pH'a, boyarmaddenin yapısına ve UV radyasyonun şiddeti gibi parametrelere bağlıdır (Robinson et al., 2001). Etkili bir renk gideriminin oluşması için optimum hidrojen peroksit uygulanması, UV radyasyonun şiddetinin fazla olması ve pH'nın 7 olması gerekmektedir. Bu yöntemde aktif çamurun oluşmaması ve ortama kötü koku bırakan organik maddelerin azaltılması avantajlarını teşkil etmektedir (Slokar and Marechal, 1997).

Tüm boyalar üzerinde etkili olmayan elektrokimyasal yöntemde demir veya alüminyum elektrotlara elektrik akımı verilerek demir veya alüminyum katyonları oluşturulur. Oluşan demir veya alüminyum bileşiklerini çöktürmek için atıksu çökeltme havuzlarına alınır. Bu yöntemle asidik boyarmaddelerin giderilmesi sağlanmaktadır. Yüksek maliyet, arıtım sürecinde oluşan kloroorganik bileşiklerinin fazla olması, arıtım

sonrasında çamur miktarının fazla olması gibi dezavantajlara sahiptir (Cing, 2001; Naumczyk et al., 1996; Mishra and Tripathy, 1993; Gahr et al., 1994; Robinson et al., 2001).

### 3.6. Tekstil Atıksularının Özellikleri ve Çevreye Etkileri

Tekstil endüstrisi günlük hayatımızın yanı sıra dünya ekonomisinde de önemli bir rol oynamaktadır. Doğal ve fabrikasyon elyaflar kullanılarak kumaş ve diğer tekstil ürünleri üreten tesisler tekstil endüstrisini oluşturmaktadır. İplik ve kumaşların boyanması, terbiye edilmesi, baskılanması, bu materyallerin işlenerek kumaş, halı, triko gibi tekstil ürünlerine dönüştürülmesi tekstil endüstrisinde kullanılan işlemlerdir. Tekstil endüstrisi büyük miktarlarda su tüketirken (ortalama 150 L su ile 1 kg pamuk boyanmaktadır) bu tüketime paralel olarak büyük miktarlarda atıksu üretmektedir (Hai et al., 2006; Tünay, 1996, Banat et al., 1996).

Önemli kimyasal kirleticiler içeren tekstil atıksularında kanserojen aminler, halojen taşıyıcılar, pentaklorofenol, serbest formaldehit, çeşitli polimerik, organik ve inorganik bileşikler, koruyucu madde, yanmayı geciktirici ve yumuşatıcı maddeler içeren boyarmaddeler bulunmaktadır (Correia et al., 1994, Banat et al., 1996). Ayrıca tekstil atıksuları, kompleks metaller ve serbest iyonik metaller gibi ağır metallerde içermektedir (Rybicki et al., 2004; Hill et al., 1993). Bu atıksuların içindeki kirleticiler biyomagnifikasyon yolu ile canlıların vücut yapılarına taşınmaktadırlar (Connell, 1989).

Elyaf tekstil endüstrisinin hammaddesidir ve tekstil endüstrisinde elyafların yıkanmasında ve boyanmasında kullanılan kimyasallardan ve elyafların yapısından gelen maddelerin çok çeşitli olmasından dolayı bu endüstriden çıkan atıksular çok kompleks bir yapıya sahiptir. Klasik atıksu arıtım tesisleri bu atıksuların arıtılmasında yetersiz kalmaktadır (Pagga and Brown, 1986; Donlon et al., 1997; Rajaguru et al., 2000). Türkiye’de Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliğinde belirtilen standartlar arasında renkle ilgili bir parametre bulunmamasından dolayı, tekstil endüstrisi atıksularında daha çok KOİ, BOİ ve AKM giderimi asıl amaç olmuştur (Tezer, 2002; Tatlı, 2003).

Tekstil atıksularının özellikleri çok değişken olduğundan uygulanacak teknoloji bilindiğinde atıksuyun özelliği hakkında bilgi sahibi olmak mümkündür. Atıksuyun özelliklerini belirleyen parametreler bulunmaktadır. Bu parametreler; toplam katı madde, çökebilir katı madde, renk, koku, bulanıklık gibi fiziksel parametreler; KOİ, azot, pH, ağır metaller, toksik maddeler, fosfor gibi kimyasal parametreler; algler mantarlar, bakteriler ve suda yaşaya canlılar gibi biyolojik parametreler ve radyoaktif elementler gibi radyoaktif parametrelerdir (Şengül, 1991; Tüfekçi et al., 2007).

Yüksek maliyet ve bertaraf sorunlarından dolayı henüz tekstil endüstrisinde büyük ve geniş ölçekte geleneksel arıtım yöntemlerinin kullanılışı pek yaygın değildir (Ghoreishi and Haghigi, 2003).

Tekstil atıksularında bulunan organik maddeler alıcı ortamda koku ve tat oluşumuna neden olmakta ve sıcaklığında etkisi ile suda yaşayan canlılar bu organik maddelerin hızlı bir şekilde ayrışmasına neden olmaktadır (Demir vd., 2000; Kök, 1998). Ayrıca tekstil terbiyesinin değişik işlemlerinde ve tekstil ürünlerinin renklendirilmesinde protein, selüloz ve sentetik yapıli elyafların değişik boyarmadde grupları ile boyanmasında önemli miktarda tuz tüketilmektedir. Bu tuzlar genellikle NaCl ve Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tuzlarıdır. Tekstil endüstrinin belirli işlemlerinde kullanılan bu tuzlar tekstil atıksularında fazla miktarlarda bulunmakta ve gelecekte önemli problemlere neden olacağı vurgulanmaktadır (Atav vd., 2009).

Tekstil endüstrisinde geniş bir ölçüde sentetik boyarmaddeler özellikle suda çok iyi çözünebilen reaktif boyarmaddeler kullanılmaktadır. Reaktif boyarmaddeler elyafa kovalent bağ ile bağlı oldukları için kararlı bileşiklerdir. Onların bu yapıları ısı, oksidasyon ajanları, ışık ve biyolojik bozunma gibi süreçlerle uzaklaştırılmalarını zorlaştırmaktadır (Tunalı Akar et al., 2009a). Atıksulardaki boyarmaddeler alıcı ortamlardaki fotosentetik hayatı olumsuz etkilemektedir. Bu yüzden atıksulardan uzaklaştırılmaları önemli çevresel sorunlar arasındadır (Aksu and Dönmez, 2003, Akar et al., 2008).

## BÖLÜM 4

### BİYOSORPSİYON

#### 4.1. Biyoteknoloji

Biyoteknoloji çevre ve insan sağlığına zarar vermeden biyolojik sistemlerin mühendislik ilkeleri esas alınarak mal ve hizmet üretiminde kullanılması olarak tanımlanmaktadır (Shmaefsky, 2006; Evans and Furlong, 2003). Biyoteknolojik gelişmeler M.Ö. 3000’li yıllarda ekmeğin mayalanması ve alkolik mayalanma ile başlasa da biyoteknoloji terimi ilk olarak 1919 yılında Macar mühendis K’aroly Ereky tarafından kullanılmıştır (Telefoncu, 1995; Nill, 2002; Shmaefsky, 2006). Bu terimin kullanılmasından sonraki biyoteknolojik gelişmelerin tarihsel gelişimi 3 dönem altında incelenmektedir;

1) Geleneksel biyoteknoloji dönemi, 1919 ve 1930’lu yıllar arasındaki gelişmeleri içeren dönemdir. Sitrik asit üretimi ve penisilinin Alexander Fleming tarafından bulunması geleneksel biyoteknoloji döneminin en önemli biyoteknolojik gelişmelerini oluşturmaktadır (Erbaş, 2008; Telefoncu, 1995; DPT, 2000).

2) Ara dönem, 1940 ve 1973’lü yıllar arasını kapsayan dönemdir. Genomlarda köklü bir değişiklik yapılmadan biyolojik sistemlerin sanayide kullanım alanları bu dönemde ilerleme kaydetmiştir. Enzim, protein gibi maddelerin üretimi biyoteknolojik olarak geliştirilmiştir. Penisilin üretimi bu dönemde gerçekleştirilmiştir.

3) Modern biyoteknoloji dönemi, 1980’li yıllardan günümüze kadar gelişmiş ve modern tekniklerin biyolojik sistemlere uygulanmasıyla yapılan çalışmaları kapsayan dönemdir.

Biyoteknoloji, genetik mühendisliği alanında, tarım ve hayvancılıkta, gıda sektöründe, askeri alanda, enerji sektöründe, tekstil sektöründe ve çevre kirliliğinin önlenmesinde önemli kullanıma sahiptir (Erbaş, 2008).



#### 4.1.1. Çevre biyoteknolojisi

Teknolojinin hızla ilerlemesi ile birçok yeni sanayi dalı oluşmuş, eski sanayi dalları kendilerini geliştirmiş ve artan nüfusla birlikte çevresel sorunlar önlenemez bir şekilde artmıştır. Artan bu çevresel sorunların önüne geçmek için çeşitli mekanizmalar geliştirilmiştir. Çevre biyoteknolojisi bu mekanizmalardan birini teşkil etmektedir. Çevresel sorunların en önemlilerinden biri de atık sulardır. Atık suların sağlıklı olarak arıtılıp tekrar doğal su sistemine sokulabilmesi için kullanılan en önemli teknikler çevre biyoteknolojisi dalı içerisinde bulunmaktadır. Çevre biyoteknolojisinde mikroorganizmaların kullanılması, etkili bir arıtım sağladığı gibi bu kullanım az enerji ihtiyacı, yüksek basınç gerektirmemesi, parçalanması zor atıkların etkili bir şekilde arıtılması gibi avantajları ile ön plana çıkmaktadır (Telefoncu, 1995; Evans and Furlong, 2003).

#### 4.2. Biyosorpsiyon

Biyosorpsiyon, sulu çözeltilerdeki çeşitli derişimlerde birikmiş kirleticilerin biyolojik materyaller kullanılarak uzaklaştırılmasında kullanılan, fiziko-kimyasal süreçler içeren biyoteknolojik bir yöntem olarak tanımlanabilmektedir (Tsezos and Bell, 1989; Aksu and Yener, 1998; Aksu et al., 1999).

Biyosorpsiyon sistemi, sulu çözeltilerdeki çözünebilir veya çözünemeyen organik ve inorganik kirleticilerin uzaklaştırılmasında etkili bir yöntemdir. Bu kirleticilerin büyük bir bölümünü boyarmaddeler ve metaller başta olmakla birlikte, lantanitler, aktinitler, metaloidler ile bu maddelerin çeşitli radyoizotopları, fenoller ve pestisitler oluşturmaktadır. Biyosorpsiyon yönteminde daha çok ölü hücreler kullanılmaktadır. Biyosorpsiyon yönteminde hücre metabolizmasından bağımsız bir olay söz konusudur. Sulu ortamdaki kirleticilerin biyosorpsiyonunda genel olarak adsorpsiyon, absorpsiyon, kompleks oluşturma, iyon değişimi, mikro çökeltme, elektrostatik etkileşim ve şelatlaşma gibi mekanizmalar etkili rol oynamaktadır (Veglio and Beolchini, 1997; Vijayaraghavan and Yun, 2008; Wang and Chen, 2006; Volesky, 2003).

Biyosorpsiyon yöntemi 1980’li yıllarda tanımlanmış bir süreçtir. Biyoteknolojik gelişmelere paralel olarak çevresel sorunların artması ile biyosorpsiyon yöntemi, alternatif bir yöntem olarak 1980’li yılların başlarında etkili ve ekonomik bir arıtım sistemi olarak ABD ve Kanada’da uygulanmaya başlamış ve günümüze kadar geliştirilen bir yöntem olarak biyoteknolojide yerini almıştır (Kratochvil and Volesky, 1998; Tsezos, 2001).

Biyosorpsiyon yönteminin ekonomik olması, biyokütlelerin kirleticilerin toksisitesinden etkilenmemesi, giderim düzeyinin yüksek ve hızlı olması, biyosorpsiyon sonucunda tutuklanmış biyokütlelerden kirleticilerin geri alınması sağlanarak tekrar kullanılabilmesi gibi avantajları bu yöntemin tercih sebepleri arasında bulunmaktadır (Chojnacka, 2010).

#### **4.3. Biyosorpsiyonda Kullanılan Biyosorbanlar**

Sulu çözeltilerden kirleticilerin uzaklaştırılmasında, alternatif arıtım sistemi olarak rolü bulunan biyosorpsiyon yönteminde genel olarak kullanılan biyosorbanlar, fungi, alg, bakteri, maya, aktif çamur ve doğada bulunan bitkilerin çeşitli bileşenleri gibi materyallerdir (Çizelge 4.1) (Volesky; 1990; Sternberg and Dorn, 2002). Ayrıca çeşitli biyolojik kökenli endüstriyel atıklarda bu amaçla kullanılan biyosorbanlar arasında yer almaktadır (Chubar et al., 2004).

Bakteri, alg, fungi gibi biyosorbanların hücre duvarlarında lipit, protein, polisakkarit, kitin, fosfolipit, selüloz ve lignin gibi çeşitli fonksiyonel gruplar bulunmaktadır. Bu nedenle boyarmaddelerin veya diğer kirleticilerin bağlanabileceği çeşitli fonksiyonel gruplar içeren mikrobiyal kültürler, ekonomik besiyerlerinde kolay ve hızlı olarak biyokütle oluşturabildiğinden dolayı biyosorpsiyon sürecinde en çok tercih edilen materyallerdir (Munoz et al., 2006; Reife and Freeman, 1996).

Biyosorpsiyonda serbest biyokütleler kullanılabildiği gibi biyokütlelerin çeşitli destek maddelerine immobilize edilmesi ile de kullanımı mümkündür (Mahan and Holkembe, 1992). İmmobilizasyon biyosorbanın çeşitli immobilizasyon ajanları (silika jel, aljinat gibi) veya farklı bir biyokütle ile tutuklanması, bir bakıma korumaya

alınması işlemidir (Mahan and Holkembe, 1992; Çabuk et al., 2007). İmmobilizasyonun biyosorbanların biyosorpsiyon özelliklerinin geliştirilmesi için uygulanan bir başka işlem ise modifikasyondur. Çeşitli modifikasyon ajanları (NaOH, HCl, CaCl<sub>2</sub> anyonik veya katyonik yüzey aktif maddeler gibi) ile gerçekleştirilen bu işlemdeki süreç, amaç doğrultusunda immobilizasyon süreci ile benzerlik göstermektedir (Tsezos and Volesky, 1981; Özcan et al., 2007). Biyoküteller bu işlemler sayesinde önemli biyosorban karakteristikleri kazanmaktadırlar (Mao and Won, 2009).

**Çizelge 4.1.** Biyosorpsiyon sisteminde kullanılan biyosorbanlara örnekler.

Biyokütle	Boya	Maksimum Biyosorpsiyon Kapasitesi (mg g <sup>-1</sup> )	Referans
<b>Bakteriyel</b>			
<i>Bacillus macerans</i>	Bazik Mavisi 41	89,2	Atar et al., 2008
<i>Paenibacillus macerans</i>	Asit Mavisi 225	94,98	Çolak et al., 2009
<b>Algal</b>			
<i>Azolla filiculoides</i>	Asit Kırmızısı 274	109	Padmesh et al., 2006
<i>Enteromorpha prolifera</i>	Asit Kırmızısı 337	210,90	Özer et al., 2005
<b>Bitkisel</b>			
Pamuk bitkisi sapı	Remazol Siyahı	35,7	Tunç et al., 2009
Kahve kabukları	Metilen Mavisi	111,11	Oliveira et al., 2008
<b>Hayvansal</b>			
Kitosan (karides kabuğundan elde edilen)	Reaktif Kırmızısı 141	68	Sakkayawong et al., 2005
<b>Fungal</b>			
<i>Neurospora crassa</i>	Asit Kırmızısı 57	113,6	Akar et al., 2006
<i>Lentinus sajor-caju</i>	Reaktif Kırmızısı 120	182,9	Arıca and Bayramoğlu, 2007
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	Astrazon Mavisi	70,0	Farah et al., 2007
<i>Rhodotorula mucilaginosa</i>	Remazol Mavisi	130,16	Ertuğrul et al., 2009

#### **4.4. Fungal Biyosorpsiyon**

Fungal kültürler geniş bir yelpazedeki boyarmaddelerin renginin giderilmesinde etkili bir rol oynamaktadır (Fu and Viraraghavan, 2001). Litaretürde, tekstil atık sularından boyarmaddelerin uzaklaştırılmasında fungusların kullanımı ile ilgili pek çok çalışma mevcuttur (Faraco et al., 2009). Fungal biyoküteller karmaşık yapılı boyarmaddeler ile etkileşim halindedir. Literatürdeki çalışmalar fungal biyokütellerin hücre duvarlarında bulunan karboksil, lipit, fosfat ve amino gibi grupların boyarmaddelerle etkileşim halinde olduğunu göstermektedir (Fu and Viraraghavan, 2002). Fungal biyoküteller çeşitli endüstriyel fermentasyon süreçlerinde kullanılmakta ve bu süreçlerin sonunda atık olarak ortama bırakılmaktadırlar. Fermentasyon sonucunda oluşan atık fungal biyoküteller belirli işlemler sonucunda biyosorbanlara dönüştürülerek ekonomik biyosorbanlar olarak kullanılabilirler (Volesky, 1990). Bu nedenlerden dolayı biyosorpsiyon sisteminde ve özellikle boyarmadde uzaklaştırılmasında fungal biyokütellerin kullanımı önem kazanmaktadır (Wase and Forster, 1997; Fu and Viraraghavan, 2002).

#### **4.5. Biyosorpsiyonu Etkileyen Faktörler**

##### **4.5.1. pH**

Ortam pH'sı hem biyosorban yapısındaki fonksiyonel grupları hem de çözelti kimyasını etkilediğinden biyosorpsiyon için oldukça önemli bir parametredir. Bu nedenle biyosorban üzerine biyosorplanan madde miktarı ortamın pH'sına bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Düşük pH değerlerinde biyosorban yüzeyi protonlandığı için katyonik, yüksek pH değerlerinde bu kez yüzeyin deprotonizasyonuna bağlı olarak anyonik veya noniyonik karakterli maddelerin biyosorpsiyonu artış göstermektedir (Madrid and Camara, 1997; Elmahadi and Greanway, 1991; O'Mahony et al., 2002; Gadd and White, 1985).

#### **4.5.2. Sıcaklık**

Sıcaklık, biyosorpsiyonda rol oynayabilen önemli bir faktördür (Banat et al., 1996; Fu and Viraraghavan, 2001). Literatürdeki çalışmalara göre ortamın sıcaklığına bağlı olarak sıcaklık artışı ile biyosorpsiyonun arttığı, azaldığı veya değişmediği gözlemlenebilmektedir (Zhou and Banks, 1993; Hu, 1996; Gallagher et al., 1997). Tekstil atıksuları yüksek sıcaklıklarda bulunabildiğinden boyarmadde için sıcaklık parametresinin de izlenmesi önem arz etmektedir (Banat et al., 1996; Fu and Viraraghavan, 2001).

#### **4.5.3. Boyarmadde başlangıç derişimi**

Başlangıç boyarmadde derişimi biyosorpsiyonda etkili bir rol oynamaktadır. Başlangıç boyarmadde derişiminin artması ile biyosorbanın biyosorplayacak madde miktarı da artmaktadır. Belirli bir noktadan sonra biyosorban sistemi maksimum kapasiteye ulaştığı zaman başlangıç boyarmadde derişiminin artması ile biyosorplanacak madde miktarı değişmemektedir (Kumari and Abraham, 2007).

#### **4.5.4. Karıştırma hızı**

Biyosorpsiyon hızını etkileyen parametrelerden biri de kesikli sistemde karıştırma hızıdır. Karıştırma hızının artması ile biyokütle etrafındaki por difuzyonunun artışına bağlı olarak biyosorpsiyon kapasitesi artmakta ve karıştırma hızı biyosorpsiyonda hızı sınırlayan bir parametre olarak nitelendirilebilmektedir (Benefield et al., 1982).

#### **4.5.5 Biyosorban dozu ve biyosorbanın tanecik boyutu**

Biyosorpsiyon yöntemi yüzey alanı olayı olduğu için kullanılacak biyosorbanın yüzey alanının geniş ve gözenek hacminin büyük olması istenmektedir. Biyosorbanın gözenek hacmi arttığı zaman yüzey alanı artmaktadır ve biyosorplanacak madde miktarı

da orantılı olarak bir artış göstermektedir. Ayrıca biyosorban miktarı da biyosorpsiyon sisteminde önemli bir faktördür ve biyosorban miktarı arttıkça biyosorpsiyon verimi de belirli bir biyosorban miktarına kadar artış göstermektedir (Chu and Chen, 2002).

#### **4.5.6. Yabancı iyon etkisi**

Tekstil endüstrisinde boyama sürecinde çeşitli tuzlar, yüzey aktif maddeler kullanılmaktadır. Bunun sonucunda tekstil atık sularında yüzey aktif maddeler, çeşitli tuzlar, kirletici anyonlar ve metaller bulunmaktadır. Ortamdaki bu kirletici iyonlar boyarmadde molekülü ile biyosorbana biyosorplanabilmek için bir yarış halindedirler. Bu yarış bazen boya moleküllerinin biyosorbana bağlanma yerlerini azaltırken bazen tam tersi bir durum teşkil ederek yüzeyi aktif hale getirerek arttırabilmekte, bazen de değiştirmektedir (Zhou and Banks, 1993; O'Mahony, 2002; Brahimi and Horn, 1992).

#### **4.6. Biyosorpsiyon Kinetiği**

Hız belirleme basamağı, biyosorpsiyonun mekanizmasını yorumlamak için biyosorpsiyonda oldukça önemli bir yer teşkil etmektedir. Biyosorpsiyon mekanizmasında hız basamaklarının anlaşılabilmesi için kinetik olarak yorumlanması gerekmektedir (Ho and McKay, 1999). Biyosorpsiyon yöntemi biyolojik kökenli fiziko-kimyasal adsorpsiyon olduğu için adsorpsiyon yöntemindeki süreçler ile benzer süreçler içermektedir.

Genellikle, Lagergren yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve tanecik içi difüzyon modellemeleri, biyosorpsiyon hız basamağını belirlemede yardımcı olan modellemeleri teşkil etmektedirler (Ho, 2006).

##### **4.6.1. Lagergren yalancı birinci dereceden kinetik modeli**

Biyosorban yüzeyindeki boşluk sayısı ile biyosorpsiyon hızı arasındaki doğru orantı, Lagergren yalancı birinci dereceden kinetik modeli ile ifade edilmektedir.

Lagergren yalancı birinci dereceden kinetik modelini ifade eden eşitlik aşağıdaki şekilde gösterilmektedir:

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

Bu denklemde;

$t$ : Zaman (dk),

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

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

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

#### 4.6.2. Yalancı ikinci dereceden kinetik model

Yalancı ikinci dereceden kinetik modeli, Lagergren birinci dereceden kinetik modelinin yetersiz kaldığı durumlarda kullanılmaktadır. Biyosorplanan madde ile biyosorban arasındaki kimyasal etkileşim (kemisorpsiyon) bu kinetik modelinde biyosorpsiyonda hız belirleyici basamaktır.

Aşağıdaki eşitlik yalancı ikinci derece kinetik modeli eşitliğini ifade etmektedir:

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

Bu eşitlikte;

$t$ : Zaman (dk),

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

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

$q_t$ : Herhangi bir zamandaki biyosorplanan madde miktarını göstermektedir ( $\text{mg g}^{-1}$ ) (Gosset et al., 1986).

#### 4.6.3. Tanecik (parçacık) içi difüzyon modeli (Weber-Morris modeli)

Biyosorpsiyonda boyarmadde molekülünün biyosorban ile temasında temas süresinin artması ile biyosorplanan madde miktarı artmakta ve belirli bir doygunluğa ulaştıktan sonra süre faktörü etki etmemektedir. Bu temas süresi boyunca tanecikler temas süresi başlarında sınır tabakası difüzyonu fazla iken temas süresinin artması ile sınır tabakası küçülmektedir ve dış kütle aktarımı azalmaktadır. Bu durumda hız belirleyici etken olarak tanecik içi difüzyon modelinde yararlanılmaktadır (Singh and Pant, 2004).

Tanecik içi difüzyon modeli;

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

Denklem ile ifade edilmektedir. Bu denklemde;

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

$t^{1/2}$ : yarılanma süresi ( $\text{dk}^{1/2}$ )

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



## 4.7. Biyosorpsiyon İzotermi

Sabit sıcaklıkta yüzeye bağlanan maddenin çözeltinin derişimiyle ilişkisini gösteren izoterm adsorpsiyon izotermidir. Sıcaklık sabit tutulduğunda adsorpsiyon yalnızca derişime bağlıdır (Sarıkaya, 2007).

Biyosorpsiyon sürecinin belirlenmesinde önemli bir rol oynayan adsorpsiyon izotermi yaygın olarak Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modelleri kullanılarak aydınlatılmaktadır.

### 4.7.1. Langmuir izoterm modeli

Biyosorbanın homojen bir yüzeye sahip olduğunu ve biyosorpsiyonun bu homojen yüzeyde tek tabakalı olarak meydana geldiğini belirten izoterm modelidir. Bu izoterm modelinde yüzey tek tabaka ile kaplanarak maksimum doygunluğa ulaşırken biyosorplanan madde miktarı değişmemektedir. Biyosorpsiyon sistemindeki çözeltinin başlangıç derişimi ile doğrusallık göstermektedir (Bustard et al., 1998).

Biyosorpsiyon hızı; biyosorbatın derişimi ve yüzeydeki boş biyosorpsiyon alanlarıyla doğru orantılıdır. Aynı şekilde desorplanma hızı da yüzeyde biyosorplanan madde miktarı ile doğru orantılıdır. Langmuir izoterm eşitliği (4.4)'te verilmektedir (Langmuir, 1918);

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

Bu eşitlikte;

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

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

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

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

Eşitlik (4.5)'te verilen denge parametresi veya ayırma faktörü şeklinde tanımlanan  $R_L$  değeri hesaplanarak Langmuir izoterm modelinde biyosorpsiyonun istemli olup olmadığı belirlenmektedir (Hall, et al., 1966 ).

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

Bu eşitlikte;

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

$K_L$ : Langmuir izoterm sabitini ( $\text{L mg}^{-1}$ ) ifade etmektedir.

Eşitlikte (4.5)'te hesaplanan  $R_L$  değerinin büyüklüğüne göre biyosorpsiyon değerlendirilir;

$R_L > 1$  ise istemli olmayan,

$R_L = 1$  ise doğrusal,

$1 > R_L > 0$  ise istemli,

$R_L = 0$  ise tersinmez biyosorpsiyonu ifade etmektedir (Weber and Chakravorty, 1974).

#### 4.7.2. Freundlich izoterm modeli

Artan derişim ile birlikte biyosorpsiyon kapasitesinin de arttığını gösteren Freundlich izoterm modeli heterojen yüzeylerin biyosorpsiyonu için tanımlanmaktadır.

Bu izoterm modelinde çok tabakalı bir tutunma söz konusudur. Bu durumda doygunluğa ulaşma hali söz konusu olmadığı için maksimum biyosorpsiyon kapasitesinden de bahsedilememektedir. Yani teorik olarak sonsuz miktarda biyosorpsiyon kapasitesinden bahsedilebilir. Bu izoterm modeline ait eşitlik ise aşağıda verilmektedir (Freundlich, 1906);

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

Bu eşitlikte;

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

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

$K_F$ : Freundlich izoterm sabiti ( $\text{L g}^{-1}$ ),

$n$ : Biyosorpsiyon yoğunluğu ile ilgili Freundlich sabitidir (heterojenlik sabiti) (birimsiz).

#### 4.7.3. Dubinin–Radushkevich (D–R) izoterm modeli

Dubinin-Radushkevich (D–R) izoterm modeli, biyosorpsiyonun fiziksel veya kimyasal olduğu hakkında bilgi verebilmektedir. Bu modele ait eşitlik aşağıda verilmektedir (Dubinin and Radushkevich, 1947);

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

Bu denklemde;

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

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

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

$\varepsilon$  : Polanyi potansiyelidir ( $\text{mol kJ}^{-1}$ ).

Polanyi potansiyelini tanımlayan eşitlik ise aşağıda ifade edilmektedir.

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

Bu denklemde;

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

T: Mutlak sıcaklıktır (K).

Molekül başına gerçekleşen biyosorpsiyon  $\beta$ , bize biyosorpsiyonun serbest enerjisi  $E$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) hakkındaki bilgiyi vermektedir. Eşitlik (4.9)'da bu ilişki incelenmektedir (Hobson, 1969; Hasany and Chaudhary, 1996; Dubey and Gupta, 2005).

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

Bu eşitlikten elde edilen  $E$  değerinin büyüklüğüne göre rol oynayan mekanizmalar yorumlanabilmektedir.

$E$  değeri  $8-16 \text{ kJ mol}^{-1}$  arasında ise kimyasal iyon değişimi,  $8-16 \text{ kJ mol}^{-1}$  den daha küçük ise fiziksel biyosorpsiyon söz konusu olabilir (Helfferich, 1962; Onyango et al., 2004).

#### 4.8. Biyosorpsiyon Termodinamiği

Eşitlik (4.10)'da, Gibbs serbest enerjisi değişimi, entalpi değişimi ve entropi değişimi termodinamik parametrelerinin hesaplanmaları ifade eilmektedir:

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

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

$K_L$ : Langmuir izoterminden hesaplanan denge sabiti,

$\Delta G^\circ$ : Serbest enerji değişimi,

$\Delta H^\circ$ : Entalpi değişimi,

$\Delta S^\circ$ : Entropi değişimidir.

$\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  ve  $\Delta S^\circ$  parametrelerinin değerleri biyosorpsiyonun termodinamik doğası hakkında bilgi vermektedir.

$\Delta H^\circ < 0$  ise biyosorpsiyon ekzotermik,

$\Delta H^\circ > 0$  ise biyosorpsiyon endotermik,

$\Delta G^\circ < 0$  ise biyosorpsiyon istemli,

$\Delta G^\circ > 0$  ise biyosorpsiyon istemsiz,

$\Delta S^\circ > 0$  ise katı ve çözeltinin birbirinden bağımsızlığının artışını ifade etmektedir (Garg et al., 2004).

## BÖLÜM 5

### MATERYAL VE METOD

#### 5.1. *Thamnidium elegans* Fungal Kültürü

*Thamnidium elegans*, fungusların *Zygomycetes* sınıfında ve *Thamnidium* genusunda yer almaktadır. *T. elegans* fungal kültürü psikrofilik yapıda bir mikroorganizmadır. *T. elegans*, Endonazya’da kişniş otundan izole edilmiş bir fungus türüdür. Büyüme sıcaklığı 18–27°C arasında bildirilmektedir (Pitt nad Hocking, 2009). Literatürde bu fungal kültür ile fazla miktarda çalışma yer almamakla birlikte, Stredansky ve arkadaşları *T. elegans* ile elma posası üzerinde katı faz fermentasyonu ile  $\gamma$ - Linolenic asit üretimini gerçekleştirmişlerdir (Stredansky et al., 2000). Wang ve arkadaşları fungal kültürden delta 6-desaturaz enziminin tanımlanmasını ve fonksiyonel karakterizasyonunu gerçekleştirmişlerdir (Wang et al., 2007). Papanikolaou ve arkadaşları substrat olarak düşük maliyetli şekerin lipit üretimi için uygunluğunu *T. elegans* fungal kültürünü kullanarak incelemişlerdir (Papanikolaou et al., 2010). Kuhnt ve arkadaşları rapamycinin biyotransformasyonu sonucu için *T. elegans* kullanmışlardır (Kuhnt et al., 1997). Atık gliserolden biyodizelin elde edilmesindeki biyoteknolojik dönüşümü, Chatzifragkou ve arkadaşları değişik türlerdeki mayalar ve mantarlar ile incelerken *T. elegans*’ı da bu dönüşümlerde kullanmışlardır (Chatzifragkou et al., 2011). Vamvakaki ve arkadaşları, içlerinde *T. elegans* kültüründe bulunduğu, fungusların *Zygomycetes* sınıfındaki, 3 farklı mantar türü yardımı ile peynir altı suyunu bir substrat olarak kullanarak mikrobiyal lipit ve biyokütle üretimi gerçekleştirmişlerdir (Vamvakaki et al., 2010). Bildiğimiz kadarıyla, literatürde *T. elegans* fungal kültürü ile boyarmadde biyosorpsiyonu çalışması yer almamaktadır ve bu çalışma, *T. elegans* fungal kültürünün boyarmadde giderimi karakteristiklerinin detaylı olarak incelendiği bir biyosorpsiyon çalışması olarak sunulmuştur.

## 5.2. Biyosorbanın Hazırlanması

Çalışmada kullandığımız *T. elegans* (ATCC 18191) fungal kültürü +4°C’de PDA (potato dekstroz agar)’da saklanmıştır. PDA yatık besiyerinde 24°C’de 7 gün inkübe (Mermert INB 400 marka inkübatörde) edilen kültürden sıvı besiyerine aşılama yapılmıştır. *T. elegans* fungal kültürünün sıvı besiyeri bileşenleri Çizelge 5.1’de gösterilmektedir. Çizelge 5.1’de verilen bileşenlerin tartılması (OHAUS EP 214 C marka hassas terazi) ile hazırlanan sıvı besiyeri pH’sı 5,5’e 0,1 M HCl kullanılarak ayarlanmıştır. 250 ml’lik erlenlere sıvı besiyerinden 100’er mL konularak, sıvı besiyeri içeren erlenlerin ağzı pamuk ile kapatılmış ve üzerine alüminyum folyo kaplanmıştır. Erlenlerdeki besiyerleri 121°C’de 20 dk Hirayama HV-50L marka otoklavda sterilize edilmiştir.

PDA yatık besiyerinde bulunan *T. elegans* kültürüne 10 mL saf su eklenmiş ve öze yardımı ile sporların sulu ortama geçmesi sağlanmıştır. Oluşan bu spor süspansiyonundan mikropipet yardımı ile 1’ er mL alınarak aseptik koşullarda sıvı besiyeri içeren erlenlere aşılama gerçekleştirilmiştir. Biyokütle oluşumu için aşılama yapılan erlenler çalkalamalı etüvde (Gerhardt Thermoshake THO 500/1) 24°C’de 7 gün inkübasyona bırakılmıştır.

İnkübasyon sonucunda büyüyen biyokütleler sıvı besi ortamından, vakumda süzülerek ayrılmıştır. Distile su ile yıkanan biyokütle etüvde (NUVE FN 500) 60°C’de kurutulmuştur. Kuruyan biyokütleler değirmende (IKA A11) öğütüldükten sonra 212 µm boyutlu elekten geçirilerek, biyosorban olarak kullanılmak üzere cam şişede muhafaza edilmiştir.

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

Besiyeri Bileşenleri	Miktar
Glikoz	20 g
Maya özütü	10 g
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	2 g
MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	2,0642g
Distile su	1 L

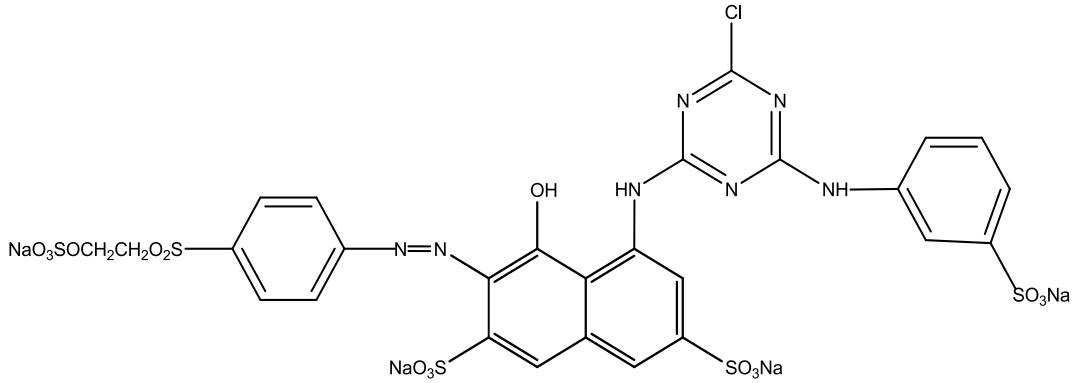


**Şekil 5.1.** *T. elegans* fungal biyokütlesinin etüvde kurutulmasından sonraki görünümü.

### 5.3. Reaktiflerin ve Çözeltilerin Hazırlanması

Çalışmada kullandığımız RK198 boyarmaddesinin kimyasal yapısı Şekil 5.2 de sunulmaktadır. Boyarmaddenin 1 g L<sup>-1</sup> stok çözeltisi hazırlanmış olup, diğer derişimlerin hazırlanmasında bu stok çözeltisinden yararlanılmıştır. Çözeltilerin istenilen pH değerlerine ayarlanmasında derişik HCl veya 0,1 mol L<sup>-1</sup> NaOH çözeltileri ve HANNA HI 221 pH metre cihazı kullanılmıştır.





Şekil 5.2. RK198 boyarmaddesinin kimyasal yapısı.

Reaktif boyarmaddelerin yapısında bulunan sülfonat grupları anyonik formda iyonlaşmaktadır. Sulu çözeltilerdeki renk, anyonik formda iyonlaşan sülfonat gruplarından ileri gelmektedir. (Aksu et al., 2009). Şekil 5.2’de görüldüğü üzere RK198 boyarmaddesinin yapısında 4 tane sülfonat grubu bulunmaktadır.

#### 5.4. Kesikli Sistemde Biyosorpsiyon Çalışmaları

100 mL’lik beherlerin içerisine 25 mL RK198 boyarmaddesi çözeltisi konularak, manyetik karıştırıcılarda 200 devir  $dk^{-1}$  karıştırma hızı sağlanarak kesikli sistemde biyosorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. En uygun kesikli sistem biyosorpsiyon koşullarını belirtmek adına RK198 boyarmaddesi biyosorpsiyona başlangıç pH’sı, biyokütle miktarı, süre ve başlangıç boyarmadde derişiminin etkisi araştırılmıştır. Biyosorpsiyona başlangıç pH değerinin etkisi pH 1,0–10,0 arasında çalışılmıştır. Biyosorpsiyona biyosorban miktarının etkisinin belirlenmesi çalışmalarında, kullanılan biyosorban miktarı  $0,2-1,6 \text{ g L}^{-1}$  aralığında değiştirilmiştir. Kinetik çalışmalar yapılmadan önce  $200 \text{ mg L}^{-1}$  RK198 boyarmaddesinin biyosorpsiyonu 3 farklı sıcaklıkta (10, 20 ve  $40^{\circ}C$ ) araştırılmış ve biyosorpsiyon kapasitelerinde 3 farklı sıcaklıkta önemli bir değişim olmadığı gözlemlenmiştir. Bu nedenle biyosorpsiyon

kinetiği 20°C’de, optimum pH (pH:2,0) ve optimum biyokütle miktarı (0,8 g L<sup>-1</sup>) kullanılarak, 100 mg L<sup>-1</sup> derişiminde 5–75 dk arasında incelenmiştir.

Belirlenen en uygun koşullarda biyosorpsiyona başlangıç boyarmadde derişiminin etkisi ise 25–600 mg L<sup>-1</sup> derişim aralığında incelenmiştir. Biyosorpsiyona iyonik şiddetin, tuzun, anyonun, ağır metalin ve yüzey aktif madde etkisi olmak üzere dört farklı çalışma ile incelenmiştir. Bu dört farklı iyonik şiddet çalışması kesikli sistemde belirlenen en uygun biyosorpsiyon koşullarında (pH:2,0; 0,8 g L<sup>-1</sup>; 40 dk) gerçekleştirilmiştir. Biyosorpsiyona tuz etkisinin incelenmesinde farklı derişimlerde NaCl tuzu içeren 100 mg L<sup>-1</sup> derişimindeki boyarmadde çözeltileri kullanılmıştır. Pb, Mn, Cd, Ni ve Co ağır metallerinin biyosorpsiyona etkisi ise boyarmaddenin ve her bir metalin derişimi 100 mg L<sup>-1</sup> olan biyosorpsiyon ortamında incelenmiştir. Yine benzer şekilde biyosorpsiyona anyon etkisi, SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, I<sup>-</sup>, SO<sub>3</sub><sup>-2</sup>, Br<sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>-3</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ve F<sup>-</sup> anyonlarını içeren biyosorpsiyon ortamında gerçekleştirilmiştir. Biyosorpsiyona yüzey aktif madde etkisinin incelenmesinde TritonX100 ve çamaşır deterjanı kullanılmıştır. Bu amaçla biyosorpsiyon, 100 mg L<sup>-1</sup> RK198 boyarmaddesi ile birlikte %1 lik (kütle/hacim) çamaşır deterjanı ve %1’ lik (hacim/hacim) TritonX100 içeren çözeltilerde gerçekleştirilmiştir. Ayrıca RK198 boyarmaddesinin *T. elegans* fungal biyokütlesi üzerine biyosorpsiyon performansı, Reaktif Mavisi 49 ve Asit Sarısı 17 boyarmaddeleri varlığında incelenmiştir. Çalışmanın bu kısmında, 100 mg L<sup>-1</sup> RK198 içeren biyosorpsiyon ortamına, ortamdaki derişimleri sırasıyla 5, 50 ve 100 mg L<sup>-1</sup> olacak şekilde RM49 ve AS17 boyarmadde çözeltilerinden ilave edilmiştir. RM49 ve AS17 boyarmaddelerinin maksimum dalga boyları sırasıyla 586 ve 400 nm’ dir. Bu değerler RK198 boyarmaddesinin maksimum dalga boyundan (512 nm) farklı olduğu için tayin sırasındaki olası girişimler önlenilmektedir. Ayrıca geri alma çözeltisi olarak 0,05 M NaOH kullanılarak biyosorbanın kesikli sistemde rejenerasyonu incelenmiş ve biyosorpsiyon–desorpsiyon süreci 5 kez tekrarlanmıştır.

Her aşamadaki biyosorpsiyon sürecinden sonra 3500 devir dk<sup>-1</sup> santrifüj hızında 3 dk santrifüjleme (MPW 350R) ile biyosorban çözeltiden ayrılmıştır. Çözeltide kalan boyarmadde derişimleri Shimadzu UV–2550 spektrofotometresi kullanılarak 512 nm’de tayin edilmiştir.

### 5.5. Sürekli Sistemde Biyosorpsiyon Çalışmaları

RK198 boyarmaddesinin sürekli sistemde biyosorpsiyon çalışmalarında çözeltiler bir peristaltik pompa (Ismatec Ecoline) yardımıyla kolonlara pompalanmış ve pompa ile kolonlar arasında tygon tüp bağlantıları kullanılmıştır.

Sürekli akış sisteminde biyosorpsiyon çalışmaları, 20°C’de 8 mm iç çaplı silindirik cam kolonlarda ve akış yönü aşağıya olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Biyosorban kolonda sünger filtreler arasına paketlenmiştir. Ayrıca sürekli sistemde biyosorpsiyon, sadece filtrelerin bulunduğu kolonda da gerçekleştirilmiş ve çıkış çözeltilisinin RK198 derişimine filtrelerin herhangi bir etkisi olmadığı görülmüştür. Sürekli sistemde optimizasyon sırasında RK198 boyarmaddesi derişimi 100 mg L<sup>-1</sup> olan, pH’sı 2,0 ye ayarlanmış ve 25 mL’lik çözeltiler ile çalışılmıştır.

Sürekli sistemde; akış hızı 0,5–3,0 mL dk<sup>-1</sup>, biyosorban miktarı 0,8–2,4 g L<sup>-1</sup> ve başlangıç boyarmadde derişimi 25–700 mg L<sup>-1</sup> aralıklarında incelenmiştir.

Sürekli sistemde gerçekleştirilen biyosorpsiyon-desorpsiyon çalışmalarında geri alma çözeltisi olarak 0,05 M NaOH ve 0,05 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>’ın performansları incelenmiş, 0,05 M NaOH ile ardışık 7 biyosorpsiyon–desorpsiyon çalışması gerçekleştirilmiştir.

Ayrıca 0,04 g biyosorban ile doldurulan kolondan optimum pH değerinde, 100 mg L<sup>-1</sup> derişiminde boyarmadde çözeltisi geçirilmiş ve belirli sürelerde kolon çıkışındaki boyarmadde derişimleri tayin edilerek biyosorban için kırılma ve doyma noktaları belirlenmiştir.

Çalışmada veriler, deneylerde elde edilen 3 bağımsız çalışma sonucunun aritmetik ortalaması olarak verilmiştir. İstatiksel değerlendirmeler için yapılmasında SPSS 14.0 programı ve grafiklerin çiziminde Sigma Plot 10.0 programları kullanılmıştır.

### 5.6. Biyosorpsiyonun Kinetik Modeller ile Değerlendirilmesi

RK198 boyarmaddesinin *T. elegans* fungal biyosorbantı üzerine kesikli sistemde biyosorpsiyonu, Lagergren'in yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece kinetik ve tanecik içi difüzyon modelleri ile değerlendirilmiştir.

### 5.7. Biyosorpsiyonun İzoterm Modelleri ile Değerlendirilmesi

Kesikli ve sürekli sistemdeki biyosorpsiyon verileri; Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modelleri ile değerlendirilmiştir.

### 5.8. Biyosorbantın Atıksudaki Etkinliğinin İncelenmesi

Gerçek atıksu ortamında, RK198 boyarmaddesinin biyosorpsiyon performansı kesikli ve sürekli sistemde değerlendirilmiştir. Yerel bir fabrikanın metal işleme ünitesinden alınan atıksuyun içeriğindeki metaller Atomik Absorpsiyon Spektrofotometre cihazı ile belirlenmiştir. Bu atıksuyun içeriğinde,  $Cd^{+2}$ : 1,85 mg L<sup>-1</sup>,  $Ni^{+2}$ : 10,17 mg L<sup>-1</sup>;  $Mn^{+2}$ : 8,93 mg L<sup>-1</sup>;  $Cu^{+2}$ : 275,50 mg L<sup>-1</sup>;  $Zn^{+2}$ : 131,53 mg L<sup>-1</sup>;  $Pb^{+2}$ : 11,99 mg L<sup>-1</sup>; toplam Fe: 341,25 mg L<sup>-1</sup>;  $Na^{+}$ : 74,90 mg L<sup>-1</sup>;  $K^{+}$ : 15,65 mg L<sup>-1</sup>;  $Ca^{+2}$ : 224,80 mg L<sup>-1</sup> ve  $Mg^{+2}$ : 111,43 mg L<sup>-1</sup> olarak tayin edilmiştir. Bu atıksudan hazırlanan 100 mg L<sup>-1</sup> RK198 boyarmaddesi içeren çözeltiler kullanılarak 20°C'de optimum kesikli ve sürekli sistem koşullarında biyosorpsiyon çalışması gerçekleştirilmiştir.

### 5.9. Zeta Potansiyeli, SEM Analizi ve FTIR Spektrumu

Malvern Zetasizer cihazı kullanılarak biyosorbantın farklı pH değerlerindeki zeta potansiyeli ölçümleri yapılmıştır. Biyosorbantının yüzey görüntüleri taramalı elektron mikroskobu (JEOL 560 LV SEM) ile kaydedilmiştir. Biyosorbant yüzeyindeki

fonksiyonel grupların, biyosorpsiyon öncesi ve sonrasındaki biyosorbannın FTIR spektrumları Bruker TENSOR 27 spektrofotometresinde 400–4000  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde alınmıştır.

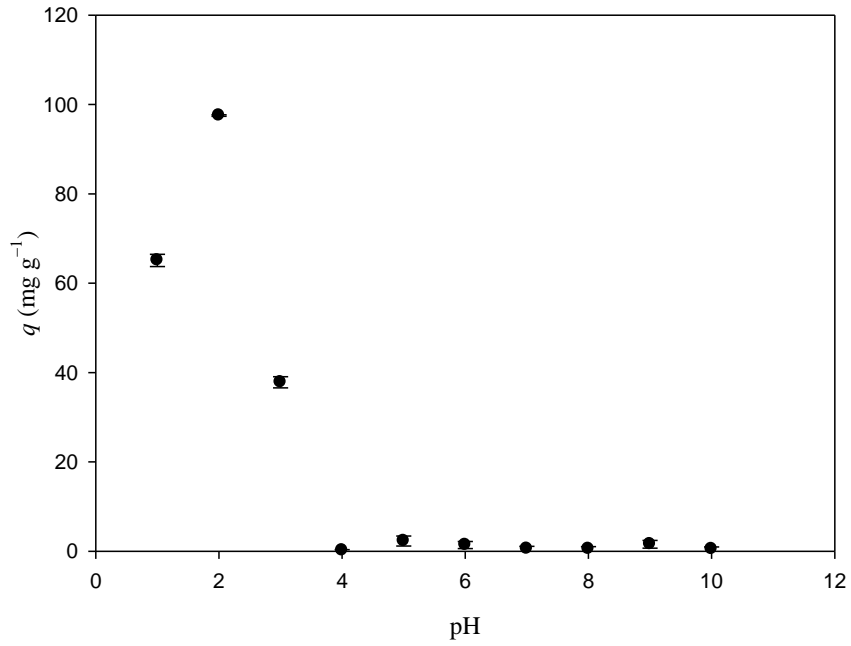
## BÖLÜM 6

### DENEYSEL BULGULAR ve TARTIŞMA

*T. elegans* fungal biyosorbanı ile RK198 boyarmaddesinin sulu ortamdan uzaklaştırılması için biyosorpsiyon koşullarının araştırılmasında hem kesikli hem de sürekli sistem biyosorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Yapılan optimizasyon çalışmaları ve diğer çalışmaların sonuçları bu bölümde sunulmakta ve tartışılmaktadır.

#### 6.1. RK198 Biyosorpsiyonuna Ortam pH'sının Etkisi

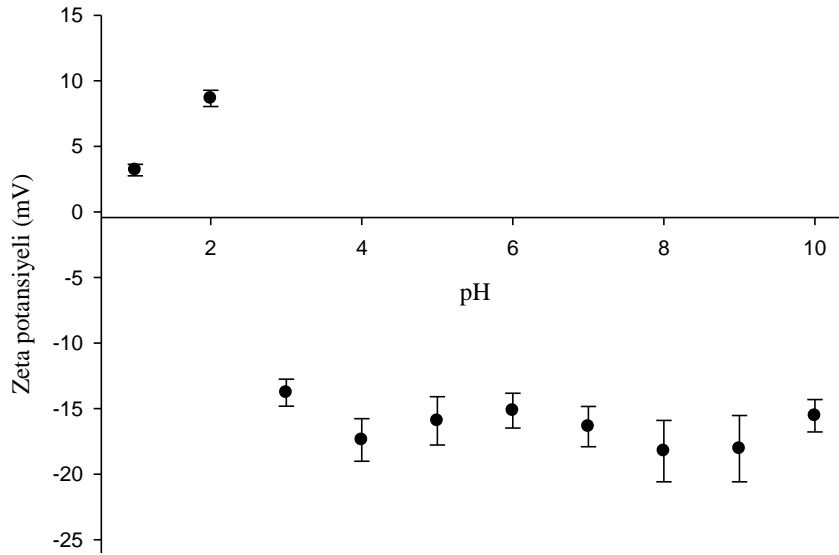
Biyosorpsiyonu etkileyen önemli parametrelerden biri de ortamın başlangıç pH'sıdır. Şekil 6.1'de çözeltinin farklı başlangıç pH değerlerinin biyosorpsiyon performansına etkisi görülmektedir.



Şekil 6.1. *T. elegans* ile RK198 biyosorpsiyonuna başlangıç pH'sının etkisi.

Biyosorbanın biyosorpsiyon kapasitesi pH 1,0–10,0 değerleri arasında izlenmiş ve en yüksek biyosorpsiyon kapasitesine pH 2,0 değerinde ulaşılmıştır. Biyosorpsiyon kapasitesinin pH 2,0'dan sonra azalma gösterdiği ve pH 4,0 ile 10,0 arasında sıfıra yakın bir değerde sabitlendiği izlenmektedir ( $p>0,05$ ). Bu gözlem, azalan pH değeri ile birlikte biyosorban yüzeyinin protonlanarak anyonik karakterli RK198 boyarmaddesiyle artan etkileşimi ile açıklanabilir. Bu etkileşimin daha çok biyosorban ile boyarmaddenin sülfonat grupları arasında olacağı düşünülebilir. pH 3,0 değerinden sonraki pH değerlerinde biyosorban yüzeyinde deprotonizasyona bağlı olarak negatif yük yoğunluğu artmakta ve RK198 boyarmaddesi bu kez elektrostatik olarak itilmektedir. Bu nedenle artan pH değerleri ile birlikte biyosorpsiyon veriminde hızlı bir düşüş meydana gelmektedir.

Değişik pH değerlerinde kaydedilen biyosorban yüzey yükleri Şekil 6.2'de sunulmaktadır.



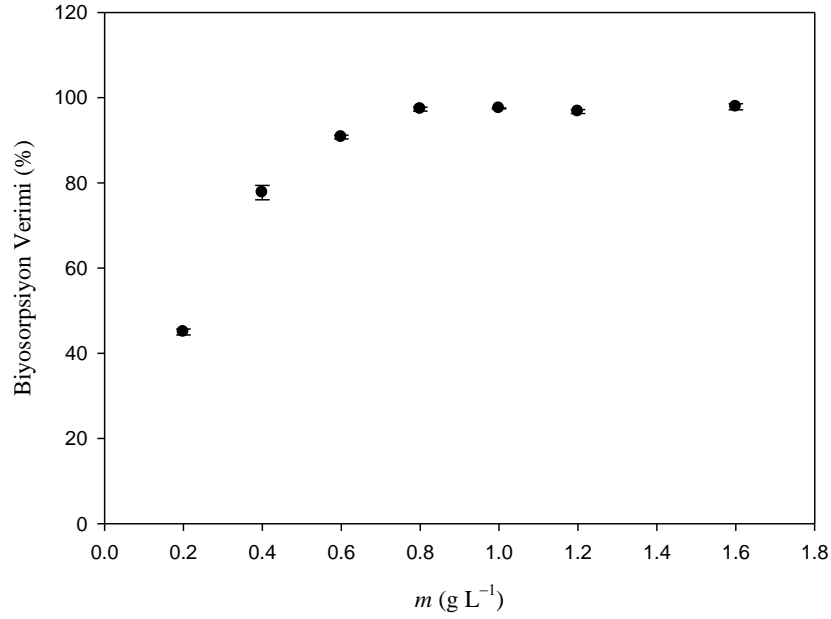
Şekil 6.2. *T. elegans* fungal biyosorbanının zeta potansiyeli değerleri

Şekil 6.2'de verilen *T. elegans* fungal biyosorbanın zeta potansiyelinin ortam pH değerinin göre değişimi grafiğinde biyosorbanın izoelektrik noktasının pH 2,5 civarında

olduğu görülmektedir. Ayrıca zeta potansiyeli verileri en yüksek zeta potansiyeli değerinin pH 2,0 noktasında olduğunu göstermiştir. Optimum pH değerinin belirlenmesi için yapılan çalışmada belirlenen pH değerinin 2,0 olarak belirlenmesi de zeta potansiyeli ölçümü ile doğrulanmıştır.

## 6.2. Biyosorpsiyona Biyosorban Miktarının Etkisi

*T. elegans* fungal biyosorbanının değişen miktarları ile gerçekleştirilen RK198 biyosorpsiyonuna ait veriler Şekil 6.3’de verilmiştir.



**Şekil 6.3.** *T. elegans* biyosorbanı ile RK198 biyosorpsiyonuna biyosorban miktarının etkisi.

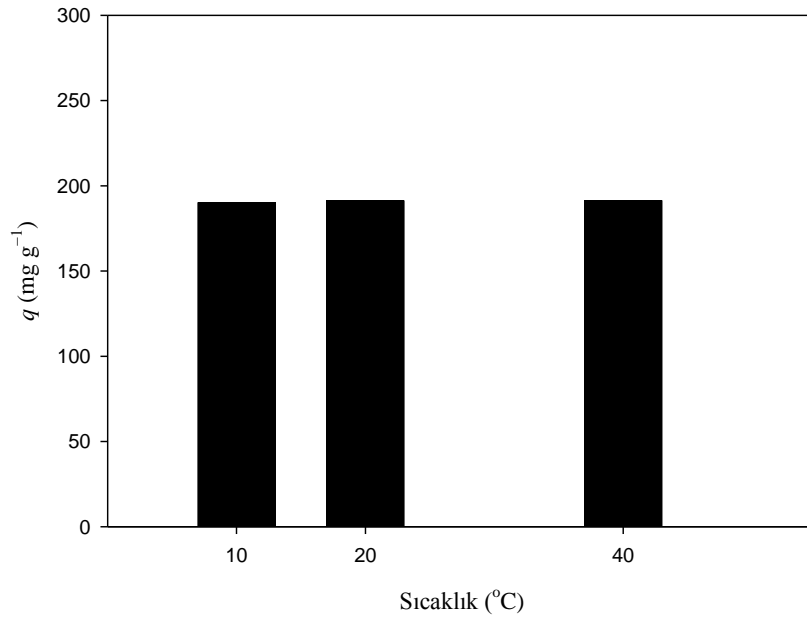
Şekil 6.3’de artan biyosorban miktarı ile biyosorpsiyon veriminin artış gösterdiği gözlemlenmiştir. Artan biyosorban miktarı ile biyosorpsiyon veriminin artmasının nedeni boyarmadde moleküllerinin daha fazla bağlanabilecek bir yüzey alanına kavuşması ile açıklanabilir (Crini et al., 2007; Gong et al., 2005). Şekil 6.3’e göre, 0,8 g L<sup>-1</sup> değerinden sonra %100’ e yakın olarak gözlenen biyosorpsiyon veriminde önemli



bir değişiklik olmamıştır ( $p>0,05$ ). Buna göre en yüksek biyosorpsiyon veriminin gözleendiği  $0,8 \text{ g L}^{-1}$  değerinin karşılık geldiği biyosorban miktarının ortamda derişimi sabit RK198 boyarmaddesinin maksimum ölçüde biyosorplamaya yetecek miktar olduğu anlaşılmaktadır. Bir başka ifadeyle belirli bir biyosorban miktarından sonra ortamda biyosorplanacak boyarmadde kalmamaktadır. Sonuç olarak  $0,8 \text{ g L}^{-1}$  gibi çok düşük bir miktarla *T. elegans* biyosorbanı ile oldukça yüksek RK198 biyosorpsiyon verimine ulaşılmıştır. Bu gözlemler literatürde biyosorpsiyona biyosorban miktarının etkisini araştıran çalışmalarla doğrulanmaktadır (Gao et al., 2010; Mall et al., 2005).

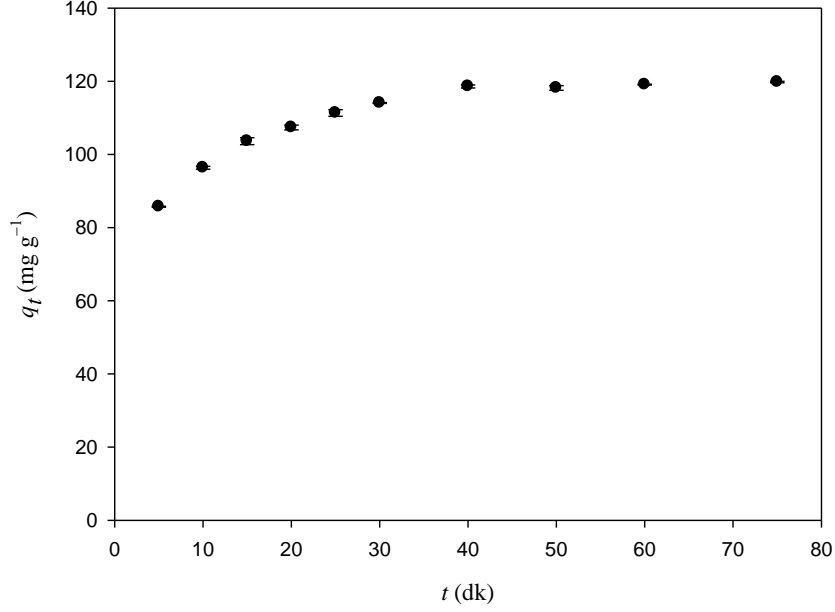
### 6.3. Biyosorpsiyona Sıcaklık ve Denge Süresinin Etkisi

*T. elegans* fungal biyosorbanının farklı sıcaklıklarda (10, 20, 40°C) RK198 biyosorpsiyon performansına ait veriler Şekil 6.4’de sunulmaktadır. Buna göre çalışılan 3 farklı sıcaklıkta da biyosorbanın biyosorpsiyon kapasitesinde önemli bir değişiklik gözlemlenmemiştir ( $p>0,05$ ). Bu nedenle kinetik çalışmalar 20°C’de gerçekleştirilmiştir.



Şekil 6.4. *T. elegans* ile değişik sıcaklıklarda RK198 biyosorpsiyonu.

Şekil 6.4’de 20°C’deki RK198 boyarmaddesinin *T. elegans* biyokütlesi üzerine biyosorpsiyonu için farklı sürelerdeki kapasite değerlerine ait veriler yer almaktadır.

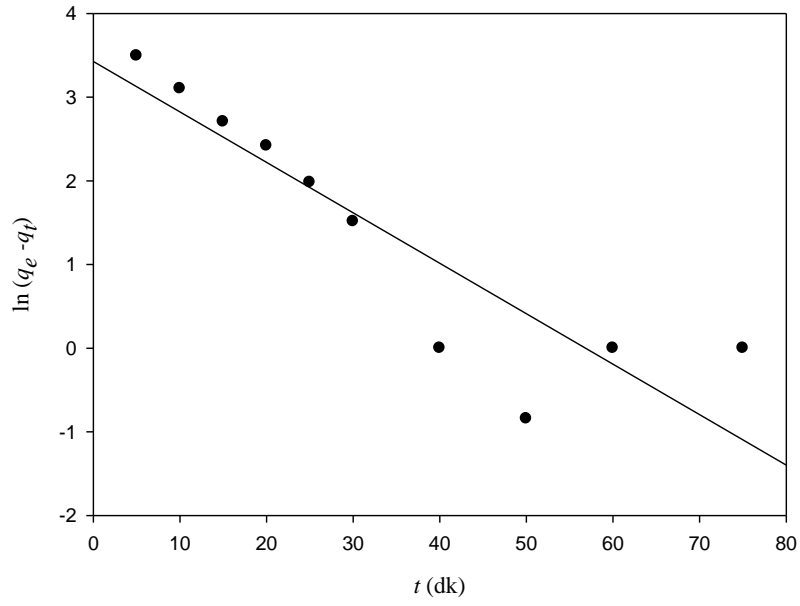


Şekil 6.5. *T. elegans* fungal biyosorbanı ile RK198 biyosorpsiyonuna sürenin etkisi.

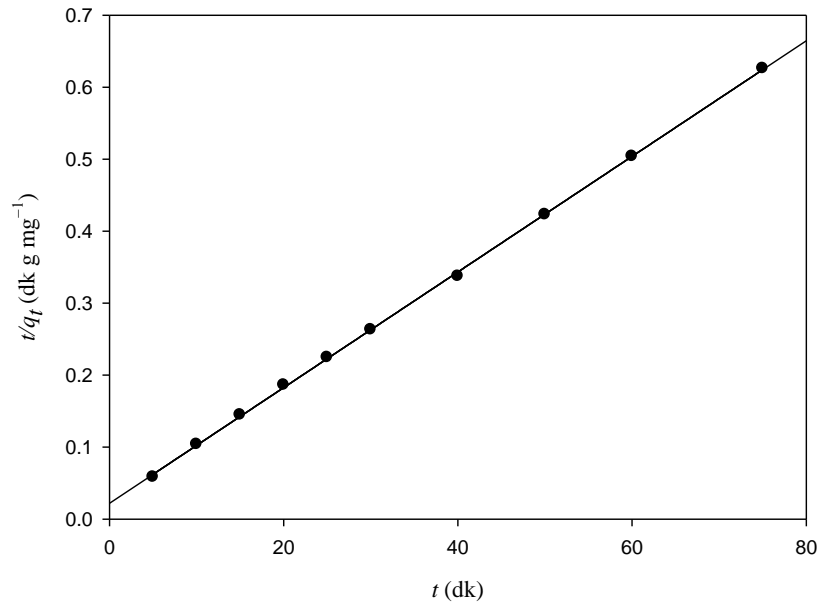
Biyosorpsiyon kinetiği 5-75 dk arasında izlenmiş olup, biyosorpsiyonun 40 dk’da dengeye ulaştığı gözlemlenmiştir (Şekil 6.5). Biyosorpsiyon kapasitesinde 40 dakikadan sonra önemli bir değişiklik gözlemlenmemiştir ( $p>0,05$ ).

#### 6.4. Biyosorpsiyonun Kinetik Değerlendirilmesi

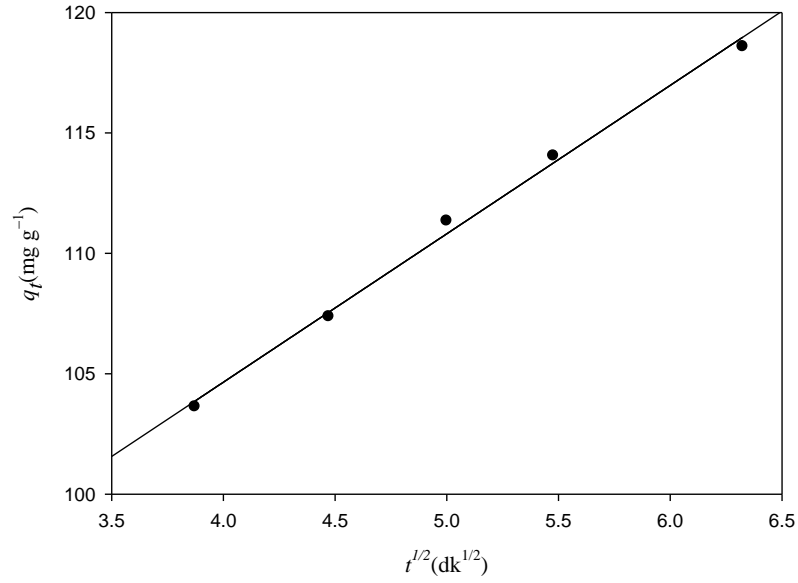
Biyosorpsiyon mekanizmasını daha iyi aydınlatabilmek için deneysel RK198 biyosorpsiyonu verilerine uygulanan Lagergren yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece kinetik ve tanecik içi difüzyon modellerine ait grafikler sırasıyla Şekil 6.6, Şekil 6.7 ve Şekil 6.8’de sunulmaktadır.



Şekil 6.6. *T. elegans* biyosorbantı ile RK198 boyarmaddesinin biyosorpsiyonu için Lagergren yalancı birinci derece kinetik grafiği.



Şekil 6.7. *T. elegans* biyosorbantı ile RK198 boyarmaddesinin biyosorpsiyonu için yalancı ikinci dereceden kinetik grafiği.



**Şekil 6.8.** *T. elegans* biyosorbanı ile RK198 boyarmaddesinin biyosorpsiyonu için tanecik içi difüzyon grafiği.

Grafiksel olarak Şekil 6.7–6.9 arasında sunulan Lagergren yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece kinetik ve tanecik içi difüzyon modellerine ait parametreler Çizelge 6.1’de sunulmaktadır.

**Çizelge 6.1.** *T. elegans* fungal biyosorbanı ile RK198 boyarmaddesinin biyosorpsiyonuna ait kinetik parametreler.

	$k_1 (dk^{-1})$	$q_e (mg g^{-1})$	$r^2$
Lagergren yalancı birinci derece	3,43	0,94	0,805
	$k_2 (g mg^{-1} dk^{-1})$	$q_e (mg g^{-1})$	$r^2$
Yalancı ikinci derece	$2,92 \times 10^{-3}$	124,53	0,999
	$k_p (mg g^{-1} dk^{-1/2})$	$C (mg g^{-1})$	$r^2$
Tanecik içi difüzyon	6,16	80,00	0,995

Çizelge 6.1’de ifade edilen  $r^2$  değerleri doğrultusunda RK198 boyarmaddesinin serbest *T. elegans* fungal biyosorbanı ile biyosorpsiyonunun 20°C’de yalancı ikinci dereceden kinetik modeline uygunluk görülmektedir. Ayrıca 15–40 dk arasında biyosorpsiyon sisteminin tanecik içi difüzyon modellemesine uygunluğu bu modele ait  $r^2$  değerinden görülebilmektedir.

### 6.5. Sürekli Sistemde Biyosorpsiyon

Biyosorpsiyon sürecinin endüstriyel ölçekte tasarlanabilmesi için labarotuvarda ölçüğünde tasarlanan sürekli sistem biyosorpsiyonunun önemi büyüktür. Sürekli sistem biyosorpsiyon çalışmalarında, dolgulu yatak kolonlarının kullanılması hem uygulanabilirlik hem de biyosorbanın daha verimli bir hale gelmesi açısından önem taşımakla birlikte endüstriyel ölçekte kullanıma daha uygundur. Ayrıca sürekli sistemde yüksek biyosorpsiyon verimlerine ulaşmak da mümkündür (Sağ et al., 2000). Çizelge 6.2’de *T. elegans* ile RK198 boyarmaddesinin biyosorpsiyonuna ait sürekli akış sistemi verileri yer almaktadır.

**Çizelge 6.2.** Sürekli akış sisteminde *T. elegans* ile RK198 boyarmaddesi biyosorpsiyonuna akış hızı ve biyosorban miktarı etkisi.

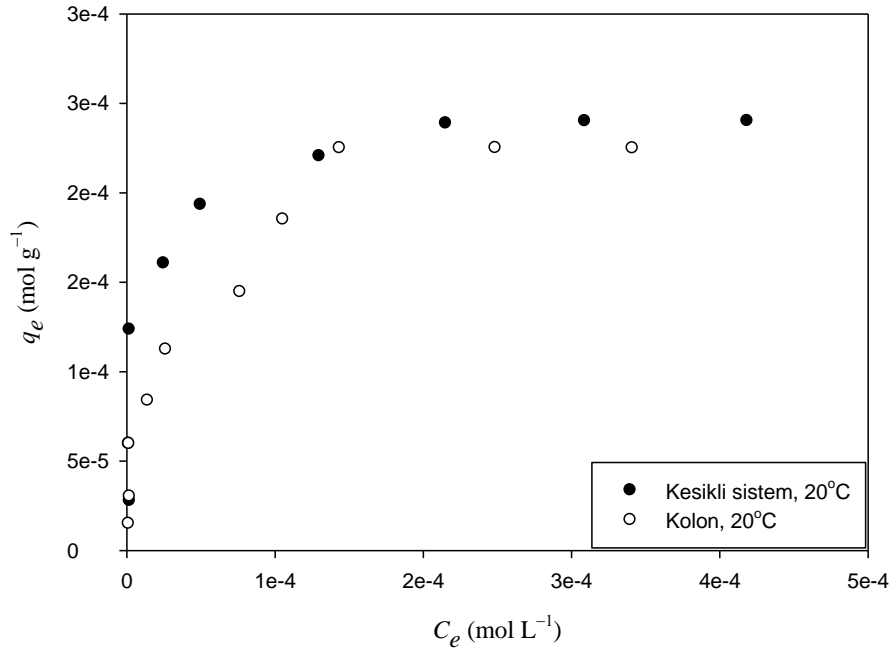
Akış hızı (mL dk <sup>-1</sup> )	0,5	1,0	2,0	3,0	
Biyosorpsiyon verimi (%)	32,41	25,91	25,55	21,67	
Biyosorban miktarı (g L <sup>-1</sup> )	0,8	1,2	1,6	2,0	2,4
Biyosorpsiyon verimi (%)	32,41	77,59	97,83	98,07	98,53

Farklı akış hızlarında (0,5, 1,0, 2,0 ve 3,0 mL dk<sup>-1</sup>) sürekli sistem biyosorpsiyon performansları incelendiğinde en uygun akış hızının 0,5 mL dk<sup>-1</sup> olduğu görülmektedir. 0,5 mL dk<sup>-1</sup> akış hızında diğer akış hızlarından daha yüksek biyosorpsiyon verimine ulaşılmıştır (p<0,05). Düşük akış hızı, biyosorban ile biyosorbata uzun süreli ve daha iyi temas etmesini sağlayarak daha iyi bir difüzyon ortamı oluşturmakta ve buna bağlı olarak biyosorpsiyon performansı artmaktadır (Gokhale et al., 2009).

Sürekli akış sisteminde 0,5 mL dk<sup>-1</sup> akış hızı kullanılarak 0,8 g L<sup>-1</sup> ve 2,4 g L<sup>-1</sup> arasında değişen biyosorban miktarları ile değişik yatak yükseklikleri sağlanmıştır. 1,6 g L<sup>-1</sup>'e kadar biyosorpsiyon verimi önemli bir artış gösterirken (p<0,05) 1,6 g L<sup>-1</sup> biyosorban miktarından sonra biyosorbanın doygunluk noktasına ulaşması sonucu biyosorpsiyon veriminde önemli bir değişiklik gözlemlenmemiştir (p>0,05). Bu nedenle sürekli akış sistemi çalışmaları için en uygun biyosorban miktarı 1,6 g L<sup>-1</sup> olarak belirlenmiştir. Bu bulgu yine kolondan geçen sabit derişim ve hacimdeki boyarmaddenin en yüksek biyosorpsiyon verimiyle biyosorban tarafından tutulması için 1,6 g L<sup>-1</sup> biyosorban miktarının yeterli olmasıyla açıklanabilir.

## 6.6. Biyosorpsiyon İzotermi

Şekil 6.9'da RK198 boyarmaddesinin biyosorpsiyonuna ait genel izoterm grafiği ve Çizelge 6.3'de Freundlich, Langmuir ve Dubinin–Radushkevich izoterm modellemelerine ait parametreler sunulmaktadır.



**Şekil 6.9.** Kesikli ve sürekli sistemde *T. elegans* biyosorbanı ile RK198 biyosorpsiyonu için genel izoterm grafiği.

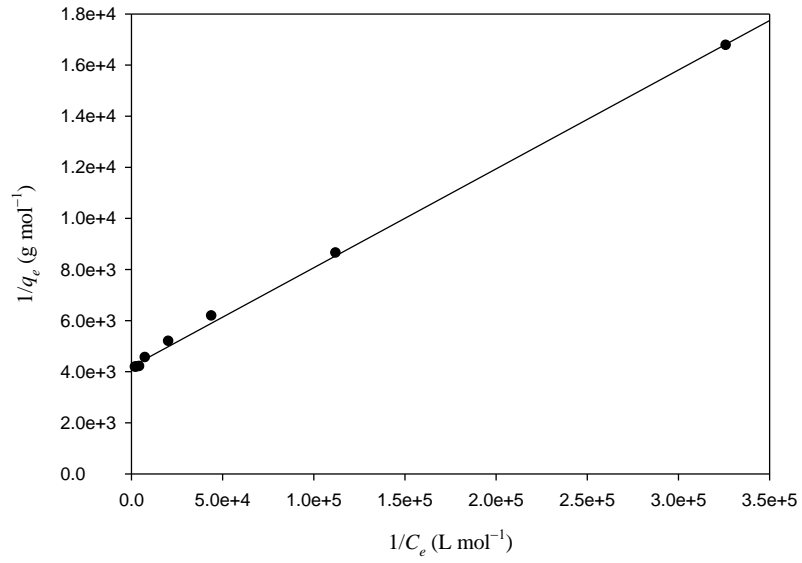
Genel izoterm grafiği incelendiğinde hem kesikli hem de sürekli sistemlerde fungal biyosorbanın biyosorpsiyon kapasitesi artan boyarmadde derişimi ile artış göstermekte ve belirli derişimlerden sonra önemli bir değişiklik meydana gelmemektedir. Kesikli sistemde biyosorpsiyon kapasitesi  $2,40 \times 10^{-4}$  mol g<sup>-1</sup> (236,31 mg g<sup>-1</sup>) civarında, sürekli sistemde ise  $2,25 \times 10^{-4}$  mol g<sup>-1</sup> (221,43 mg g<sup>-1</sup>) civarında en yüksek değerlerine ulaşmaktadır.

**Çizelge 6.3.** Kesikli ve sürekli sistemde RK198 boyarmaddesinin biyosorpsiyonu için izoterm parametreleri.

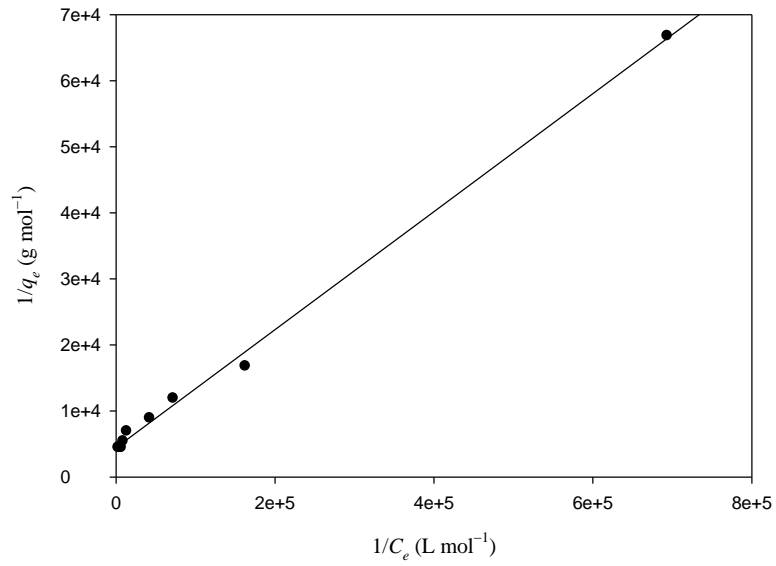
Biyosorpsiyon sistemi	Langmuir				Freundlich			Dubinin-Radushkevich (D-R)			
	$q_{max}$ (mol g <sup>-1</sup> )	$K_L$ (L mol <sup>-1</sup> )	$r_L^2$	$R_L$	$n$	$K_F$ (L g <sup>-1</sup> )	$r_F^2$	$q_{max}$ (mol g <sup>-1</sup> )	$\beta$ (mol <sup>2</sup> kJ <sup>-2</sup> )	$r_{D-R}^2$	$E$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
Kesikli	2,38x10 <sup>-4</sup>	1,08x10 <sup>5</sup>	0,998	1,49x10 <sup>-2</sup>	4,05	1,86x10 <sup>-3</sup>	0,877	6,05x10 <sup>-4</sup>	1,48x10 <sup>-3</sup>	0,919	18,39
Kolon	2,25x10 <sup>-4</sup>	4,98x10 <sup>4</sup>	0,997	2,74x10 <sup>-2</sup>	2,16	1,18x10 <sup>-2</sup>	0,919	1,14x10 <sup>-3</sup>	1,93x10 <sup>-3</sup>	0,952	16,09



Çizelge 6.3’de kesikli ve sürekli biyosorpsiyon verilerine ait  $r^2$  değerlerine göre biyosorpsiyon sürecinin hem kesikli hem de sürekli sistemde Langmuir izoterm modeli ile uyumluluk gösterdiği görülmektedir. Ayrıca hem kesikli sistemden ( $236,31 \text{ mg g}^{-1}$ ) hem de sürekli sistemden ( $221,43 \text{ mg g}^{-1}$ ) elde edilen deneysel biyosorpsiyon kapasitesi değerleri, Langmuir izoterm modelinde hesaplanan kesikli sistem ( $234,24 \text{ mg g}^{-1}$ ) ve sürekli sistem ( $221,45 \text{ mg g}^{-1}$ ) biyosorpsiyon kapasite değerleri ile uyum içindedir. Langmuir izoterm modeline uyumluluk nedeniyle biyosorpsiyonun her iki sistemde de tek tabakalı ve homojen bir şekilde gerçekleştiği kanısına varılabilmektedir. Ayrıca her iki sistem için  $R_L$  değerleri ( $1,49 \times 10^{-2}$  ve  $2,74 \times 10^{-2}$ ) göz önüne alındığında RK198 boyarmaddesinin *T. elegans* fungal biyosorbanı üzerine biyosorpsiyon sürecinin istemli olduğu düşünülebilir ( $0 < R_L < 1$ ). Yine her iki sistem için yüksek sayılabilecek  $r^2$  değerlerine sahip D-R izoterminden hesaplanan  $E$  değerleri ( $18,39$  ve  $16,09 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) göz önüne alındığında kesikli ve sürekli sistemin biyosorpsiyon sürecinde kimyasal sorpsiyon (kemisorpsiyon) mekanizmasının rolü olduğu, bu değerlerin  $16 \text{ kJ mol}^{-1}$  değerinin hemen üst sınırında bulunması ise biyosorpsiyonda kimyasal iyon değişimi mekanizmasında rol alabileceğini düşündürmektedir ( $E > 8-16 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Şekil 6.10 ve 6.11’de kesikli ve sürekli sisteme ait Langmuir izoterm grafikleri sunulmaktadır.



**Şekil 6.10.** Kesikli sistemde RK198 boyarmaddesinin *T. elegans* fungal biyosorbantı ile biyosorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği.



**Şekil 6.11.** Sürekli sistemde RK198 boyarmaddesinin *T. elegans* fungal biyosorbantı ile biyosorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği.

Literatürde RK198 giderimi ile ilgili çalışmalar Çizelge 6.4’de sunulmaktadır.

**Çizelge 6.4.** RK198 boyarmaddesinin farklı sorbanlar kullanılarak yapılan sorpsiyon çalışmaları ve bu çalışmalara ait sorpsiyon kapasite değerleri.

Sorban Madde	Boyarmadde	pH	Sıcaklık (°C)	Sorpsiyon kapasitesi (mg g <sup>-1</sup> )	Referans
TiO <sub>2</sub> (Karbon ile modifiye edilmiş)	Reaktif Kırmızısı 198	6,12	–	42,55	Janus et al., 2009
Kanola ağacının gövdesi	Reaktif Kırmızısı 198	2,5	25	2,80	Mahmoodi et al., 2011
TiO <sub>2</sub>	Reaktif Kırmızısı 198	3,0	–	217,39	Dutta et al., 2009
Nanopartiküler MgO	Reaktif Kırmızısı 198	8,0	25	125,00	Moussavi and Mahmoudi, 2009
<i>Aspergillus parasiticus</i>	Reaktif Kırmızısı 198	2,0	50	101,37	Tunalı Akar et al., 2006
<i>Phaseolus vulgaris</i>	Reaktif Kırmızısı 198	2,0	20	91,53	Tunalı Akar et al., 2009b
Pirina	Reaktif Kırmızısı 198	2,0	50	106,30	Akar et al., 2009b
Activated carbon (F400)	Reaktif Kırmızısı 198	5,0	18	400,00	Al-Degs et al., 2000
<i>Thamnidium elegans</i>	Reaktif Kırmızısı 198	2,0	20	234,24	Bu çalışma

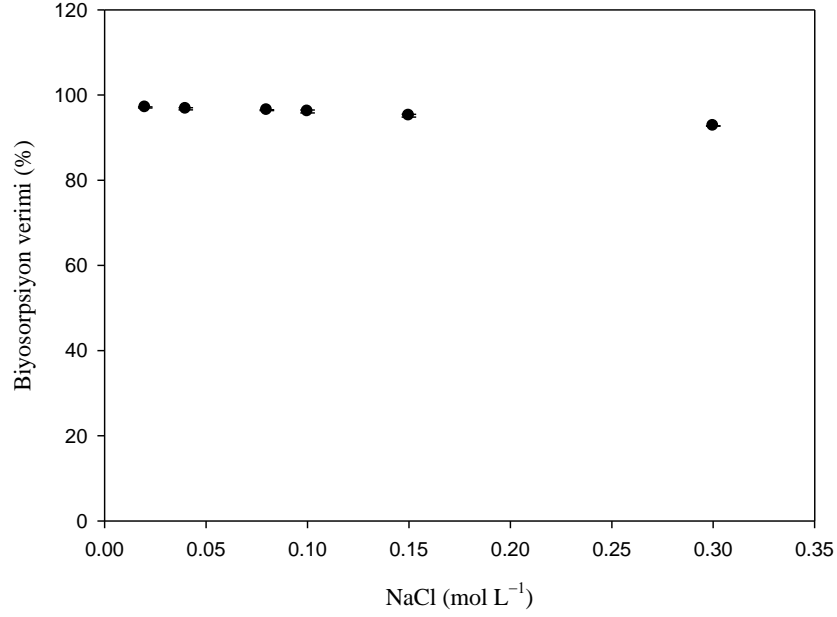
Bu çizelgede görüldüğü üzere kesikli sistemde elde edilen maksimum biyosorpsiyon kapasitesi değerinin literatürdeki çeşitli sorbanlar ile yapılan RK198 boyarmaddesinin sorpsiyon kapasiteleri ile karşılaştırılabilir düzeyde olduğu ve hatta yüksek maksimum biyosorpsiyon kapasitelerinden birinde bu çalışmada ulaşıldığını söylemek mümkündür.

## **6.7. Boyarmadde Gideriminde Yabancı İyon Etkisi**

Biyosorpsiyon performansını etkileyen faktörlerden biri de ortamdaki yabancı iyonların etkisidir (Polman and Breckenridge, 1996). Çalışmamızda, tuz, anyon, metal ve yüzey aktif madde etkisi olmak üzere dört farklı yabancı iyon etkisi incelemesi yapılmıştır. Bu çalışmalara ait veriler Bölüm 6.7.1–6.7.4’de sunulmuştur.

### **6.7.1. Biyosorpsiyona tuz derişiminin etkisi**

*T. elegans* ile RK198 boyarmaddesi biyosorpsiyonuna tuz derişimi etkisini incelemek için biyosorpsiyon ortamındaki NaCl derişimleri  $0,02 \text{ mol L}^{-1}$  i le  $0,3 \text{ mol L}^{-1}$  arasında değiştirilmiştir. Şekil 6.12’de bu çalışmada elde edilen sonuçlar görülmektedir.



**Şekil 6.12.** *T. elegans* fungal biyosorbanının RK198 biyosorpsiyon performansına NaCl derişiminin etkisi.

0,02 mol L<sup>-1</sup> değerinden 0,3 mol L<sup>-1</sup>'e artan tuz derişimi ile biyosorbanın biyosorpsiyon performansında yaklaşık olarak %5 gibi çok düşük sayılabilecek miktarda bir düşüş meydana gelmektedir. Bu azalmanın nedeni ise NaCl tuzundaki Cl<sup>-</sup> anyonunun RK198 boyarmaddesinde bulunan anyonlar ile bir yarış halinde olması ve bunun sonucunda biyosorbanın bağlanma bölgelerine daha çok boyarmaddede bulunan anyonların bağlanması ile açıklayabilmek mümkündür. Bu bağlanmalar sonucunda biyosorpsiyon veriminde %5 gibi düşük bir miktar azalma söz konusu olduğu için RK198 boyarmaddesinin biyosorban üzerine biyosorpsiyonunda, iyon değişim mekanizmasının ve elektrostatik etkileşiminde rol oynayabileceğini söylemek mümkündür (Zhou and Banks, 1991).

### 6.7.2. Biyosorpsiyona anyon etkisi

Yabancı iyon etkisi olarak sekiz farklı anyon varlığında RK198 biyosorpsiyonu incelenmiştir.  $\text{SO}_4^{-2}$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SO}_3^{-2}$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{PO}_4^{-3}$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  ve  $\text{F}^-$  anyonlarının varlığında *T. elegans* in RK198 biyosorpsiyon veriminin %96,05, biyosorpsiyon kapasitesinin de 119,28 mg g<sup>-1</sup> olduğu belirlenmiştir. Bu sonuç değişik anyonların *T. elegans*' in biyosorpsiyon verimini ve kapasitesini önemli ölçüde değiştirmedeğini göstermektedir. Biyosorpsiyon verimi ve kapasite değerlerinde gözlenen bir miktar azalma ise yine biyosorban yüzeyine bağlanmak için anyonlar ve boyarmadde molekülleri arasındaki olası bir yarışma ile açıklanabilir.

### 6.7.3. Biyosorpsiyona ağır metal etkisi

Çalışmanın bu kısmında biyosorpsiyon ortamında beş farklı ağır metalin varlığında *T. elegans* fungal biyosorbanının RK198 biyosorpsiyon süreci izlenmiştir. Pb, Mn, Cd, Ni ve Co ağır metalleri varlığında RK198 biyosorpsiyon verimi %96,97, biyosorpsiyon kapasitesi ise 115,82 mg g<sup>-1</sup> olarak belirlenmiştir. Biyosorpsiyon ortamında bulunan Pb, Mn, Cd, Ni ve Co ağır metalleri, biyosorpsiyon verimini etkilememektedir (p>0,05). Bu durum biyosorpsiyonun pH 2,0'da gerçekleştirilmesiyle açıklanabilir. Asidik bölgede biyosorban yüzeyinin protonlaması sonucu metal iyonları itilmektedir ve ağır metaller ile RK198 boyarmadde molekülündeki anyonlar arasında olası bir yarışma ihtimali en aza inmektedir. Bu sonuç ortam pH'sı ayarlandığında *T. elegans* ile RK198 biyosorpsiyonunun ağır metallerin varlığından etkilenmeyeceğini göstermektedir.

### 6.7.4. Biyosorpsiyona yüzey aktif madde etkisi

RK198 boyarmadde ortamına iki farklı yüzey aktif madde eklenmesiyle *T. elegans* fungal biyosorbanın RK198 biyosorpsiyon sürecinin incelemelerine ait veriler Çizelge 6.5'de yer almaktadır. Çizelge 6.5'e göre TritonX100 noniyonik yüzey aktif maddesi varlığında RK198 boyarmaddesinin biyosorpsiyon verimi %78,59 değerine,

çamaşır deterjanı varlığında ise %57,88 değerine gerilediği görülmektedir. Sonuçlar deterjan kaynaklı yüzey aktif maddenin noniyonik yüzey aktif madde TritonX100' e oranla biyosorban yüzeyine bağlanma adına boyarmadde ile daha etkili yarıştığı şeklinde yorumlanabilir.

**Çizelge 6.5.** RK198 boyarmaddesi çözelti ortamında farklı yüzey aktif maddeler varlığında RK198 boyarmaddesinin biyosorpsiyon performansı.

<b>Kullanılan yüzey aktif madde</b>	<b><math>q</math> (mg g<sup>-1</sup>)</b>	<b>(%) Biyosorpsiyon</b>
TritonX100( %1'lik (v/v)	87,60	78,59
Çamaşır deterjanı (%1'lik) (m/v)	70,03	57,88

### 6.8. Biyosorpsiyona Diğer Boyarmaddelerin Etkisi

Çizelge 6.6'da diğer boyarmaddelerin varlığında RK 198 boyarmaddesinin biyosorpsiyonu üzerine etkisine ait veriler ifade edilmektedir.

**Çizelge 6.6.** Farklı boyarmaddeler varlığında RK198 boyarmaddesinin biyosorpsiyonu.

<b>Biyosorpsiyon ortamındaki RM49 ve AS17 derişimi (mg L<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>q</math> (mg g<sup>-1</sup>)</b>	<b>(%) Biyosorpsiyon</b>
5	125,99	97,60
50	130,23	97,08
100	130,82	95,09

Çizelge 6.6'da görüldüğü üzere ortamda aynı anda artan RM49 ve AS17 boyarmaddelerinin derişimleri ile *T. elegans* fungal biyosorbanın RK198 biyosorpsiyon verimi ve kapasitesinde önemli bir değişiklik meydana gelmemiştir. Bu veriler ışığında, biyosorban yüzeyine bağlanmak için, RM49 ve AS17 boyarmaddeleri ile RK198 boyarmaddesi arasında önemli bir yarıştan söz etmek pek mümkün değildir.

Biyosorban yüzeyinde büyük ölçüde RK198 boyarmaddesi molekülleri bağlanmaktadır. Sonuç olarak, *T. elegans* fungal biyokütlesinin farklı boyarmaddeler varlığında da RK198 boyarmaddesi ile iyi bir biyosorpsiyon verimi sergilemesi de bir avantaj olarak düşünülmektedir.

### 6.9. Atıksu Ortamında Biyosorpsiyon

RK198 boyarmaddesinin biyosorpsiyonunda hem kesikli hem de sürekli sistemde gerçek atıksudaki biyosorpsiyon verimleri, sırasıyla %97,86 ve %92,01 olarak bulunmuştur. Kesikli sistemde biyosorpsiyon veriminde değişiklik meydana gelmezken, sürekli sistemde az da olsa bir azalma söz konusudur. Sürekli sistemdeki biyosorpsiyon verimindeki bu düşüşü atıksu içeriğindeki anyonik bileşenlerin ve az da olsa metal katyonlarının RK198 boyarmaddesinin biyosorban üzerine bağlanabileceği bölgelere bağlanması ile açıklayabilmek mümkündür. Serbest *T. elegans* fungal biyokütlesinin sulu çözeltilerdeki RK198 boyarmaddesinin atıksu varlığında dahi yüksek biyosorpsiyon verimi göstermesi biyosorbanın büyük ölçekte gerçek uygulamalar için geliştirilebilir olduğunu düşündürmektedir.

### 6.10 Desorpsiyon ve Tekrar Kullanılabilirlik Çalışmaları

Çizelge 6.7’de RK198 boyarmaddesinin rejenerasyon potansiyeli çalışmaları yapılmadan önce desorpsiyonu için en uygun çözeltilerin belirlenmesine ait veriler sunulmaktadır.

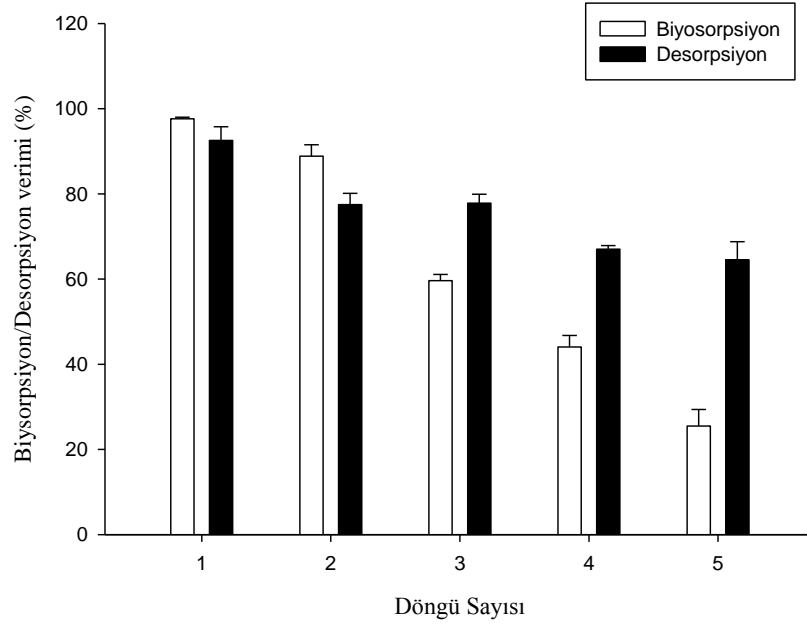
**Çizelge 6.7.** RK198 boyarmaddesinin desorpsiyonu için farklı geri alma çözeltileri ile desorpsiyon performansının incelenmesi.

Desorpsiyon ajanı	(%) Biyosorpsiyon	(%) Desorpsiyon
0,05 mol L <sup>-1</sup> NaOH	98,87	92,43
0,05 mol L <sup>-1</sup> Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	98,87	74,91



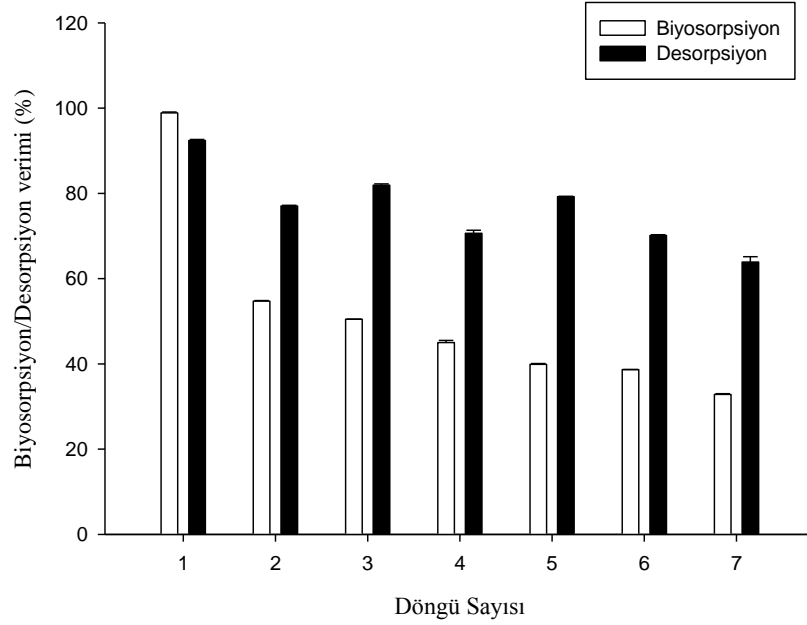
Çizelge 6.7’de geri alma çözeltilerinin performansları incelendiğinde  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  derişimindeki NaOH’ın en uygun geri alma çözeltisi olduğu görülmektedir.

Kesikli ve sürekli sistem biyosorpsiyon koşullarının incelenmesinden sonra biyosorbanın tekrar kullanılabilirliği hem kesikli hem de sürekli sistemde araştırılmıştır. Kesikli sistem desorpsiyon çalışmaları kesikli sistemin optimum koşullarında (pH:2,0,  $0,8 \text{ g L}^{-1}$  biyosorban, 40 dk denge süresi ve  $100 \text{ mg L}^{-1}$  derişimde boyarmadde), sürekli sistem desorpsiyon çalışmaları ise sürekli sistem optimum koşullarında (pH:2,0,  $1,6 \text{ g L}^{-1}$  biyosorban,  $0,5 \text{ mL dk}^{-1}$  akış hızı ve  $100 \text{ mg L}^{-1}$  derişimde boyarmadde) gerçekleştirilmiştir. Her iki sistemde de geri alma çözeltisi olarak  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  NaOH kullanılmıştır. Biyosorbanın kalitesinin bir göstergesi olan rejenerasyon işlemi biyosorpsiyon maliyetini düşürmektedir. Şekil 6.13 ve 6.14’de her iki sisteme döngüsüne ait biyosorpsiyon-desorpsiyon verileri yer almaktadır.



Şekil 6.13. Kesikli sistemde *T. elegans* biyosorbanı ile RK198 boyarmaddesinin biyosorpsiyon-desorpsiyon grafiği.

Şekil 6.13’de görüldüğü üzere kesikli sistemde biyosorpsiyon-desorpsiyon çalışmalarında 3. turdan sonra biyosorpsiyon veriminde önemli bir düşüş olmuş ve biyosorpsiyon verimi yaklaşık %44,04’e gerilemiştir. 5 döngü sonunda ise biyosorpsiyon veriminin %25,49 olduğu gözlemlenmiştir. Boyarmaddenin geri alınması sürecinde ise yine 3 turda kaydedilen yüksek desorpsiyon verimleri 5. tur sonunda %64,49 değerine düşmüştür. Sonuçlar biyosorbanın RK198 gideriminde 3 tur boyunca etkili kullanılabileceğini göstermektedir. Biyosorbanın desorpsiyon özelliğinin geliştirilmesi amacıyla immobilizasyon uygulamaları düşünülebilir.



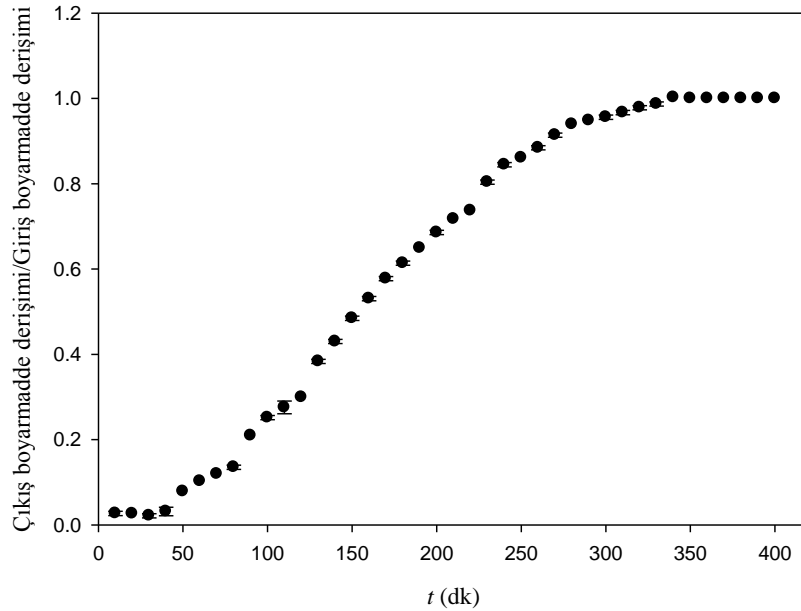
**Şekil 6.14.** Sürekli sistemde *T. elegans* biyosorbanı ile RK198 boyarmaddesinin biyosorpsiyon-desorpsiyon grafiği.

Şekil 6.14’de görüldüğü üzere sürekli sistem biyosorpsiyon-desorpsiyon sürecinde ilk tur sonrası biyosorpsiyon yüzdesi yaklaşık %44,71 değerinde iken 2. turdan 7. tur sonuna kadar biyosorpsiyon verimi yaklaşık %32’ye kadar düşmüştür. İlk döngüde %44’lük bir azalış söz konusu olsa da 2. döngü ve 7. döngü arasında sadece

%12'lik gibi bir verim azalması biyosorbanın nispeten orta düzeyde bir verimle uzunca süreli tekrar kullanım özelliğine sahip olduğunun göstergesidir. Sürekli sistemdeki desorpsiyon yüzdesi de kesikli sistem desorpsiyonu ile paralellik göstermiştir ve desorpsiyon yüzdesinde 7 tur sonunda yaklaşık %35 gibi bir düşüş meydana gelmiştir. Sürekli sistemde biyosorbanın serbest formda kullanıldığı düşünülürse elde edilen olumlu sonuçlar doğrultusunda, yine biyosorbana uygulanacak immobilizasyon işlemi ile daha olumlu sonuçların elde edilmesinin olası olduğu görülmektedir.

### 6.11. Kırılma Eğrisi

Çalışmadaki biyosorbanın endüstriyel ölçekte kullanılabilirliğini test etmek amacıyla sürekli sistemde büyük hacimde boyarmadde çözeltisi hazırlanarak yapılan çalışmaya ait veriler Şekil 6.15'de gösterilmektedir.

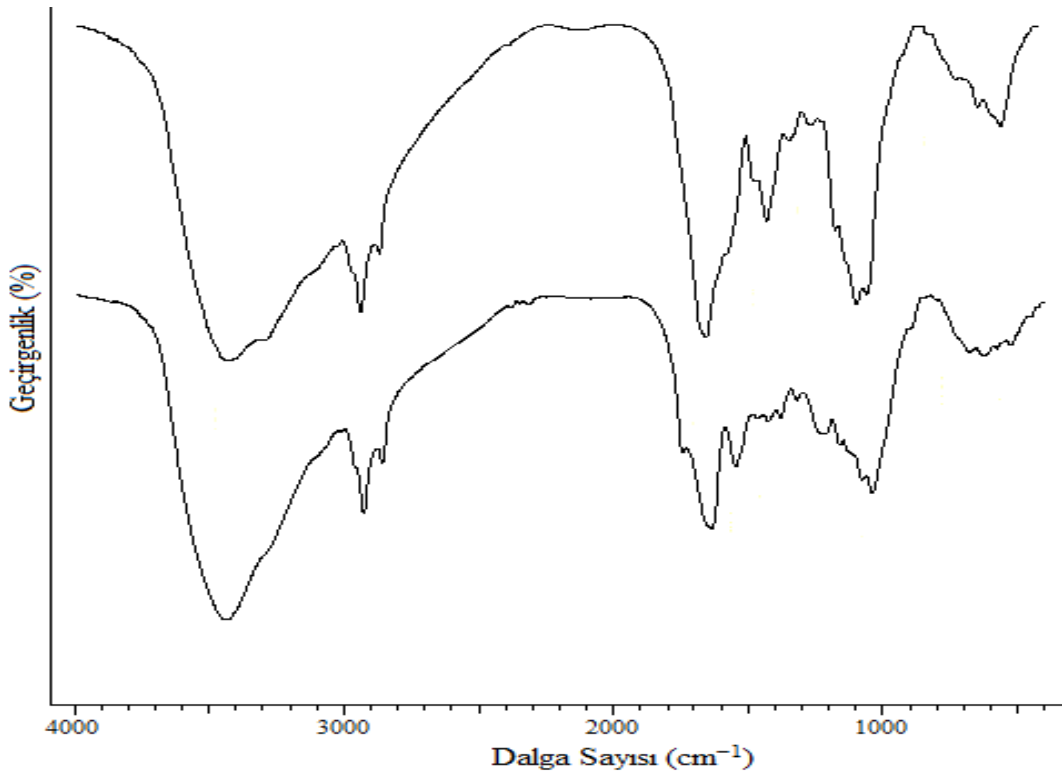


**Şekil 6.15.** RK198 boyarmaddesinin *T. elegans* fungal biyosorbanı ile biyosorpsiyonuna ait kırılma eğrisi grafiği (pH:2,0, m:0,04 g, akış hızı:0,5 mL dk<sup>-1</sup>, C<sub>0</sub>:100 mg L<sup>-1</sup>, T:20°C).

Kırılma eğrisi çalışması kolona paketlenen  $1,6 \text{ g L}^{-1}$  biyosorban ile gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada yaklaşık 40 dk dolaylarına kadar RK198 boyarmaddesinin etkili bir şekilde sulu ortamdan uzaklaştığı görülmüştür. Yaklaşık 330 dk'dan sonra ise biyosorbanın tamamen boyarmadde molekülleri ile doyumluğa ulaştığı gözlemlenmiştir. Yapılan bu kırılma eğrisi çalışmalarının az sayılabilecek bir biyosorban miktarı gerçekleştirildiği düşünülünce buradaki performansın artırılmasının daha büyük kolonlarda ve daha yüksek miktarda biyosorban ile çalışma veya daha önemlisi immobilize biyomateryal kullanma yolu ile artırılabilirliği düşünülmektedir.

### 6.12. FTIR Analizi

*T. elegans* biyosorbanının RK198 biyosorpsiyonunda (a) önceki ve (b) sonraki FTIR spektrumları Şekil 6.16'da sunulmaktadır.

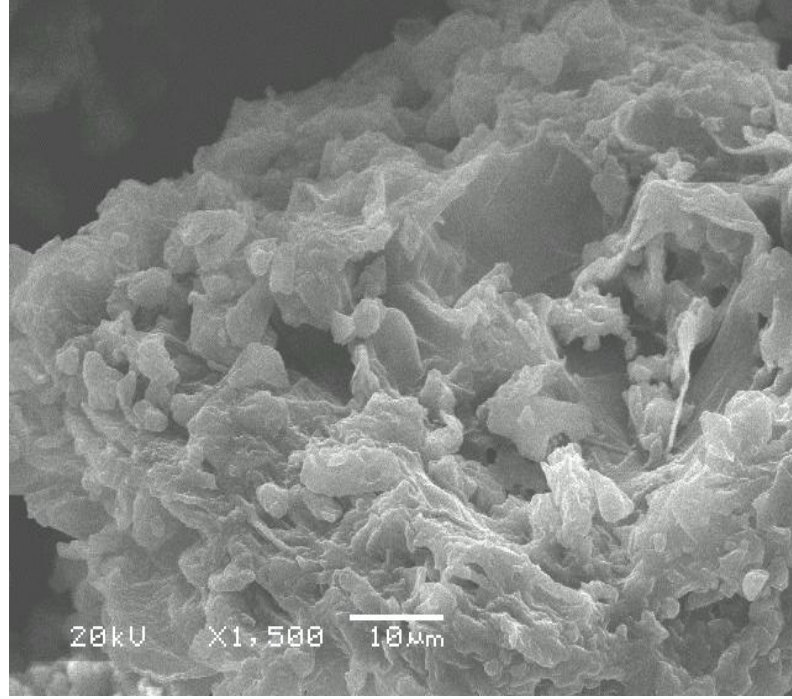


Şekil 6.16. *T. elegans* fungal biyosorbanının biyosorpsiyondan (a) önceki ve (b) sonraki FTIR spektrumları.

Şekil 6.16'da fungal biyosorbanın biyosorpsiyon öncesindeki FTIR spektrumunda  $3421\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen  $-\text{OH}$  ve  $-\text{NH}$  piki biyosorpsiyondan sonra  $3443\text{ cm}^{-1}$  değerine kaymıştır. Biyosorpsiyon öncesinde,  $2925\text{ cm}^{-1}$  ve  $2856\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen absorpsiyon bantları  $-\text{CH}_2$  ve  $-\text{CH}_3$  gruplarının gerilme titreşimlerine aittir. Bu bantların frekanslarında biyosorpsiyon sonrasında önemli bir değişim izlenmemiştir. Biyosorbanın biyosorpsiyon öncesi FTIR spektrumunda  $1408\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen  $\text{C}-\text{N}$  piki biyosorpsiyondan sonra önemli derecede şiddet azalmasına uğramıştır. RK198 biyosorpsiyonu sonrasında biyosorbanın FTIR spektrumunda  $1545\text{ cm}^{-1}$ 'de yeni bir pik ortaya çıkmıştır. Hu ve arkadaşları (2003) Reaktif Kırmızısı 2 boyarmaddesinin spektrumunda  $1500\text{ cm}^{-1}$  civarında ( $\text{N}=\text{N}$ ) grupları ve  $1400-1600\text{ cm}^{-1}$ 'de (benzen halkası) absorpsiyon piklerini gözlemlemiştir. Yine biyosorpsiyon öncesinde FTIR spektrumunda gözlenen  $1072\text{ cm}^{-1}$ 'deki  $-\text{P}=\text{O}$  grubuna ait olduğu düşünülen pikin şiddeti biyosorpsiyon süreci sonrasında önemli ölçüde azalmıştır. Biyosorpsiyon süreci ile ortaya çıkan bu bulgular, RK198 boyarmaddesi ile *T. elegans* biyosorbanı arasındaki etkileşim mekanizması hakkında bilgi vermektedir.

### 6.13. Biyosorpsiyon Mekanizması için SEM Analizi

*T. elegans* fungal biyosorbanının yüzey görüntüsü Şekil 6.17'de sunulmaktadır.



**Şekil 6.17.** *T. elegans* fungal biyosorbanının yüzey görüntüsü.

Şekil 6.17’de *T. elegans* fungal biyokütlesinin yüzey görüntüsünde, bağlanmaya elverişli pürüzlü ve gözenekli bir yapı görülmektedir. Biyosorban yüzeyinin pürüzlü ve gözenekli yapısı, biyosorbanın boyarmadde ile etkileşimini olası kılan bir yapı niteliğindedir.

## BÖLÜM 7

### SONUÇ

Bu çalışmada serbest *Thamnidium elegans* fungal biyosorbanı ile sulu çözelti ortamından RK198 boyarmaddesinin giderimi için biyosorpsiyon koşulları araştırılmıştır. Kesikli sistem ve sürekli sistem çalışmaları yapılmış ve her iki sistemde de yüksek biyosorpsiyon verimlerine (%97,31 ve %97,83) ulaşılmıştır. Sürecin yalancı ikinci derece kinetik ve Langmuir izoterm modelleriyle uyumlu olduğu belirlenmiştir. Biyosorpsiyona tuz derişiminin önemli bir etkisi gözlenmemiş, yine ortamda bulunabilecek metaller ve anyonlar da biyosorpsiyon verimi üzerinde kaydadeğer bir etki yaratmamıştır. Ayrıca biyosorpsiyonun sıcaklıktan etkilenmemesi de, *T. elegans* biyosorbanı ile Reaktif Kırmızısı 198 (RK198) boyarmaddesi biyosorpsiyonunun her sıcaklıkta uygulanabilir olduğunu göstermektedir. Atıksu ortamında da her iki sistemin (kesikli ve sürekli) biyosorpsiyon veriminde önemli ölçüde değişiklik meydana gelmemesi, biyosorbanın gerçek uygulamalarda da kullanışlı olduğunu göstermektedir.

*T. elegans* fungal biyokütlesi RK198 boyarmaddesinin desorpsiyonunda çok iyi bir rejenerasyon potansiyeline sahip olmasa da bulgular serbest bir biyokütlenin desorpsiyonu için önemli ve biyokütlenin desorpsiyon özelliğinin geliştirilmeye açık olduğu şeklinde yorumlanabilir.

Sonuçlar *T. elegans* fungal biyosorbanının, reaktif boyarmaddelerin sulu çözelti ortamından uzaklaştırılmasında alternatif, ekonomik ve etkili bir biyosorban olabileceğini düşündürmektedir.

## KAYNAKLAR DİZİNİ

- Acemioğlu, B., 2004, Adsorption of congo red from aqueous solution onto calcium-rich fly ash, *Journal of Colloid and Interface Science*, 274, 371–379.
- Akar, T., Demir, T.A., Kıran, İ., Özcan, A., Özcan, A.S., Tunalı, S., 2006, Biosorption potential of *Neurospora crassa* cells for decolorization of Acid Red 57 (AR57) dye, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 81, 1, 1100–1106.
- Akar, T., Özcan, A.S., Tunalı, S., Özcan, A., 2008, Biosorption of a textile dye (Acid Blue 40) by cone biomass of *Thuja orientalis*: Estimation of equilibrium, thermodynamic and kinetic parameters, *Bioresource Technology*, 99, 3057–3065.
- Akar, T., Tosun, İ., Kaynak, Z., Kavas, E., İncirkuş, G., Tunalı Akar, S., 2009a, Assessment of the biosorption characteristics of a macro-fungus for the decolorization of Acid Red 44 (AR44) dye, *Journal of Hazardous Materials*, 171, 865–871.
- Akar, T., Tosun, İ., Kaynak, Z., Özkara, E., Yeni, O., Şahin, E.N., Tunalı Akar, S., 2009b, An attractive agro-industrial by-product in environmental clean up: Dye biosorption potential of untreated olive pomace, *Journal of Hazardous Materials*, 166, 1217–1225.
- Aksu, Z., 1988, Atıksulardaki ağır metal iyonlarının yeşil alglerden *Chlorella vulgaris* 'e biyosorpsiyonunun kesikli düzende karıştırmalı ve akışkan yatak tepkime kaplarında incelenmesi, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 190 s.
- Aksu, Z., Yener, J., 1998, Investigation of the biosorption of phenol and monochlorinated phenols on the dried activated sludge, *Process Biochemistry*, 33, 649–655.



**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Aksu, Z., Çalık, A., Dursun, A.Y., Demircan, Z., 1999, Biosorption of iron(III)–cyanide complex anions to *Rhizopus arrhizus*: Application of the adsorption isotherms, *Process Biochemistry*, 34, 483–491.
- Aksu, Z., Dönmez, G., 2003, A comparative study on the biosorption characteristic 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.
- Al-Degs, Y., Khraisheh, M.A.M., Allen, S.J., Ahmad, M.N., 2000, Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent, *Water Research*, 34, 927–935.
- Altınbaş, U., 2001, Nutrient removal from low strength domestic wastewater in sequencing batch biofilm reactor, *Water Science and Technology*, 44, 1, 181–186.
- Arıca, M.Y., Bayramoğlu, G., 2007, Biosorption of Reactive Red 120 dye from aqueous solution by native and modified fungus biomass preparations of *Lentinus sajor-caju*, *Journal of Hazardous Materials*, 149, 499 – 507.
- Arıcı, Y., 2000, Tekstil endüstrisinde reaktif boyarmaddelerden kaynaklanan rengin fenton prosesi ile giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul, 88 s.
- Arslan, H.A., 2004, Bazı boyarmadde gruplarının aktif çamur biyokütlesi tarafından adsorplanabilme özelliği, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana, 69 s.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Atar, N., Olgun, A., Çolak, F., 2008, Thermodynamic, equilibrium and kinetic study of the biosorption of Basic Blue 41 using *Bacillus macerans*, Engineering Life Science, 5, 499–506.
- Atav, R., Yurdakul, A., Arabacı, A., 2009, Tekstil boyacılığında kullanılan tuzların özellikleri ve amaçları, Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi, 3, 2, 71–80.
- Babel, S., Del Mundo Dacera, D., 2006, Heavy metal removal from contaminated sludge for land application: a review, Waste Management, 26, 988–1004.
- Bakkaloğlu, İ., 1997, Sürdürülebilir kalkınma anlayışında yeni teknolojilere bir örnek, 2.Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi.
- Banat, I.M., Nigam, P., Singh, D., Marchant, R., 1996, Microbial decolorization of textile-dye containing effluents: a review, Bioresource Technology, 58, 217–227.
- Başer, İ., İnancı, Y., 1990, Boyarmadde Kimyası, Marmara Üniversitesi Yayınları, 482, 216 s.
- Başbüyük, M., Yüceer, A., Yılmaz, T., 1998, Tekstil atıksularında renk giderilmesinde kullanılan ileri teknolojiler, I. Atık Su Sempozyumu, Kayseri.
- Belmont, M.A., Cantellano, E., Thompson, S., Williamson, M., Sanchez, A., Metcalfe, C.D., 2004, Treatment of domestic wastewater in a pilot-scale natural treatment system in central Mexico, Ecological Engineering, 23, 299–311.
- Benfield, L.D., Judkins, JR, J.F. and Weand, B.L., 1982, Proces chemistry for water and wastewater treatment, Englewood Cliffs, New Jersey, 528 p.
- Bhat, R.V., Mathur, P., 1998, Changing scenario of food colours in India, Current Science, 74, 198–202.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Brahimi, H.M.C, Lim K.K., Liany S.L., Mou D.G., 1992, Binding of textile azo dyes by *Mirothecium verrucaria* Orange II, 10B (blue) and RS (red) azo dye uptake for textile wastewater decolourization, *Journal of Industrial Microbiology*, 10, 245–261.
- Bustard, M., McMullan, G., McHale A.P., 1998, Biosorption of textile dyes by biomass derived from *Kluveromyces marxianus* IMB3, *Bioprocess Engineering*, 19, 427–30.
- Chatzifragkou, A., Makri, A., Belka, A., Bellou, S., Mavrou, M., Mastoridou, M., Mysterioti, P., Onjaro, G., Aggelis, G., Papanikolaou, S., 2011, Biotechnological conversions of biodiesel derived waste glycerol by yeast and fungal species, *Energy*, 36, 1097–1108.
- Cheremisinoff, N.P., 2002, *Handbook of Water and Wastewater Treatment Technologies*, Butterworth-Heinemann, 636 p.
- Chojnacka, K., 2010, Biosorption and bioaccumulation the prospects for practical applications, *Environment International*, 36, 299–307.
- Christie, R.M., 2001, *Color Chemistry*, The Royal Society of Chemistry Cambridge United Kingdom, 205 p.
- Christie, R.M., 2007, *Environmental Aspects of Textile Dyeing*, Woodhead, Boca Raton, Cambridge, 238 p.
- Chu, H.C., Chen, K.M., 2002, Reuse of tivated sludge biomass: II. The rate processes fort he adsorption of basic dyes on biomass, *Process Biochemistry*, 37, 1129–1134.
- Chui, J., Zhang, L., 2008, Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review, *Journal of Hazardous Materials*, 158, 228–256.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Chubar, N., Jorge, R., Carvalho, M., Correia, J.N., 2004, Heavy metals biosorption on cork biomass: effect of the pre-treatment Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 238, 51–58.
- Cing, S., 2001, Tekstil Boyalarının Renginin Giderilminde Mikroorganizma Kullanımı, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 77 s.
- Connell, D.W., 1989, Biomagnification by aquatic organisms a proposal, Chemosphere, 19, 1573–1584.
- Cooper, P., 1995, Colour in Dyehouse Effluent, Society of Dyers and Colourists, Bradford, 208 p.
- Correia, V.M., Stephenson, T., Judd, S. J., 1994, Characterization of textile wastewaters: a review, Environmental Technology, 15, 917–919.
- Crini, G., 2006., Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review, Bioresource Technology, 97, 1061–1085.
- Crini, G., Peindy, H.N., Gimbert, F., Robert, C., 2007, Removal of C.I. Basic Green 4 (Malachite Green) from aqueous solutions by adsorption using cyclodextrinbased adsorbent: kinetic and equilibrium studies, Sep. Purif. Technol., 53, 97–110.
- Çabuk, A., Ünal, A.T., Kolankaya, N., 2006, Biodegradation of cyanide by a white rot fungus, Trametes versicolor, Biotechnol Letters, 28, 1313–1317.
- Çabuk, A., Akar, T., Tunalı, S., 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)**

- Çolak, F., Atar, N., Olgun, A., 2009, Biosorption of asidic dyes from aqueous solution by *Paenibacillus macerans*: kinetic, thermodynamic and equilibrium studies, Chemical Engineering Journal, 150, 1, 122–130.
- Dabrowski, A., 2001, Adsorption from theory to practice, Advances in Colloid and Interface Science, 93, 135–224.
- Davis, L., Cornwell, A., 2006, Introduction to Environmental Engineering, Ed. McGraw-Hill, Inc. NY, 1024 p.
- Demir, A., Kanat, G., Debik, E., 2000, Atıksu Arıtımında Fiziksel, Kimyasal ve Biyolojik metodlar, Yıldız Teknik Üniversitesi Basım-Yayın Merkezi Matbaası, 175 s.
- Doğan, A., 1989, Bir pamuklu tekstil suyun adsorpsiyon yöntemiyle arıtılabileceğinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 99 s.
- Doğan, M., Alkan, M., 2003, Adsorption kinetics of methyl violet onto perlite, Chemosphere, 50, 517–528.
- Donlon, B., Razo-Flores, E., Luijten, M., Swarts, H., Lettinga, G. and Field, J., 1997, Detoxification and partial mineralization of the azo dye mordant Orange I in a continuous upflow anaerobic sludge-blanket reactor, Applied Microbiology and Biotechnology, 47, 83–90.
- DPT, 2000, VIII. Beş Yıllık Kalkınma Planı, Biyoteknoloji Özel İhtisas Komisyonu: Ulusal Moleküler Biyoloji Modern Biyoteknoloji ve Biyogüvenlik Raporu, Ankara, 58 s.
- Dubey, S.S., Gupta, R.K., 2005, Removal behavior of Babool bark (*Acacia nilotica*) for submicroconcentrations of Hg<sup>2+</sup> from aqueous solutions: aradiotracer study, Separation and Purification Technology, 41, 21-28.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Dubin, M.M., 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.
- Dutta, S., Parsons, S.A., Bhattacharjee, C., Jarvis, P., Datta, S., Bandyopadhyay, S., 2009, Kinetic study of adsorption and photo-decolorization of Reactive Red 198 on TiO<sub>2</sub> surface, Chemical Engineering Journal, 155, 674–679.
- Economic and Social Commission for Western Asia, 2003, Waste-water treatment technologies a general review, United Nations New York, 122 s.
- Eckenfelder, W.W., 2000, Industrial Water Pollution Control, Mc Graw –Hill, New York, 584 p.
- Elmahadi, H.A.M., Greenway, G.M., 1991, Immobilization algae as a reagent for preconcentration in trace element atomic absorption spectrometry, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 6, 643–651.
- Erbaş, H., 2008, Türkiye’de Biyoteknoloji ve Toplumsal Kesimler, Ankara Üniversitesi Basımevi, 222 s.
- Ertuğrul, S., San, N.O., Dönmez, G., 2009, Treatment of dye (Remazol Blue) and heavy metals using yeast cells with the purpose of managing polluted textile wastewaters, Ecological Engineering, 35, 128 – 134.
- Evans, G.M., Furlong, J.C., 2003, Environmental Biotechnology: Theory and Application, Chichester, West Sussex: J. Wiley, 285 p.
- Eyüboğlu, Ü., Okaygün, I., Yaraş, F., 1983, Doğal Boyalarla Yün Boyama, Arkeoloji ve Sanat Yayınları, İstanbul, 138s.
- Faraco, V., Pezzella, C., Miele, A., Giardina, P., Sannia, G., 2009, Bio-remediation of colored industrial wastewaters by the white-rot fungi *Phanerochaete chrysosporium* and *Pleurotus ostreatus* and their enzymes, Biodegradation, 20, 2, 209–220.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Farah, J.Y., Gendy, N.S.E., Farahat, L.A., 2007, Biosorption of astrazone Blue Basic dye from an aqueous solution using dried biomass of Baker's yeast, *Journal of Hazardous Materials*, 148, 402–406.
- Fomina, M., Gadd, G.M., 2007, Bioremedial potential of metal transformations by fungi, in *Exploitation of Fungi*, ed. By Robson G.D., van West P. and Gadd, G.M. Cambridge University Press, Cambridge, 345 p.
- Freundlich, H.M.F., 1906, Über die adsorption in lösungen, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 57, 385- 470.
- Fu, Y., Viraraghavan, T., 2001, Fungal decolourization of wastewaters: a review. *Bioresource Technology*, 79, 251–62.
- Fu, Y., Viraraghavan, T., 2002, Removal of Congo Red from an aqueous solution by fungus *Aspergillus niger*, *Advances in Environmental Research*, 7, 239–247.
- Gadd, G.M., White, C., 1985, Copper uptake by *Penicillium ochro-chloron*: influence of pH on toxicity and demonstration of energy dependent copper influx using protoplasts, *Journal of General Microbiology*, 131, 1875–1879.
- Gahr, F., Hermanutz, F., Opperman, W., 1994, Ozonation an important technique to comply with new German law for textile wastewater treatment, *Water Science and Technology*, 30, 255–263.
- Gallagher, K.A., Healy M.G., Allen S.J., 1997, Biosorption of synthetic dye and metal ions from aqueous effluents using fungal biomass, *Global Environmental Biotechnology*, 66, 27–50.
- Gao, J., Zhang, Q., Su, K., Chen, R., Peng, Y., 2010, Biosorption of Acid Yellow 17 from aqueous solution by non-living aerobic granular sludge, *Journal of Hazardous Materials*, 174, 215–225.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Garg, V.K., Kumar R., Gupta R, 2004, Removal of malachite green dye from aqueous solution by adsorption using agro-industry waste: a case study of *Prosopis Cineraria*, *Dyes and Pigments*, 62, 1–10.
- Gezergen, A.S., 1998, Tekstil sanayi atıksularının arıtılması üzerine bir araştırma, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, 91 s.
- Ghoreishi, S.M., Haghghi, R., 2003, Chemical catalytic reaction and biological oxidation for treatment of non-biodegradable textile effluent, *Chemical Engineering Journal*, 95, 163–169.
- Gibson, D.T., 1968, Microbial degradation of aromatic compounds, *Science*, 161, 1093–1097.
- Gokhale, S.V., Jyoti, K.K., Lele, S.S., 2009, Modeling of chromium (VI) biosorption by immobilized *Spirulina platensis* in packed column, *Journal of Hazardous Materials*, 170, 735–743.
- Goncharuk, V.V., Bagrii, V.A., Mel'nik, L.A., Chebotareva, R.D. and Bashtan, S.Y., 2009, The use of redox potential in water treatment processes, *Journal of Water Chemistry and Technology*, 32, 1, 1–9.
- Gong, R., Ding, Y., Liu, H., Chen, Q., Liu, Z., 2005, Lead biosorption and desorption by intact and pretreated *Spirulina maxima* biomass, *Chemosphere*, 58, 125–130.
- Gosset, T., Trancart, J.L., Théveno, D.R., 1986, Batch metal removal by peat: kinetics and thermodynamics, *Water Research*, 20, 21–26.
- Gray, J.S., 2002, Biomagnification in marine systems: the perspective of an ecologist, *Marine Pollution Bulletin*, 45, 46–52.
- Gregory, J., 1989, Fundamental of flocculation, *Critical Reviews in Environmental Controls*, 19, 3, 185–230.



**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Gupta, V.K., Suhas, 2009, Application of low- cost adsorbent for dye removal- a review, *Journal of Environmental Management*, 90, 2313–2342.
- Güler, Ç., Çobanoğlu, Z., 1994, Su Kirliliği, T.C. Sağlık Bakanlığı Temel Sağlık Hizmetleri Genel Müdürlüğü, 112 s.
- Hai, F.I., Yamamoto, K., Fukushi, K., 2006, Development of a submerged membrane fungi reactor for textile wastewater, *Desalination*, 192, 315–322.
- Hall, K.R., Eagleton L.C., Acrivos A., Vermeulen T., 1966, Pore and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions, *Industrial Engineering Chemistry Fundamentals*, 5, 212–223.
- Hasany, S.M. and Chaudhary, M.H., 1996, Sorption potential of Hare River sand for the removal of antimony from acidic aqueous solution, *Applied Radiation and Isotopes*, 47, 467–471.
- Helferich, F., 1962, *Ion Exchange*, McGraw Hill, New York, USA, 166 p.
- Hill, W.E., Perkins, S., Sandlin, G.S., 1993, Removal and speciation of transition metal ions textile dyeing wastewaters, *Textile Chemistry Colouration*, 25, 26–27.
- Ho, Y.S., McKay, G., 1999, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochemistry*, 34, 5, 451- 465.
- Ho, Y.S., 2006, Review of second-order models for adsorption systems, *Journal of Hazardous Materials*, 136, 3, 681–689.
- Hobson, J.P., 1969, Physical adsorption isotherms extending from ultrahigh vacuum to vapor pressure, *Journal of Physical Chemistry*, 73, 2720–2727.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Hu, T.L., 1996, Removal of reactive dyes from aqueous solution by different bacterial genera, *Water Science Technology*, 34, 89–95.
- Hu, C., Yu, J.C., Hao, Z., Wong, P.K., 2003. Photocatalytic degradation of triazinecontaining azo dyes in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions, *Applied Catalysis. B:Environmental*, 42, 47–55.
- Hunger, K., 2003, *Industriell Dyes: Chemistry, Properties, Applications*, Wiley-VCH: Weinheim, 660 p.
- Husain, Q., 2006, Potential applications of the oxidoreductive enzymes in the decolorization and detoxification of textile and other synthetic dyes from polluted water: a review, *Critical Reviews in Biotechnology*, 26, 201–221.
- Iqbal M., 2008, *Textile Dyes*, Rehbar Publishers Karachi, 167 p.
- Janus, M., Kusiak, E., Choina, J., Ziebro, J., Morawski, A.M., 2009, Enhanced adsorption of two azo dyes produced by carbon modification of TiO<sub>2</sub>, *Desalination*, 249, 359–363.
- Johannes, H.H., 2000, *Cyanine: direkte funktionalisierung, oligomerisierung, linear und nichtlinear optische Eigenschaften*, Dissertation Tu Braunschweig, 503 p.
- Kanetkar, V.R., 2010, *Colour: History and Advancements*, *Resonance*, 15, 9, 794–803.
- Kargı, F., 1993, *Çevre Mühendisliğinde Biyoprosesler*, D.E.Ü. Mühendislik Fakültesi Basım Ünitesi, İzmir, 234 s.
- Karpuzcu, M., 1977, *Bakırköy pamuklu dokuma sanayinin atıksularının tasfiyesi*, İ.T.Ü. İnşaat Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, İstanbul, 13 s.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Kayacan, S., 2007, Kömür ve koklarla sulu çözeltilerden boyarmaddelerin uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniveristesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 84 s.
- Koca, Ö., 2005, İyon değişimi yöntemi ile sulu çözeltilerden boyarmadde giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 97 s.
- Kocaer, F.O., Alkan, U., 2002, Boyarmadde içeren tekstil atıksularının arıtım alternatifleri, Uludağ Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, 7, 1, 47–55.
- Kor, N., 1975, Tekstil sanayi sıvı atıklarının zararlı etkileri ve tasfiye metotları, İ.T.Ü. Dergisi, 33, 47–58.
- Kowalska, I., 2008, Surfactant removal from water solutions by means of ultrafiltration and ion-exchange, *Desalination*, 221, 351–357.
- Kök, K., 1998, Endüstriyel atıksular ve uygulanabilecek kontrol ve yöntemler, I. Atık Su Sempozyumu, Kayseri, 96–101.
- Kratochvil, D., Volesky, B., 1998, Advances in the biosorption of heavy metals, *Tibtech.*, 16, 291–300.
- Krishnani, K.K., Ayyappan, S., 2006, Heavy metals remediation of water using plants and lignocellulosic agrowastes, *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 188, 59–84.
- Kuhnt, M., Bitsch, F., Ponelle, M., Fehr, T. and Sanglier, J.J., 1997, Microbial conversion of rapamycin, *Enzyme and Microbial Technology*, 21, 405–412.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Kumari, K., Abraham, T.E., 2007, Biosorption of anionic textile dyes by nonviable biomass of fungi and yeast, 98, 1704–1710.
- Lagergren, S., 1898, Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster 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.
- Lopez, A., Ricco, G., Ciannarella, R., Rozzi, A., Di Pinto, A.C., Possino, R., 1999, Textile wastewater reuse: ozonation of membrane concentrated secondary effluent, Water Science Technology, 40, 99–105.
- Madigan, M., Martinko, M.J., 2006, Brock Biology of Microorganisms, 11th Edition, Pearson Prentice Hall, USA, 1088 p.
- Madrid, Y., Camara, C., 1997, Biological substrates for metal and preconcentration and speciation, Trends in Analytical Chemistry, 16, 36–44.
- Mahan, C.A., Holcombe, J.A., 1992, Immobilization of algae cells on silica gel and their characterization for trace metal preconcentration, Analytical Chemistry, 64, 1933–1940.
- Mahmoodi, M.N., Arami, M., Bahrami, H., Khorramfar, S., 2011, The effect of pH on the removal of anionic dyes from colored textile wastewater using a biosorbent, Journal of Applied Polymer Science, 120, 2996–3003.
- Mall, I.D., Srivastava, V.C., Agarwal, N.K., Mishra, I.M., 2005, Adsorptive removal of Malachite Green dye from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon—kinetic study and equilibrium isotherm analyses, Colloid and Surface Physicochemical and Engineering Aspects, 264, 17–28.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Mao, J., Won, S.W., 2009, Surface modification of *Corynebacterium glutamicum* for enhanced Reactive Red 4 biosorption, *Bioresource Technology*, 100, 1463–1466.
- Mckay, G., 1979, Waste colour removal from textile effluents, *American Dyestuff Reporter*, 68, 29–36.
- McMullan, G., Meehan, C., Conneely, A., Kirby, N., Robinson, T., Nigam P., Banat I.M., Marchant, R., Smyth W.F., 2001, Microbial decolourisation and degradation of textile dyes, *Applied Microbiology Biotechnology*, 56, 81–87.
- Metcalf, L., Eddy, H.P., 1991, *Wastewater Engineering: Treatment Disposal and Reuse*, 3th Edition, New York, Ed., McGraw-Hill, 1334p.
- Meyer, U., 1981, Biodegradation of Synthetic Organic Colorants. In: Leisinger, T., Cook, A.M., Hunter, R., Nuesch, J. (Eds.), *Microbial Degradation of Xenobiotic and Recalcitrant Compounds*, Academic Press, 12, 371–385.
- Mishra, G., Tripathy, M., 1993, A critical review of the treatment for decolourization of textile effluent, *Colourage*, 40, 35–38.
- Mittal, A., Mittal, J., Kurup, L., Singh, A.K., 2006, Process development for the removal and recovery of hazardous dye erythrosine from wastewater by waste materials bottom ash and de-oiled soya as adsorbents, *Journal of Hazardous Materials*, 138, 95–105.
- Moawad, H., El-Rahim, W.M., Khalafallah, M., 2003, Evaluation of biotoxicity of textile dyes using two bioassays, *Journal of Basic Microbiology*, 43, 218–229.
- Moussavi, G., Mahmoudi, M., 2009, Removal of azo and anthraquinone reactive dyes from industrial wastewaters using MgO nanoparticles, *Journal of Hazardous Materials*, 168, 806–812.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Munoz, R., Alvarez, M.T., Munoz, A., Terrazas, E., Guieysse, B. and Mattiasson, B., 2006, Sequential removal of heavy metals ions and organic pollutants using an algal-bacterial consortium, *Chemosphere*, 63, 903–911.
- Muslu, Y., 2002, Çevre Mühendisliğinde Temel İşlemler ve Temel Prosesler, Su Vakfı Yayınları, İstanbul Cilt:2, 472 s.
- Naumczyk, J., Szyprkiewicz, L., Zilio-Grandi, F., 1996, Electrochemical treatment of textile wastewaters, *Water Science and Technology*, 34, 11, 17–24.
- Nietzki, R., 1892, *Chemistry of the Organic Dyestuffs*, Taylor and Francis, London, 313 p.
- Nil, K., 2002, *Glossary of Biotechnology Terms*, CRC Press, Boca Raton, London, 289 p.
- Oliveira, L.S., Franca, A.S., Alves, T.M., Rocha, S.D.F., 2008, Evaluation of untreated *coffee husks* as potential biosorbents for treatment of dye contaminated water, *Journal of Hazardous Materials*, 155, 507–512.
- O'Mahony, T., Guibal, E., Tobin, J.M., 2002, Reactive dye biosorption by *Rhizopus arrhizus* biomass, *Enzyme and Microbial Technology*, 31, 456– 63.
- O'Neill, C., Hawkes, F.R., Hawkes, D.L., Lourenco, N.D., Pinheiro, H.M., Delee, W., 1999, Colour in textile effluents-sources, measurement, discharge consents and simulation: a review, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 74, 1009–1018.
- Onyango, M.S., Kojima, Y., Aoyi, O., Bernardo, E.C., 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.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Özcan, Y., 1978, Tekstil Elyaf Boyama Tekniği, İstanbul Üniversitesi Yayınları, Kimya Fakültesi Fatih Yayınevi Matbaası, İstanbul, 600 s.
- Özcan, A., Ömeroğlu, Ç., Erdoğan, Y., Özcan, A.S., 2007, Modification of bentonite with a cationic surfactant: An adsorption study of textile dye Reactive Blue 19, *Journal of Hazardous Materials*, 140, 173–179.
- Özer, A., Akkaya, G., Turabik, M., 2005, The biosorption of Acid Red 337 and Acid Blue 324 on *Enteromorpha prolifera*: the application of nonlinear regression analysis to dye biosorption, *Chemical Engineering Journal*, 112, 181–190.
- Özmen, E.Y., Sezgin, M., Yilmaz, A., Yilmaz, M., 2008, Synthesis of  $\beta$ -cyclodextrin and starch based polymers for sorption of azo dyes from aqueous solutions, *Bioresource Technology*, 99, 526–531.
- Öztürk, İ., Timur, H., Koşkan, U., 2005, Atıksu arıtımının esasları, T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı, 459s.
- Padmesh, T.H.V., Vijayaraghavan, K., Sekaran, G., Velan, M., 2006, Biosorption of Acid Blue 15 using fresh water macroalga *Azolla filiculoides*: batch and column studies, *Dyes and Pigments*, 71, 77–82.
- Pagga, U., Brown, D., 1986, The degradation of dyestuffs: part II behaviour of dyestuffs in anaerobic biodegradation tests, *Chemosphere*, 15, 4, 479–491.
- Papanikolaou, S., Diamantopoulou, P., Chatzifragkou, A., Philippoussis A., Aggelis A., 2010, Suitability of low-cost sugars as substrates for lipid production by the fungus *Thamnidium elegans*, *Energy and Fuels*, 24, 4078–4086.
- Papić, S., Koprivanac, N., Božić, A.L., Meteš, A., 2004, Removal of some reactive dyes from synthetic wastewaters by combined Al (III) coagulation/carbon adsorption process, *Dyes and Pigments*, 62, 291–298.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Pearce, C.I., Lloyd, J.R., Guthrie, J.T., 2003, The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review, *Dyes and Pigments*, 58, 179–196.
- Perkins, W.S., Walsh, W.K., Reed, I.E., Namboodri, C.G., 1995, A demonstration of reuse of spent dyebath water following color removal with ozone, *Textile Chemist and Colorist*, 28, 1, 31–37.
- Pitt, J.I., Hocking, A.D., 2009, *Fungi and Food Spoilage*, Springer Dordrecht, Heidelberg, London, New York, 519 p.
- Polman, J.K. and Breckenridge, C.R., 1996, Biomass-mediated binding and recovery of textile dyes from waste effluents, *Textile Chemistry Colouration*, 28, 31–5.
- Poots, V.J., McKay, G., Heakt, J.J., 1976, The removal of acid dye from effluent using natural absorbents–II wood, *Water Research*, 10, 1067–1070.
- Qasim, S.R., 1999, *Wastewater Treatment Plants: Planning, Design, and Operation* Technomic Publishing Company, Lancaster: Pennsylvania, 1107 p.
- Rajaguru, P., Kalaiselvi, K., Palanivel, M., Subburam, V., 2000, Biodegradation of azo dyes in a sequential anaerobic-aerobic system, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 54, 268–273.
- Reed, S.C., Middlebrooks E.J., Crites, R.W., 1988, *Natural Systems for Waste Management and Treatment*, New York: McGraw-Hill, 433 p.
- Reife, A., Freeman, H., 1996, *Environmental Chemistry of Dyes and Pigments*, John-Wiley and Sons, Inc., New York, 331 p.
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., Nigam, P., 2001, Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, *Bioresource Technology*, 77, 247–255.



**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Rybicki, E., Swiech, T., Lesniewska, E., Albinska, J., Szykowska, M.I., Paryjczak, T., Sypniewski, S., 2004, Changes in hazardous substances in cotton after mechanical and chemical treatments of textiles, *Fibres and Textiles Eastern Europe*, 12, 67–73.
- Sabnis, R.W., 2008, *Handbook of Acid–Base Indicators*, CRC Press, Boca Raton, 398 p.
- Sağ, Y., 1993, Atıksulardaki ağır metal iyonlarının giderilmesi ve geri kazanılması için en uygun biyosorbent türünün seçilmesi ve değişik reaktör sistemlerinin matematiksel incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 90 s.
- Sağ, Y., Ataçoğlu, I., Kutsal, T., 2000, Equilibrium parameters for the single- and multicomponent biosorption of Cr(VI) and Fe(III) ions on *R. arrhizus* in a packed column, *Hydrometallurgy*, 55, 165–179.
- Sakkayawong, N., Thiravetyan, P., Nakbanpote, W., 2005, Adsorption mechanism of synthetic reactive dye wastewater by chitosan, *Journal of Colloid and Interface Science*, 286, 36–42.
- Samsunlu, A., 1978, *Tekstil Atıksularının Arıtılması*, Sümerbank Araştırma Merkezi Semineri Tebliği, Bursa, 19 s.
- Samsunlu, A., 2006, *Atıksuların Arıtılması*, Birsen Yayınevi, İstanbul, 647 s.
- Sarıkaya, Y., 2007, *Fizikokimya ve Problem Çözümleri*, Gazi Kitabevi, Ankara, 1151 s.
- Sayler, G.S., Ripp, S., 2000, Field applications of genetically engineered microorganisms for bioremediation processes, *Current Opinion in Biotechnology*, 11, 286–289.
- Schamuder, H.P., 1998, *Wastewater Treatment with Algae*, Ed. by Wong Y-S and Tam N.F.Y. Springer–Verlag, Berlin and Landes Bioscience, Georgetown, TX, 234 p.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Schiewer, S. and Volesky, B., 1995, Modeling of the proton-metal ion exchange in biosorption, *Environmental Science and Technology*, 29, 12, 3049–58.
- Shamefsky, R.B., 2006, *Biotechnology 101*, Greenword Press, Westport Connecticut, London, 251p.
- Singh, T.S., Pant, K.K., 2004, Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies for adsorption of As(III) on activated alumina, *Separation and Purification Technology*, 36, 139–147.
- Slokar, Y.M., Marechal, A.M.L., 1997, Methods of decolorization of textile wastewaters, *Water Science Technology*, 37, 4, 335–356.
- Smith, J.M., 1981, *Chemical Engineering Kinetics*, McGraw-Hill, New York, 676 p.
- Socha, K., 1991, Treatment of textile effluents, *Textile Month*, 12, 52–56.
- Sponza, D.T., 2002, Necessity of toxicity assessment in Turkish industrial discharges (examples from metal and textile industry effluents), *Environmental Monitoring and Assessment*, 73, 41–66.
- Sternberg, S.P.K. and Dorn, R.W., 2002, Cadmium removal using *Cladophora* in batch, semi batch and flow reactors, *Bioresource Technology*, 81, 3, 249–255.
- Stredansky, M., Conti, E., Stredanska, S., Zanetti, F., 2000,  $\gamma$ -Linolenic acid production with *Thamnidium elegans* by solid-state fermentation on apple pomace, *Bioresource Technology*, 73, 41–45.
- Sun, G., Xu, X., 1997, Sunflower stalks as adsorbents for color removal from textile wastewater, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 36, 808–812.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Şengül, F., 1991, Endüstriyel Atıksuların Özellikleri ve Arıtımı, Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, İzmir, 475 s.
- Tan, I.A.W., Ahmad, A.L., Hameed, B.H., 2008, Adsorption of basic dye on high surfacearea activated carbon prepared from coconut husk: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Journal of Hazardous Materials*, 154, 337–346.
- Tarakçıoğlu, I., 1979, *Tekstil Terbiyesi ve Makinaları*, Ege Üniversitesi Matbaası, Cilt 1, 496 s.
- Tatlı, A.İ. 2003, Çeşitli tekstil boyarmaddelerinin adsorbsiyonunun/biyosorpsiyonunun karşılaştırılması olarak incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, 228 s.
- Tchobanoglous, G., Burton, F.L., Stensel, H.D., 2003, *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*, 4th Ed., McGraw Hill: New York, 1848 p.
- Telefoncu, A., 1995, *Biyoteknoloji*, Ege Üniversitesi Basımevi, 356 s.
- Tezer, S., 2002, *Tekstil endüstrisi atıksularında yer alan reaktif boyaların biyosorpsiyonun incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 198 s.
- Toh, Y.C., Yen, J.J.L., Jeffrey, P.O., Ting, Y.P., 2003, Decolourisation of azo dyes by white-rot fungi (WRF) isolated in Singapore, *Enzyme and Microbial Technology*, 35, 5, 569–575.
- Tsezos, M. and Volesky, B., 1981, Biosorption of uranium and thorium, *Biotechnology and Bioengineering*, 23, 583–604.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Tsezos, M., Bell, J.P., 1989, Comparison of the biosorption and desorption of hazardous organic pollutants by live and dead biomass, *Water Research*, 23, 561– 568.
- Tsezos, M., 2001, Biosorption of metals. The experience accumulated and the outlook for technology development, *Hydrometallurgy*, 59, 241–243.
- Tunalı Akar, S., Akar, T., Çabuk, A., 2006, Decolorization of a textile dye, Reactive Red 198 (RR198), by *Aspergillus parasiticus* fungal biosorbent, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 26, 2, 399–405.
- Tunalı Akar, S., Görgüülü, A., Kaynak, Z., Anılan, B. and Akar, T., 2009a, 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.
- Tunalı Akar, S., Özcan, A.S., Akar, T., Özcan, A., Kaynak, Z., 2009b, Biosorption of a reactive textile dye from aqueous solutions utilizing an agro-waste, *Desalination*, 249, 757–761.
- Tunç, Ö., Tanacı, H., Aksu, Z., 2009, Potential use of cotton plant wastes for the removal Remazol Black B reactive dye, *Journal of Hazardous Materials*, 163, 187–198.
- Tunçgenç, M., 2004, *Boya Teknolojisine Giriş*, Akso Nobel Kemipol A.Ş., İzmir, 431 s.
- Tüfekçi, N., Sivri, N., Toroz, İ., 2007, Pollutants of textile industry wastewater and assessment of its discharge limits by water quality standards, *Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 7, 97–103.
- Tünay, O., 1996, *Endüstriyel Kirlenme Kontrolü*, İ.T.Ü. Yayınları, İstanbul, Sayı 1578, s 130.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Vamvakaki, A. N., Kandarakis, I., Kaminarides, S., Komaitis, M., Papanikolaou, S., 2010, Cheese whey as a renewable substrate for microbial lipid and biomass production by *Zygomycetes*, *Engineering in Life Sciences*, 10, 4, 348–360.
- Veglio, F., Beolchini, F., 1997, Removal of metals by biosorption: a review, *Hydrometallurgy*, 44, 301–316.
- Vijayaraghavan, K., Yun, Y.S., 2008, Bacterial biosorbents and biosorption, *Biotechnology Advances*, 26, 266–91.
- Volesky, B., 1990, *Biosorption of Heavy Metals*, CRC Pres, Boca Raton, Florida, 396 p.
- Volesky B., 2003, *Sorption and Biosorption*, BV Sorbex, Inc. Montreal, Canada, 316 p.
- Wahl, A., 1919, *The Manufacture of Organic Dyestuffs*, G. Bell and Sons Ltd., London, 338 p.
- Wang, J.L., Chen, C., 2006, Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: a review., *Biotechnology Advances*, 24, 427–51.
- Wang, D., Li, W., Wei, D., Cai, Y., Zhang, Y. and Xing L., 2007, Identification and functional characterization of the delta 6-fatty acid desaturase gene from *Thamnidium elegans*, *Journal of Eukaryotic Microbiology*, 54, 110–117.
- Wase, J., Forster, C., 1997, *Biosorbents for Metal Ions*, Taylor&Francis, 238 p.
- Water Environmental Federation, 1998, *Biological and chemical systems for nutrient removal*, A Special Publication, 480 p.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Water Environmental Federation (WEF) and American Society of Civil Engineers (ASCE), 2009, Design of municipal wastewater treatment plants, 5th edition, McGraw-Hill Professional, 2600 p.
- Weber, T.W., Chakravorty, R.K., 1974, Pore and solid diffusion models for fix-bed adsorbers, *Journal of American Institutional Chemical Engineering*, 20, 228–238.
- Weber, W.J., Morris, J.C., 1963, Kinetics of adsorption on carbon from solutions, *Journal of Sanitary Enneering Division, American Society of Civil Engineers*, 89, 31–60.
- 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 Environtmental Science and Health*, 36, 1335–1347.
- White, C., Sayer, J.A., Gadd, G.M., 1997, Microbial solubilization and immobilization of toxic metals: key biogeochemical processes for treatment of contamination, *FEMS Microbiology Reviews*, 20, 503–516.
- Yang, H.J., Shin, H.J., Chung, Y.C., Ryu, J.K., 1999, Simultaneous biological removal of nitrogen and phosphorus using the SBR process for a banch-scale test, *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 34, 5, 1105–1116.
- Zhou, J.L., Banks, C.J., 1991, Removal of humic acid fraction by *Rhizopus arrhizus*: uptake and kinetic studies, *Environmental Technology*, 12, 859– 69.
- Zhou, J.L., Banks, C.J., 1993, Mechanism of humic acid colour removal for natural waters by fungal biomass biosorption, *Chemosphere*, 27, 607–620.
- Zollinger, H., 1992, Color chemistry–synthesis, Properties and applications of organic dyes and pigments, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 67, 385–386.