

Yüzey Aktif Madde ile Modifiye Edilen Fungal Biyokütle Kullanılarak Reaktif  
Kırmızısı 2 Boyarmaddesinin Biyosorpsiyon Koşullarının Araştırılması

Melike Divriklioğlu

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

Kimya Anabilim Dalı

Haziran 2010

Investigation of the Biosorption Conditions of Reactive Red 2 Dye by Surfactant  
Modified Fungal Biomass

**MASTER OF SCIENCE THESIS**

Department of Chemistry

June 2010

Yüzey Aktif Madde ile Modifiye Edilen Fungal Biyokütle Kullanılarak Reaktif Kırmızısı 2  
Boyarmaddesinin Biyosorpsiyon Koşullarının Araştırılması

Melike Divriklioğlu

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

Haziran 2010

## ONAY

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Öğrencisi Melike DİVRİKLİOĞLU'nun YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Yüzey Aktif Madde ile Modifiye Edilen Fungal Biyokütle Kullanılarak Reaktif Kırmızısı 2 Boyarmaddesinin Biyosorpsiyon Koşullarının Araştırılması" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğinin 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. Tefvik GEDİKBEY

**Üye** : Doç. Dr. Adnan ÖZCAN

**Üye** : Doç. Dr. Ahmet ÇABUK

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

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

Prof. Dr. Nimetullah BURNAK

Enstitü Müdürü

## ÖZET

Bu çalışmada yüzey aktif madde ile modifiye edilen makrofungusun Reaktif Kırmızısı 2 içeren çözeltilerden renk giderimine yönelik biyosorpsiyon karakteristikleri incelenmiştir. Modifikasyon işleminden sonra az miktarda biyokütle ile iyi bir biyosorpsiyon verimine ulaşılmıştır. pH, biyokütle miktarı, etkileşim süresi, sıcaklık, boyarmadde derişimi, akış hızı ve kolon çapı parametreleri araştırılmıştır. Biyosorpsiyon prosesi yalancı ikinci derece kinetik modeli ve Langmuir izoterm modeline uygunluk göstermektedir. Termodinamik veriler biyosorpsiyonun kendiliğinden ve endotermik olduğunu doğrulamaktadır. Kesikli sistemde, belirlenen en uygun koşullarda biyosorpsiyon kapasitesinin  $141,53 \text{ mg g}^{-1}$  değerine kısa sayılabilecek bir sürede ulaştığı belirlenmiştir. Modifikasyon, FTIR spektroskopisi ve zeta potansiyeli çalışmalarıyla doğrulanmıştır. Olası boyarmadde–biyosorbent etkileşimleri tartışılmıştır. Önerilen biyosorbentın sentetik atıksu koşullarında da iyi bir sürekli akış biyosorpsiyon potansiyeline sahip olduğu gözlenmiştir. Sonuç olarak kesikli sistem ve sürekli sistem verileri, çevre dostu ve etkili biyosorbentın sulu ortamdan reaktif boyarmaddelerin uzaklaştırılmasında yararlı olabileceğini düşündürmektedir.

Anahtar Kelimeler: Biyosorpsiyon, Termodinamik, İzoterm, Kinetik, Modifikasyon

## SUMMARY

Biosorption characteristics of a surfactant modified macro fungus were investigated for decolorization of Reactive Red 2 contaminated solutions. Better biosorption efficiency was obtained with a small amount of fungal biomass after modification process. Operating variables like pH, biomass amount, contact time, temperature, dye concentration, flow rate and column size were explored. The biosorption process followed the pseudo-second order kinetic and Langmuir isotherm models. Thermodynamic data confirm that biosorption process is spontaneous and endothermic in nature. Under optimized batch conditions, up to 141.53 mg g<sup>-1</sup> dye could be removed from solution in a relatively short time. Modification process was confirmed by FTIR spectroscopy and zeta potential studies. Possible dye biosorbent interactions were discussed. Good dynamic flow biosorption potential was observed for the suggested biosorbent in simulated wastewater. Overall, batch and continuous mode data suggest that this environmentally friendly and efficient biosorbent may be useful for the removal of reactive dyes from aqueous media.

Keywords: Biosorption, Thermodynamic, Isotherms, Kinetics, Modification

## TEŞEKKÜR

Danışmanlığımı üstlenen, çalışmalarımnda her türlü imkanı sağlayan, çalışmalarımın yürütülmesi ve sonuçlandırılması sürecinde ilgi ve yardımını esirgemeyen Danışman Hocam Sayın Doç. Dr. Tamer AKAR'a minnet ve şükranlarımı sunarım.

Öğrenimim boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, hiçbir fedakarlıktan kaçınmayarak benim bugünlere gelmemi sağlayan, her zaman yanımda olan aileme sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Çalışmalarım sırasında desteğini esirgemeyen Hocam Sayın Doç. Dr. Sibel AKAR'a; her zaman yanımda olup destekleri ve dostluklarıyla kendimi iyi hissetmemi sağlayan Hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Aslı GÖRGÜLÜ'ye, arkadaşlarım Banu ERGÜN, Sema ÇELİK ve Recep UYSAL'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Melike DİVRİKLİOĞLU

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
<b>ÖZET</b> .....	<b>v</b>
<b>SUMMARY</b> .....	<b>vi</b>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	<b>vii</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>viii</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	<b>xi</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	<b>xii</b>
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ</b> .....	<b>xiii</b>
<b>1. GİRİŞ VE AMAÇ</b> .....	<b>1</b>
<b>2. BOYARMADDELER</b> .....	<b>3</b>
2.1. Endüstride Boyarmaddelerin Kullanımı .....	7
2.2. Boyarmaddelerin Çevreye Olan Etkileri .....	7
<b>3. ATIKSU ARITIM YÖNTEMLERİ</b> .....	<b>8</b>
3.1. Mekanik Arıtım Yöntemleri .....	9
3.1.1. Izgaralar .....	9
3.1.2. Elekler .....	10
3.1.3. Yüzer madde tutucular .....	10
3.1.4. Kum tutucular .....	10
3.1.5. Dengeleme havuzları .....	10
3.1.6. Çökeltme havuzları .....	11
3.1.7. Flotasyon (Yüzdürme) .....	11
3.2. Kimyasal Arıtım Yöntemleri .....	11
3.2.1. Koagülasyon (Pıhtılaştırma) .....	12
3.2.2. Flokülasyon (Yumaklaştırma) .....	12
3.2.3. Oksidasyon .....	12
3.2.4. Dezenfeksiyon .....	13
3.2.5. İyon Değişimi .....	13



## İÇİNDEKİLER (devam)

### Sayfa

3.3. Biyolojik Arıtım Yöntemleri .....	13
3.3.1. Aerobik biyolojik arıtım .....	14
3.3.2. Anaerobik biyolojik arıtım .....	15
3.4. Tekstil Atıksuları .....	17
3.4.1. Renk .....	18
3.4.2. Kararlı organikler .....	18
3.4.3. Toksik özellik .....	19
3.4.4. Yüzey aktifler .....	19
3.4.5. Adsorplanabilen organik halojenler ve ağır metaller .....	20
<b>4. BİYOSORPSİYON .....</b>	<b>21</b>
4.1. Biyosorpsiyonda Kullanılan Biyosorbentler .....	22
4.1.1 Fungal biyosorpsiyon .....	24
4.1.2. Biyosorpsiyon ve makrofunguslar .....	26
4.2. Biyosorpsiyonu Etkileyen Faktörler .....	27
4.3. Modifiye ve İmmobilize Biyosorbentler .....	28
4.4. Biyosorpsiyon Kinetiği .....	30
4.4.1. Lagergren'in yalancı birinci derece kinetik modeli .....	31
4.4.2. Yalancı ikinci derece kinetik model .....	32
4.4.3. Tanecik içi difüzyon kinetik modeli .....	32
4.5. Biyosorpsiyon İzotermi .....	33
4.5.1. Langmuir izoterm modeli .....	34
4.5.2. Freundlich izoterm modeli .....	36
4.6. Biyosorpsiyonun Termodinamiği .....	36
<b>5. MATERYAL VE METOD .....</b>	<b>38</b>
5.1. Biyokütlenin Hazırlanması ve Modifikasyonu .....	38
5.2. Reaktifler ve Çözeltiler .....	38
5.3. Kesikli ve Sürekli Sistemde Biyosorpsiyon Çalışmaları .....	39

## İÇİNDEKİLER (devam)

	<b><u>Sayfa</u></b>
5.4. Biyosorpsiyonun Kinetik Modellerle Değerlendirilmesi .....	40
5.5. Biyosorpsiyonun İzoterm Modellerle Değerlendirilmesi .....	40
5.6. Sentetik Atıksu Hazırlanması .....	40
5.7. FTIR Spektrumu ve Zeta Potansiyeli Ölçümleri .....	41
<b>6. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA .....</b>	<b>42</b>
6.1. Biyosorpsiyona Modifikasyonun Etkisi .....	42
6.2. Biyosorpsiyona pH Etkisi .....	43
6.3. Biyosorpsiyona Biyokütle Miktarının Etkisi .....	46
6.4. Biyosorpsiyon Kinetiği .....	47
6.5. Sürekli Sistemde Biyosorpsiyon .....	52
6.6. Biyosorpsiyon İzotermi .....	55
6.7. Biyosorpsiyon Termodinamiği .....	59
6.8. Sentetik Atıksu Uygulamaları .....	60
6.9. FTIR Analizi .....	61
<b>7. SONUÇ .....</b>	<b>63</b>
<b>KAYNAKLAR DİZİNİ .....</b>	<b>64</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.1. Maksimum doygunlukta yüzeye adsorbe olan madde miktarı .....	34
5.1. Sentetik RK2 boyarmaddesinin kimyasal yapısı .....	39
6.1. Modifiye biyosorbent tipinin RK2 biyosorpsiyonu üzerine etkisi .....	42
6.2. Doğal ve modifiye biyokütle ile RK2 biyosorpsiyonu üzerine pH etkisi .....	44
6.3. Modifiye biyokütlenin farklı pH değerlerindeki zeta potansiyelleri .....	45
6.4. Doğal ve modifiye biyokütle ile RK2 biyosorpsiyonu üzerine biyokütle miktarının etkisi .....	46
6.5. Modifiye biyokütle ile farklı sıcaklıklarda RK2 biyosorpsiyonunun süreyle değişimi .....	48
6.6. Modifiye biyokütle ile farklı sıcaklıklarda RK2 biyosorpsiyonu için yalancı ikinci derece kinetik grafiği .....	49
6.7. Modifiye biyokütle ile farklı sıcaklıklarda RK2 biyosorpsiyonu için tanecik içi difüzyon kinetiği grafiği .....	50
6.8. Modifiye biyokütlenin kesikli sistemde RK2 biyosorpsiyonu izoterm grafiği ....	55
6.9. Modifiye biyokütlenin sürekli sistemde RK2 biyosorpsiyonu izoterm grafiği ...	56
6.10. Modifiye biyokütlenin kesikli sistemde RK2 biyosorpsiyonunda $\ln K_L$ 'ye karşı $1/T$ grafiği .....	59
6.11. Kurutulmuş biyosorbent (a), modifiye biyosorbent (b) ve boyarmadde yüklenmiş modifiye biyosorbentin (c) FTIR spektrumları .....	61

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
6.4. Modifiye biyosorbent ile RK2'nin kesikli sistemde biyosorpsiyonuna ait kinetik parametreler .....	51
6.5. Sürekli sistemde modifiye biyokütlenin biyosorpsiyon verimi üzerine biyokütle miktarı, akış hızı ve kolon çapının etkisi .....	53
6.6. Modifiye biyokütle ile kesikli ve sürekli sistemde RK2 biyosorpsiyonu için izoterm parametreleri .....	57
6.7. Literatürde bulunan bazı reaktif boyarmaddeler için sorpsiyon çalışmaları.....	58
6.8. Modifiye biyokütle ile kesikli sistemde RK2 biyosorpsiyonu için termodinamik parametreler .....	60

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<b><u>Simgeler</u></b>	<b><u>Açıklama</u></b>
°C	Santigrat derece
$C_0$	Maddenin çözeltideki başlangıç konsantrasyonu
$C_e$	Denge halinde çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu
$K_F$	Adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili Freundlich sabiti
$K_L$	Langmuir izoterm sabiti
$n$	Adsorpsiyon yoğunluğu ile ilgili Freundlich sabiti.
pH	Çözeltideki aktif hidrojen iyonu molar derişiminin eksi logaritması
$q_{mak}$	Maksimum tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesi
$R_L$	Ayrırma faktörü

<b><u>Kısaltmalar</u></b>	<b><u>Açıklama</u></b>
$\mu m$	Mikrometre
APTS	Amino propil trimetoksi silan
BOİ	Biyolojik Oksijen İhtiyacı
CMC	Karboksi Metil Selüloz
CTAB	N–setil–N,N,N–trimetil–amonyumbromid
EDTA	Etilen diamin tetra asetik asit
EDTAD	Etilen diamin tetra asetik dianhidrit
et al.	ve diğerleri
FTIR	Fourier dönüşümlü infrared spektrometresi
Dk	Dakika
G	Gram
GTB	Remazol Turkuaz Mavi G

**SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)**

<b><u>Kısaltmalar</u></b>	<b><u>Açıklama</u></b>
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
L	Litre
LD 50	% 50 Öldürücü Doz
m	Kütle
M	Molar
mg	Miligram
mL	Mililitre
mm	Milimetre
N	Normalite
NPE	Nonifenoletoksilat
PEI	Polietilenimin
PVA	Poli vinil alkol
RK2	Reaktif Kırmızısı 2
RR2	Reactive Red 2
TDS	Toplam Çözünmemiş Katı
vd.	ve diğerleri
v/v	hacim/hacim

## BÖLÜM 1

### GİRİŞ VE AMAÇ

Bilim ve teknolojideki ilerlemelerin endüstriyel yansımaları günümüzde insanlığın yaşam standardını önemli düzeylere yükseltmiştir. Ancak endüstrileşme ve dünya nüfusunun hızlı artışı, çevre kirliliği problemini de beraberinde getirmiştir. Artan nüfusun ihtiyaçlarını karşılayabilmek için ortaya çıkan sanayi devrimiyle birlikte tüketim giderek artmış, doğal kaynaklar işlenerek insanlığın hizmetine sunulmuştur. Bu üretim–tüketim döngüsü sonucunda ortaya çıkan atık maddeler, kontrolsüz biçimde çevreye bırakıldığında sadece hava, su ve toprakta kirlilik yaratmakla kalmayıp, ekosistemi de olumsuz yönde etkilemektedir (Karpuzcu, 1996; Samsunlu, 2006). Ekosistemi oluşturan canlı ve cansız varlıklar gerek kendi aralarında, gerekse çevreleri ile sürekli etkileşim içerisindeyler. Bu etkileşim süresince türlerden birinin zarara uğraması, bu türle ilişkili olan tüm türlerde de istenmeyen sonuçların ortaya çıkmasına neden olabilir. Örneğin; atmosferden suya bulaşan radyoaktif bir izotop, önce alglerde, daha sonra gelişmiş organizmalarda, balıklarda ve son olarak da insanlarda birikebilir (Arceivala, 2002).

Günümüzde su kaynakları kalitesinin organik ve inorganik kökenli kirleticiler tarafından bozulması çevre kirliliğinin önemli bir kısmını oluşturmaktadır. Bu bağlamda boyarmadde, ağır metal ve diğer kimyasalların neden olduğu su kirliliği günümüzün etkili çözümler bekleyen bir sorunu olarak değerlendirilmektedir (Aksu and Karabayır, 2008; Akar et.al., 2009a). Gerek evsel, gerekse endüstriyel ve tarımsal faaliyetler sonucu su doğrudan ya da dolaylı olarak kirlenmektedir. Doğaya yabancı madde veya reaktiflerin atılması, doğal bazı faktörlerin istenmeyen seviyelere çıkması, sıcaklığın yükselmesi veya oksijen düzeyinin düşmesi su kirliliğini oluşturan etkenler olarak sıralanabilir (Telefoncu, 1995). Çok basit bir yaklaşımla bugün evlerde kullanılan kimyasal temizlik malzemelerinin tüketimi ve dünya nüfusu göz önüne

alındığında ve sadece evsel kaynaklı su kirlenmesi düşünüldüğünde endüstriyel atıkların yaratacağı su kaynakları tahribatının boyutunu öngörmek zor olmayacaktır.

1987 yılında Birleşmiş Milletler tarafından, teknolojik gelişmelerin çevreye ve insan sağlığına verdiği zararları önleyebilmek amacıyla, sürdürülebilir kalkınma fikrini ortaya atan Brundtland raporuna göre doğal kaynaklar kullanılırken tahrip edilmemeli, teknolojik gelişmeler sonucu yapılan işlemler çevre dostu olmalı, üretim sonucu oluşan atıklar en az hale getirilmeli ve arıtım işlemlerinden sonra geri kazanım sağlanabilmelidir (Bakkaloğlu, 1997; Kışlalıoğlu ve Berkes, 2003).

Biyoteknoloji; biyokimya, mikrobiyoloji ve mühendisliğin birarada kullanıldığı ve canlı hücrelerin hücre doku ve kültürlerinin kullanıldığı çalışma alanını kapsar. Biyoteknolojik çözümler genellikle, çevreye zarar vermeyen işlemleri kullanır, enerji ihtiyacı azdır, oda sıcaklığı veya daha düşük sıcaklıklarda uygulanabilmektedir. Ayrıca yöntem ile çevre kirliliğine neden olan atıkların değerlendirilmesi ve mikroorganizmalar yardımıyla uzaklaştırılması da mümkündür (Telefoncu, 1995).

Su kirleticiler arasında bulunan sentetik boyarmaddeler: tekstil, kağıt, matbaacılık ve boya endüstrisi gibi alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Uygun ve yeterli bir arıtım uygulanmaksızın çevreye salınan boyarmadde içeren atıksular içeriklerinde bulunabilecek metal, klorit ve buna benzer maddelerin varlığından dolayı su yaşamı için toksik olabilirler. Ayrıca boya içeren atıksular bulaştıkları su kaynaklarında ışık geçirgenliğini azalttıklarından sudaki fotosentetik aktiviteyi de olumsuz etkilemektedir. Bu nedenle boyarmaddelerin bulaştıkları su ortamından uzaklaştırılması, toksik etkilerin giderilmesinin yanı sıra, estetik açıdan da görüntü kirliliğinin giderilmesini sağlamaktadır (Aksu and Dönmez, 2003).

Biyosorpsiyon, kirlenmiş su kaynaklarının arıtımı için alternatif bir yöntemi oluşturmakta ve günümüzde önemli biyoteknolojik araştırma konuları arasında yer almaktadır. Çalışmamızda *Agaricus bisporus* fungal biyokütlesi kimyasal olarak modifiye edilmiş ve geliştirilen biyokütlenin sulu çözeltilerden bir tekstil boyası olan Reaktif Kırmızı 2 (RK2) giderimine yönelik biyosorpsiyon karakteristikleri araştırılmıştır.



## BÖLÜM 2

### BOYARMADELER

Yapılan kazı çalışmalarında Mısırlıların, İbranilerin, Fenikelilerin, Venediklilerin, Romalıların ve Afrika yerlilerinin farklı doğal boyarmaddelerle ilgilendikleri ortaya çıkmıştır. Ada çayında bulunan luteolin, asma yaprağında bulunan kuercetin, ayvada bulunan ksantofil, cevizde bulunan juglon, kekikte bulunan timol, kınada bulunan henna, papatyada bulunan rhamnetin, kuercetin, myricetin, apigenin, sumakta bulunan gallik asit, fisetin ve kuercetin bu doğal boyarmaddeler arasında bulunmaktadır. Doğal maddeler yardımıyla boyama çoğu zaman bitkisel, birkaçı da hayvansal kökenli boyaların kullanımı ile sağlanmıştır (T.C. Sanayi ve Ticaret Bakanlığı, 1991).

Cisimlerin yüzeylerinin renklendirilmesi ya da dış etkilerden korunması amacıyla kullanılan maddelere boya denir. Boyalar çözünmemiş karışımlar olup, inorganik yapıda bulunmaktadır. Uygulandıkların yüzeyin örtülmesini sağlarlar. İpek, pamuk, naylon gibi cisimlerin dokularının renklendirilmesinde kullanılan maddelere ise boyarmadde denir. Boyarmaddeler genellikle organik yapıda olup, süspansiyonlar ve çözeltiler halinde kullanılmaktadırlar. Doğal ve sentetik formları bulunmaktadır. Boyarmadde ile yapılan işlemlerde cisim yüzeyi ile kimyasal veya fizikokimyasal olaylar gerçekleştirilirken, boya ile yapılan işlemler sadece yüzeyin örtülmesinden ibarettir. Dolayısıyla boyama işlemi boyarmadde ile yapılmışsa, silme, yıkama gibi fiziksel işlemler kullanılarak renk uzaklaştırılamazken, boya ile yapılan işlemlerde kazıma, yıkama gibi uygulamalar sonucu cisim renksiz hale getirilebilmektedir (Erdem, 2004).

Her renkli madde boyama özelliğine sahip değildir. Bir maddenin boyarmadde olarak kullanılabilmesi için benzen halkasına kromofor ve oksokrom gruplarının bağlanması gerekmektedir. Kromoforlar (etenil, imino, azo, azoksi, karbonil, nitro, nitril, tiyo) boyarmaddeye rengini vermektedir. Kromoforların renk verme özellikleri olmasına rağmen tek başlarına boyama özelliği göstermezler. Oksokrom grupları (hidroksil, iyot, brom, sülfü, amin, karboksil) asidik ve bazik özellik gösterdiklerinden dolayı muamele edildiği bileşik ile tuz oluştururlar. Ayrıca bağlandıkları sistemin enerjisini değiştirerek kromoforların sisteme daha kuvvetli bağlanmasını sağlarlar. Oksokromlar bileşik renginin kuvvetini de arttırmaktadırlar (Seyhan, 1946; T.C. Sanayi ve Ticaret Bakanlığı, 1991).

Boyarmaddelerin birçoğu tuz halindedir. Su veya başka bir çözelti içinde çözünürken anyon ve katyon gruplarına ayrışarak ortamda bulunan maddelerle birleşirler. Boyarmaddenin asidik veya bazik olması, çözüldüğünde asidik veya bazik karakter göstermesi demek değildir. Asidik veya bazik boyarmaddeler tamamen oksokrom grubunun anyonik veya katyonik olması ile ilgilidir. Örneğin; yeşil boya olan fuksin çözelti içinde asidik davranmasına karşın bazik, sarı renk verme özelliği olan sodyum pikrat çözelti içinde bazik olmasına karşın asidik boyarmadde (Seyhan, 1946; T.C.Sanayi ve Ticaret Bakanlığı, 1991).

Color Index, boyalar için Society of Dyers and Colourists tarafından geliştirilmiş uluslararası bir sistemdir (Hao et.al., 2000). Bu sistem boya sınıflarının adını, rengini ve numarasını içermektedir. Boyalar kimyasal yapı ve endüstrideki kullanım alanlarına göre farklı gruplara ayrılmaktadır. Boyama özelliklerine göre boyarmaddeler aşağıda açıklanan şekilde gruplandırılmaktadır (Seyhan, 1946; T.C.Sanayi ve Ticaret Bakanlığı, 1991; Zollinger, 1991; Christie, 2001) :

a) Asidik Boyarmaddeler: Bu gruptaki boyalar sülfonik veya karboksilli asit içeren monoazo grubuna sahip sodyum tuzları şeklindeki anyonik boyalardır. Asidik boyalar sülfonik veya karboksilli asit grubu içerdiğinden dolayı bazik gruplara sahip ipek, yün, poliamit gibi azot içeren kumaşların boyanmasında kullanılırlar. Endüstride

kullanılan en önemli asidik boyarmaddeler; azo, antrokinon ve triarilmetanlardır. Azo boyarmaddeler tüm boyarmaddelerin büyük bir bölümünü oluşturmaktadır.

b) Bazik Boyarmaddeler: Bu tipteki boyalar katyonik bileşiklerdir. Genellikle trifenil meten formundadırlar. Liflerin asit gruplarına tuz bağları kurarak girerler. Yün, ipek ve pamuk cinsindeki kumaşları boyamada kullanılırlar. Parlaklık dereceleri iyi olmasına rağmen, yüksek renk yoğunluğuna sahip olduklarından renklerini kolay kaybetmezler.

c) Direkt Boyarmaddeler: Bu gruptaki boyarmaddeler sülfonik ve karboksilik asitlerin sodyum tuzları şeklindedirler. Monoazo veya diazo grupları içerirler. Çoğunlukla selülozik elyaf, kağıt, deri, yün, ipek, naylon boyanmasında kullanılırlar. Bu tür boyarmaddeler dokuların iç misellerinde depo edilmektedirler. Bu yüzden suya karşı çok dayanıklı değildirler. Bu gruptaki boyarmaddelerin, maliyet ucuzluğu, işlem kolaylığı gibi avantajları vardır.

d) Reaktif Boyarmaddeler: Yapılarında bulunan hidroksil, triazin ve tiyol grupları sayesinde sağlam kovalent bağlar oluşturmaktadırlar. Bu bağlar heterosiklik aromatik zincirlerin, klor, flor gibi moleküllerle yer değiştirmesi sonucu oluşmaktadır. Parlak fakat maliyeti yüksek maddelerdir. Atıksularda en çok karşılaşılan boyarmaddeler reaktif boyarmaddelerdir. Bunun sebepleri; pamuk boyaması başta olmak üzere boya endüstrisinde oldukça fazla kullanılmaları ve boyama sırasında boyarmaddenin bir kısmının dokuya bağlanmayarak, sulu ortamda kalmasıdır.

e) Metal Kompleks Boyarmaddeler: Kobalt, krom, nikel, bakır gibi bir metalin, boyarmadde molekülü ile kompleks oluşturması sonucunda elde edilmektedirler. Genellikle azo bileşikleridirler. Bakır kompleksleri genellikle deri ve pamuk boyamacılığında kullanılırken, krom kompleksleri yün ve poliamid boyamacılığında kullanılmaktadırlar.

f) Mordan Boyarmaddeler: Mordanların elyaflara eklenmesiyle boyama işlemi yapılmaktadır. Mordan madde bir taraftan elyafa bağlanırken diğer taraftan

boyarmaddeye bağlanarak arada köprü görevi görmektedir. Mordan olarak genellikle kalay, demir, krom ve alüminyum tuzları kullanılır. Sentetik ve doğal birçok boyarmadde bu grubun içerisinde yer almaktadır. Çoğu mordan boya oksazine, azo ve triarilmetan grupları içermektedir. İpek, kağıt, deri gibi maddelerin boyamasında kullanılmaktadır. Alizarin bu tip boyalara güzel bir örnektir.

g) Dispers Boyarmaddeler: Amino ve hidroksil gruplarına sahip boyarmaddelerdir. Bu gruplar ile elyaf arasında hidrojen bağları kurulmasıyla boyama gerçekleştirilmektedir. Düşük molekül ağırlıkları nedeniyle polyester, selüloz, akrilik, asetat gibi maddelere kolayca nüfus edebilirler. Böylece liflerin boyanmasında büyük rol oynarlar. Çoğunlukla azoik ve antrakinin tipinde bulunurlar. Sudaki çözünürlükleri az olduğundan boyama sırasında basınç kullanılmayacaksa elyaf, kimyasal maddeler kullanılarak şişirilip, sonra işlem gerçekleştirilmektedir.

h) Azoik Boyarmaddeler: Kromofor grup olarak azo grubu içermektedirler. Herhangi bir azo bileşiğin boyarmadde olarak kullanılabilmesi için bileşiğin kromofor grup ile birlikte, oksijen ve amino grupları gibi oksokrom grupları da konjugasyona uygun bölgelerde bulunmalıdır. Uygulama sırasında, bir diazonyum bileşiği ile bir anilin veya fenolün kenetlenme reaksiyonu gerçekleşmektedir.

i) Pigment Boyarmaddeler: Suda çözünmeyen boyarmaddelerdir. Anorganik ve organik bileşiklerden oluşurlar. Pigmentlerin elyaf afinitesi olmadığından bağlayıcı madde olarak sentetik reçineler kullanılarak elyaf boyamasında kullanılırlar. Kimyasal bağlanma ve absorpsiyon gerçekleştirilemezler. Mürekkep, deri ve selüloz boyamasında kullanılmaktadırlar.

j) Vat Boyarmaddeler: Bu tip boyalar suda çözünmezler. Fakat sodyum hidroksit gibi indirgenlerle suda çözülebilmektedirler. Daha sonra oksidasyonla suda çözünmeyen pigmentlerin oluşmasını sağlamaktadır. Böylece dokuma üzerinde rengin kalması sağlanmaktadır.

## 2.1. Endüstride Boyarmaddelerin Kullanımı

1856 yılında W.H. Perkin'in anilinden Mauvein'i keşfi, sentetik boyarmadde üretimi için başlangıç kabul edilmektedir (Zollinger, 1991). Günümüzde 100.000'in üzerinde farklı boyanın ticari olarak kullanımı ve her yıl yaklaşık  $7 \times 10^5$  tondan fazla boya üretimi olduğu bildirilmektedir (Tunç et.al., 2009).

Sentetik boyarmaddeler, özellikle tekstilde büyük pazar payına sahiptir. Boyarmaddeler yün, ipek, suni ipek, pamuk, naylon, polyester, kürk ve deri malzemelerin renklendirilmesinde kullanılmaktadır. Ayrıca matbaacılık, gıda, ilaç, plastik, vernik, mürekkep, deterjan ve petrol endüstrilerinde boyarmaddelerden faydalanılmaktadır. Yine sabun, duş jeli, şampuan ve kozmetik, boyarmaddelerin kullanıldığı diğer endüstri dalları arasında sayılabilir (O'Neill et.al., 1999; Acemioğlu, 2004; Gao et.al., 2010).

## 2.2. Boyarmaddelerin Çevreye Olan Etkileri

Endüstriyel atıksular yüksek konsantrasyonda boya atıkları içerebilmektedir. Sentetik boyaların yaklaşık olarak yıllık % 12'si operasyon prosesi ve üretim sırasında kaybolmaktadır. Bu da su kaynaklarına geçme durumlarını yansıtmaktadır (Arslan et.al., 2000). Kompleks aromatik yapıya sahip olarak tasarlanan sentetik boyarmaddeler biyolojik bozunmaya karşı da oldukça dirençlidir. Atıksulardaki sentetik boyarmaddeler canlılarda metabolik reaksiyonları yavaşlatabilmekte, mutasyona, tahrişe, deri iltihabına, kansere ve bazı alerjik vakalara yol açabilmektedir (Demir vd., 2000; Acemioğlu, 2004). Ayrıca boyarmaddelerle kirlenmiş olan suların BOİ (Biyolojik Oksijen İhtiyacı), KOİ (Kimyasal Oksijen İhtiyacı), TDS (Toplam Çözünmemiş Katı) ve alkali değeri yüksektir (Kaushik and Malik, 2009).

Toksik ya da kanserojenik olabilen boyarmaddelerin göllere, ırmaklara karışması sonucu sudaki oksijen miktarı azalmaktadır. Bu durum suda yaşayan aerobik canlıların hayatını tehdit etmektedir (Vijayaraghavan and Yun, 2008). Ayrıca su kaynaklarına bulaşan boyarmaddeler sudaki ışık geçirgenliğini azalttıklarından fotosentezi olumsuz olarak etkilemektedirler. Bunun yanında estetik kirlilik ve suda aşırı bakteri büyümesine neden olmaktadırlar (Slokar and Le Marechal, 1997).

## BÖLÜM 3

### ATIKSU ARITIM YÖNTEMLERİ

Teknolojinin sunduğu imkanlardan yararlanırken, doğaya verilen zararın en düşük düzeye indirilmesi yaşam standardını üst seviyelere taşıyabilmek ve bunun sürekliliğini sağlayabilmek için gerekli unsurlardan biridir. Bu nedenle atıksulardaki kirliliklerin uzaklaştırılması ve su kalitesinin iyileştirilmesi için çeşitli çalışmalar yapılmaktadır.

Atıksuyun karakterini belirleyen çeşitli bileşenler vardır. Bunlar fiziksel, kimyasal ve biyolojik olmak üzere aşağıda belirtilen üç ana grupta toplanabilir (Demir vd., 2000; Samsunlu, 2006).

➤ Fiziksel bileşenler: Renk, koku, katı maddeler ve sıcaklık olarak sıralanabilir.

➤ Kimyasal bileşenler: Karbonhidratlar, yağ-gres, pestisitler, fenol, proteinler, mikrokirleticiler ve yüzey aktif maddeler, kirliliğe yol açan organik bileşenler iken alkalinite, klorür, ağır metaller, azot, pH, fosfor ve sülfür ise inorganik bileşenler olarak gösterilmektedir. Ayrıca metan, oksijen ve hidrojen sülfür su kalitesini etkileyen gazlardır.

➤ Biyolojik bileşenler: Canlı hücreler, bitkiler ve tek hücreliler su kirliliğine neden olan canlılardır.

Teknolojik süreçlerin yardımıyla su arıtımı için her geçen gün yeni yöntemler geliştirilmektedir. Sularda bulunan askıdaki katı maddelerin, ağır metal fazlalıklarının, kokunun ve boyarmaddelerin ortamdaki uzaklaştırılması su arıtımında oldukça önemli hedeflerdir. Atıksuların içerdikleri bu tür parametrelerden hangisinin ne kadar

arıtılacağı, ülkelerin kanun ve yönetmelikleri ile belirlenmektedir. Buna bağlı olarak evsel ve endüstriyel atıksu arıtım tesisleri geliştirilmektedir. Arıtım yöntemi seçilirken, suyun arıtma sonrası sulama suyu mu yoksa içme suyu mu olarak kullanılacağı dikkate alınmaktadır. Ayrıca atıksuyun içeriği de uygulanacak yöntemin seçimi için önemlidir (Telefoncu, 1995).

Arıtım yöntemleri uygulanan işlemler açısından mekanik, kimyasal ve biyolojik işlemler olmak üzere üç ana grupta toplanabilmektedir. Atıksuların istenilen kalitede arıtılabilmesi için bazen bu yöntemlerden biri yeterliyken bazen de birkaçının birlikte kullanılması gerekebilir. Bu yüzden aşağıda açıklanan yöntemler birbirinden bağımsız olarak düşünülmemelidir (Muslu, 1974; Tchobanoglous and Burton, 1991; Demir vd., 2000; Şengül ve Küçükgül, 2002; Samsunlu, 2006; Eroğlu, 2008).

### **3.1. Mekanik Arıtım Yöntemleri**

Kirliliğe neden olan maddelerin boyutları, özgül ağırlıkları ve viskoziteleri gibi fiziksel özelliklerine bağlı olarak geliştirilen arıtma yöntemleridir. Bu yöntemler kapsamında ızgaralar, elekler, kum tutucular, yüzer madde tutucular, dengeleme havuzları, çökeltme havuzları ve flotasyon (yüzdürme) gibi sistemler geliştirilmiştir.

#### **3.1.1. Izzaralar**

Atıksu içinde yüzen katı maddeleri tutarak pompa, boru ve teçhizata zarar vermelerini önlerken suyun görüntüsünü de iyileştirirler. Böylece sonraki tasfiye ünitelerine işlem kolaylığı sağlanmış olur. Ayrıca su, katı atıklardan kurtarıldığı için takip eden dezenfeksiyon işlemlerinde daha az kimyasal kullanılır. Izzaralar çubuk aralıklarına göre ince (15–30cm) ve kaba (40–100cm), temizleme şekillerine göre elle veya mekanik ızgaralar olarak gruplandırılırlar.

### **3.1.2. Elekler**

Elekler yardımıyla askıdaki katı maddeler ve bazı organik maddeler sudan süzülerek uzaklaştırılmaktadır. Bu aletler ızgaralarda tutulamayan küçük boyutlardaki katıların sudan uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır. Elekler üzerinde buldukları deliklerin boyutlarına göre kaba (5–15mm), ince (0,25–5mm) ve mikro (0,020–0,035mm) elekler olmak üzere üç sınıfa ayrılmıştır.

### **3.1.3. Yüzer madde tutucular**

Yoğunluğu suya göre daha az olan yağ, gres, solvent ve benzeri maddeler su yüzeyinde tabaka oluşturmaktadır. Bu tür sistemler bu tabakayı mekanik olarak sıyırarak suyu arındırmaktadırlar.

### **3.1.4. Kum tutucular**

Atıksulardaki kum, çakıl vb. maddeleri tutarak boru, pompa ve benzeri mekanik birimlerin tıkanmasını önlemektedirler. Arıtma tesislerinde kullanılan kum tutucular yapı ve akım şartlarına bağlı olarak dört sınıfa ayrılırlar. Bunlar; dikdörtgen planlı (yatay akışlı) uzun kum tutucular, havalandırılmalı kum tutucular, dairesel planlı kum tutucular ve özel geliştirilmiş kum tutuculardır.

### **3.1.5. Dengeleme havuzları**

Atıksulardaki debi, bileşim ve kirlilik yükünün zamanla değişiminin dengelenmesini sağlamaktadır. Bu sistemler de askıdaki katı maddelerin çökmesini önlemek için karıştırma işlemi uygulanarak, suyun bileşimi homojenleştirilmektedir.



### **3.1.6. Çökeltme havuzları**

Yoğunluğu sudan fazla olan katı maddeleri atıksulardan yerçekimi etkisiyle çökeltmek için kullanılan birimdir. Atıksularda kendiliğinden çökebilene askıdaki katı maddelerin arıtımı ön çökeltim havuzunda, biyolojik arıtım sonrasında ortaya çıkan biyolojik yumakların giderimi son çökeltim havuzunda, kimyasal pıhtılaştırma ve yumaklaştırma işlemleri sonucunda oluşan kimyasal yumakların çökeltilmesi ise kimyasal çökeltim havuzlarında yapılmaktadır. Çökeltim havuzları akış şekillerine göre yatay-paralel akımlı, yatay-radyal akımlı ve düşey-radyal akımlı çökeltim havuzları olarak sınıflandırılmaktadır.

### **3.1.7. Flotasyon (Yüzdürme)**

Atıksularda bulunan çok ince yapılı kolloidler, askıdaki katı maddeler ve yağların uzaklaştırılması için kullanılırlar. Sudan ayrılacak olan maddeler yüzeyde toplanarak bir sıyırıcı yardımıyla uzaklaştırılır. Prensipte olarak çökeltme işleminin tersi uygulanmaktadır.

## **3.2. Kimyasal Arıtım Yöntemleri**

Özgül ağırlıklarıyla çökemeyen, çözünmüş ve kolloidler halinde bulunan maddelerin arıtımında kullanılan yöntemlerdir. Koagülasyon, flokülasyon, oksidasyon, dezenfeksiyon ve iyon değiştiriciler sayesinde kirliliklerin uzaklaştırılması sağlanmaktadır.

### 3.2.1. Koagülasyon (Pıhtılaştırma)

Askıda veya kolloidal (1nm–0,1nm boyutuna sahip partiküller) halde bulunan atık maddelere çeşitli kimyasallar ( $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ ,  $NaAlO_2$ ,  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ,  $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ ,  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ,  $CaO$ ,  $Ca(OH)_2$ ) ilave edilip hızlı karıştırılarak bu maddelerin bir araya getirilmesi işlemidir. Bu yöntem ile kolloidal taneciklerin taşıdıkları elektriksel yük ortadan kaldırılarak nötralizasyon sağlanmaktadır. Bu şekilde kolloidlerin destabilizasyonu gerçekleştirilir.

### 3.2.2. Flokülasyon (Yumaklaştırma)

Destabilize edilen kolloidler bu yöntemle birleştirilerek yumaklar haline getirilir. Genellikle koagülasyon işleminden sonra uygulanan yavaş karıştırma işlemidir. Bu yöntemde polielektrolitlerin atıksuya eklenmesiyle büyük organik polimerlerin adsorpsiyonu ve tanecik–polimer–tanecik köprüleri oluşturulmaktadır. Koagülasyon–flokülasyon yöntemleri atıksudan anyonik/organik bileşiklerin, zararlı bakterilerin, patojenlerin, alg, plankton gibi canlıların, renk, tat ve koku oluşturan maddelerin giderilmesinde kullanılmaktadır.

### 3.2.3. Oksidasyon

Serbest haldeki veya bir bileşiğin yapısında bulunan bir elementin değerliğinin, redoks reaksiyonları ile elektron vererek yükseltilmesi olayından faydalanarak istenmeyen zararlı kimyasal maddeleri zararsız bileşiklere dönüştürme yöntemidir. Oksidasyon maddeleri olarak;  $O_2$ ,  $O_3$ ,  $Cl_2$ ,  $KMnO_4$ ,  $K_2Cr_2O_7$  ve  $H_2O_2$  kullanılmaktadır. Oksidasyon işlemi ile  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $S^{2-}$ ,  $CN^-$ ,  $SO_4^{2-}$  gibi anorganik maddelerin, fenol, amin gibi organik bileşiklerin ve bakteri, alg gibi materyallerin atıksulardan uzaklaştırılması mümkündür.

### **3.2.4. Dezenfeksiyon**

Suda bulunan patojenik mikroorganizmaların giderilmesi işlemine suyun dezenfeksiyonu denir. Suyun içerdiği tüm canlı organizmaların öldürülmesine ise suyun sterilizasyonu denmektedir. Bu iki yöntem birbiriyle karıştırılmamalıdır. Sterilizasyon dezenfeksiyonun ileri bir aşamasıdır. Dezenfeksiyonda kaynatma, ultraviyole ışınları gibi fiziksel yolların yanı sıra alkali, asit, yüzey aktif madde, metal iyonları, halojenler (brom, klor, iyot), ozon ve potasyum permanganat kullanımına dayanan kimyasal yollarla yapılmaktadır.

### **3.2.5. İyon Değişimi**

Atıksularda bulunan istenmeyen anyon ve kationların uzaklaştırılması için kullanılan yöntemdir. Genellikle makromoleküler olan iyon değiştiriciler, yapılarında bir veya daha fazla asidik veya bazik kök içerirler. Asidik iyon değiştirici (H-R) kation değiştirici, bazik iyon değiştiriciler (OH-R) anyon değiştirici olarak kullanılmaktadır.

## **3.3. Biyolojik Arıtım Yöntemleri**

Atıksulardaki çözünmüş organik maddelerin temizlenmesinde kullanılan yöntemlerdir. Günümüzde geniş çapta uygulanmaktadırlar. Atıksuda bulunan organik maddelerin bakteri, alg ve mantar gibi mikroorganizmalar tarafından enerji ve besin kaynağı olarak kullanılmasına dayanmaktadır. Biyolojik arıtım aerobik ve anaerobik olmak üzere ikiye ayrılmaktadır.

### 3.3.1. Aerobik biyolojik arıtım

Organik ve inorganik atıkların oksijenli ortamda mikroorganizmalar tarafından ayrıştırılmasına dayanan ve aşağıda belirtilen yöntemleri içeren arıtımdır.

a. Aktif çamur yöntemi: Aktif çamur havuzu içindeki mikroorganizmaların askıda tutularak organik maddelerin giderildiği arıtım şeklidir. Bu yöntemde kullanılan en önemli iki birim; havalandırma havuzu ve son çökeltme havuzudur. Havalandırma havuzunda sıvının homojen şekilde karışması sağlanmakta ve mikroorganizmalar için gerekli olan oksijen ihtiyacı karşılanmaktadır. Aktif çamur yumakları son çökeltme havuzunda çökerek aktif çamur olarak havalandırma havuzuna tekrar gönderilmektedir.

b. Havalandırmalı lagünler: Aktif çamur yöntemine benzer özellik gösterirler. Fakat bu arıtımda son çökeltim havuzundan sonra çamur geri dönüşü yapılmamaktadır. Bu sistemlerde oksijen ihtiyacı dışarıdan suni olarak karşılanabildiği gibi ortamda gerçekleşen fotosentez reaksiyonlarından da sağlanabilmektedir.

c. Damlatmalı filtreler: İçerisinde mikroorganizmaların tutunduğu dolgu malzemesi bulunduran, fiziksel olarak arıtım işlemi uygulanmış atıksularda bulunan erimiş veya askıdaki maddelerin giderimi için kullanılan sistemlerdir. Taş, seramik, plastik gibi maddelerin oluşturduğu dolgu malzemesi oksijen tüketen mikroorganizmalarla doludur. Bu canlılar ortamdaki oksijeni kullanarak atıksuda bulunan organik maddeleri tüketmektedirler.

d. Stabilizasyon havuzları: Atıksuda bulunan organik maddelerin ayrıştırıldığı arıtım birimleridir. Bu sistemlerin mekanik havalandırmalı lagünlerden farkı oksijen ihtiyacının doğal havalandırma ve fotosentez yapan algler ile karşılanmasıdır. Bakteri ve algler bu havuzlardaki arıtımın kaynağını oluştururlar.

e. Biyodiskler: Biyodiskler yüzeylerinde bakterilerin üretildiği birbirine yakın dairesel disklerden oluşurlar. Bu diskler atıksuya kısmen batık şekilde dönerler. Disk

suyun içindeyken atık suda bulunan organik madde ile biyokütle teması geçer, daha sonra sudan çıkan disk gerekli oksijeni atmosferden karşılar.

### 3.3.2. Anaerobik biyolojik arıtım

Atıksuda bulunan organik maddelerin oksijensiz ortamda çeşitli mikroorganizmalar tarafından ayrıştırılarak, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> ve H<sub>2</sub>S gibi son ürünlerin elde edildiği arıtmadır. Bu şekilde arıtımın gerçekleştirilebilmesi için dört çeşit sistem geliştirilmiştir.

a. Anaerobik filtreler: Düşey sabit bir yatağın kırma taş veya plastik dolgu maddesiyle sudaki organik maddeleri ayırdığı sistemlerdir. Anaerobik bakterilerin kullanıldığı bu filtrelerin avantajları oluşan çamur miktarının az olması ve enerji kaynağı olarak kullanılabilen metanın oluşmasıdır.

b. Anaerobik çamur yatağı reaktörleri: Arıtılacak su sistemlere alttan verilerek biyolojik partiküllerden oluşan yataktan geçişi sağlanır. Sistemde oluşan CH<sub>4</sub> ve CO<sub>2</sub> gibi gazlar biyolojik partikülleri olumlu yönde etkiler. Biyokütlelerin sabit bir yüzeye tutunmadan askıda faaliyet gösterdiği karışımli reaktör sistemine yukarı akışlı anaerobik çamur yataklı reaktör denir. Bu arıtım sistemlerinin prensibi iyi çökeltme özelliğine sahip, özgül aktivitesi yüksek çamurun gelişimini sağlamaktır. Reaktörün altında bulunan anaerobik çamur, organik maddeleri etkili bir şekilde ayrıştırmakta ve askıdaki katı ve kolloidal maddelerin tutunarak çökmesini sağlamaktadır.

c. Anaerobik temas reaktörleri: Bu arıtım birimlerinde atıksu havasız ham atıksu direkt olarak anaerobik reaktöre verilmekte ve çıkış suyundaki gaz ayrılarak çökeltim havuzuna alınmaktadır. Çökeltme havuzunda gaz çıkışı problemi görülmektedir. Bu sorun soğutma veya yüzdürme teknikleri kullanılarak çözülür.

d. Genleşmiş yatak reaktörleri: Bu tip reaktörler silindirik yapıli olup, kum, çakıl, antrasit ve plastik gibi maddelerden oluşurlar. Reaktör yatağın genişletilmesinin

amacı tıkanma probleminin minimize etmektir. Oluşan çamur miktarı aerobik sistemlerde oluşarlardan az olduğundan evsel atıksu arıtımında geniş kullanılabilirlikleri vardır.

Atıksuların arıtılması için kullanılan bu yöntemler her zaman istenilen verimi sağlayamamakta, işlem sonrası toksik çamur üretebilmekte ve pahalı süreçler içerebilmektedirler (Ahluwalia and Goyal, 2007 ).

Bu yöntemlerin dışında fiziko-kimyasal bir yöntem olan adsorpsiyon da alternatif bir su arıtım yöntemidir (Robinson et.al., 2001). Atom, iyon ya da moleküllerin katı bir yüzeye tutturulması işlemine adsorpsiyon denir. Adsorpsiyon işleminde adsorplanan maddeye adsorbat, yüzeyinde tutunma gerçekleşen maddeye ise adsorban denilmektedir. Fiziksel, kimyasal ve iyonik olmak üzere üç tür adsorpsiyon mevcuttur.

1. Fiziksel adsorpsiyonda adsorban ile adsorplanan maddenin molekülleri arasında Van der Waals kuvvetleri gibi zayıf etkileşimler vardır. Genellikle tersinirdir.

2. Kimyasal adsorpsiyon, adsorban ile adsorplanan madde yüzeyindeki fonksiyonel grupların etkileşimine dayanır.

3. İyonik adsorpsiyon ise iki maddenin yüzeylerinde bulunan yüklerin elektrostatik çekimi ile oluşur. Çoğu adsorpsiyon işleminde bu üç türün de etkisini görmek mümkündür (Dabrowski, 2001; Akkaya, 2005; Özvardarlı, 2006).

Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan aktif karbon organik ve inorganik kaynaklı kirliliklerinin uzaklaştırılmasında oldukça etkili bir adsorban materyalidir. Fakat yüksek maliyeti aktif karbon için önemli bir dezavantajı oluşturmaktadır. Bu yüzden adsorpsiyon konusunda çalışan birçok araştırmacı daha ekonomik alternatifler olabilecek, kitosan (Chiou and Li, 2003; Uzun, 2006; Andelib Aydın and Deveci Aksoy, 2009; Chen and Huang, 2010; Monier et.al., 2010), uçucu kül (Janoš et.al.,2003; Wang and Zhu, 2005; Lin et.al., 2008; Nascimento et.al., 2009; Chen et.al.,

2010), perlite (Mathialagan and Viraraghavan, 2002; Doğan and Alkan, 2003; Acemioğlu, 2005; Malamis et.al., 2009), kil (Chatuverdi et.al., 1988; Chakir et.al., 2002; Jaynes et.al., 2007; Tahir and Naseem, 2007; Guo et.al., 2008; Vimonses et.al., 2009) gibi materyaller kullanmışlardır. En iyi arıtım sonucunun en ekonomik biçimde sağlanabilmesi geliştirilen arıtım yönteminin uygulanabilirliği açısından oldukça önemli bir özelliktir.

### 3.4. Tekstil Atıksuları

Tekstil endüstrisinde boyama, ağartma, yıkama ve uygulanan son işlemler sonucu oluşan atıklar suya karışarak kirliliğe neden olmaktadır. Prosesler sırasında kullanılan lif, boya, katkı maddesi ve son ürünlerin oldukça çeşitli olması nedeniyle tekstil atıksuları da kimyasal açıdan çeşitlilik sergileyen kompleks atıksulardır. Tekstilde kullanılan malzemelerin kimyasal bileşimi tüketicilerin tercihlerine göre hızlı bir değişiklik göstermektedir. Günümüzde parlak renklerin popülerlik kazanması, reaktif boyarmaddelerin ve azo boyarmaddelerin daha çok kullanılmasına sebep olmaktadır. Atıksuların içeriğinde bulunan bileşiklerin zararlı etkilerini önleyebilmek amacıyla çeşitli tedbirler alınmaktadır. Örneğin 1996'da Almanya'da, parçalandığında kanserojenik amin gruplarının ortaya çıkmasına neden olan azo boyarmaddelerin kullanımına yasaklama getirilmiştir. Bu tür kısıtlamalar, çevre dostu boyarmaddelerin geliştirilmesi yönünde adımlar atılması sürecini hızlandırmaktadır. Örneğin, emülgatörler alkil fenollerden üretilmemekte, halojen ve ağır metal içeren pigmentler kullanılmamaktadır. Ayrıca klor içermeyen ağartma ajanları kullanılmakta ve uygulanan sentetik koyulaştırma sonucu atık boya miktarı azaltılmaktadır (Vandevivere et.al., 1998).

Tekstil atıksuları biyolojik oksijen ihtiyacı, kimyasal oksijen ihtiyacı, toplam askıdaki katı madde, toplam katı, azot, fosfor ve ağır metal içerikleri açısından incelenmekte (Germirli et.al., 1990; Buckley, 1992; Correia et.al., 1994; Vandevivere et.al., 1998) ve geleneksel atıksu arıtım yöntemlerinde ortaya çıkan problemlere boyarmaddelerin, kararlı organiklerin, toksik maddelerin, adsorplanabilir organik

halojenlerin ve yüzey aktif maddelerin neden olduğu bildirilmektedir. Tekstil atıksularına ait bu önemli parametreler ve etkileri aşağıda verilmektedir (Vandevivere et.al., 1998).

### **3.4.1. Renk**

Boyarmaddeler arasında en çok kullanılan azo boyarmaddeler, üretilen bütün tekstil boyarmaddelerin yaklaşık % 60–70'ini oluşturmaktadır. Bunu antrokinon grupları içeren boyarmaddeler izlemektedir (Buckley, 1992; Carliell et.al., 1995; Vandevivere et.al., 1998). Tekstil atıksularına uygulanan arıtım işlemleri çoğu reaktif boyarmaddelerin uzaklaştırılması üzerine odaklanmıştır. Bunun üç nedeni vardır. Bunlardan ilki, günümüzde reaktif boyarmaddelerin kullanımındaki artıştır. Son zamanlarda kullanılan toplam boyarmaddelerin yaklaşık % 20–30'u reaktif boyarmaddeleridir, çünkü pamuk boyamada yaygın olarak kullanılırlar. İkinci neden, alkalın banyosundaki boya hidrolizi nedeniyle % 30'lara varan miktarda reaktif boyarmaddenin atık olarak çıkışıdır. Üçüncü neden ise, sorpsiyon ve aerobik biyodegradasyon gibi yöntemleri kullanan atıksu arıtma tesislerinde bu yöntemlerin reaktif boyalar karşısında zaman zaman etkisiz kalması nedeniyle yaşanan sıkıntılardır. Boyalar özellikle degradasyona dayanıklı olarak tasarlandıkları için aktif çamur sistemlerinde çok az miktarda boya arıtımı gerçekleşmektedir. Test edilen 100'den fazla azo boyarmaddenin çok azı aerobik biçimde uzaklaştırılabilmektedir. Çoğu boya türü anaerobik şartlar altında kısmen degradasyona uğramaktadır.

### **3.4.2. Kararlı organikler**

Günümüzde tekstil atıksularında bulunan kararlı moleküller çok çeşitli kimyasal sınıflara aittir. Bunlara, boyamada kullanılan katkı maddeleri, EDTA gibi ayırma ajanları, lignin gibi deflokülasyon ajanları, sentetik lifler için kullanılan antistatik ajanlar, polyesterin dispers boyamasında kullanılan taşıyıcılar, pamuğun direkt



boyamasında kullanılan bağlayıcı ajanlar ve koruyucular örnek olarak verilebilmektedir. Ayrıca işlenmemiş yünün yıkama atıksuyu, deterjan emülsiyonu, makine yağı, yün teri tuzu (hayvansal salgı), yağda eriyen pestisitler de zor arıtılan organik materyallerdir.

### 3.4.3. Toksik özellik

Sekiz endüstriyel sektör atıksuyu arasında yapılan incelemeler sonucunda tekstil endüstrisi atıksularının, toksisite açısından 2. sırada yer aldığı belirtilmektedir (Costan et.al., 1993; Vandevivere et.al., 1998). Ticari boyalar ve türevleri suya karıştığında toksisite problemine neden olabilmektedir. Örneğin tatlı su balıklarını test organizması olarak kullanan bir çalışmada ağartma, boyama ve karışık tekstil atıksularının neden olduğu LD 50 değerlerinin (96 saatte) % 5–6 (v/v) arasında değiştiği bildirilmektedir (Haniffa and Selvan, 1991; Vandevivere et.al., 1998). Çok sayıdaki boya türü ise içerdikleri aromatik aminler nedeniyle mutasyona neden olmaktadır. Bir başka deyişle aromatik aminleri bünyesinde barındıran banyoların degradasyon sonrasında aromatik amin bileşikleri açığa çıkarması önemli toksisite problemine neden olabilmektedir.

### 3.4.4. Yüzey aktifler

Haşılama, iplik eğirme, dokuma, haşıl sökme, pişirme ve yıkama gibi çoğu tekstil sürecinde yüzey aktif maddeler kullanılmaktadır. Yün atıksuları  $800 \text{ mg dm}^{-3}$  civarında nonifenoletoksilat (NPE), ipek atıksuyu ve likra boyamasından sonra oluşan atıksu  $30\text{--}40 \text{ mg dm}^{-3}$  anyonik yüzey aktifler içermektedir. Tekstil sektöründe iyonik olmayan yüzey aktiflerin büyük bir bölümünü alkil fenol etoksilatlar oluşturmaktadır. Alkil fenol polietoksilat yüzey aktifleri alkil fenollere ayrışıp bu şekilde kanalizasyon çamurunda birikme eğilimindedir. Alkil fenoller, etoksilatlanmış formlarından çok daha fazla toksiktir.

### 3.4.5. Adsorplanabilen organik halojenler ve ağır metaller

Pamuk ve ketenin ağartılmasında genellikle  $H_2O_2$  yerine  $NaClO$  tercih edilmektedir. Çünkü  $NaClO$  düşük maliyetinin yanı sıra üstün ağartma gücüne sahiptir ve  $H_2O_2$  lif dokusuna zarar verebilmektedir. Hipoklorit ile ağartma atıksuları  $100 \text{ mg dm}^{-3}$ 'e kadar adsorplanabilen organik halojen içerir ve kanserojenik kloroformun miktarı oldukça fazladır. Reaktif boyalar adsorplanabilen organik halojenler arasındadır. Boya banyosu atıksularında ağır metal konsantrasyonları  $1-10 \text{ mg dm}^{-3}$  aralığındadır (Correia et.al., 1994).

Tekstil atıksuları içerdikleri boyarmaddeler ve birçok kimyasaldan dolayı farklı özelliklere sahiptirler. Bu nedenle herhangi bir tekstil atıksuyu arıtımında karakterizasyon çalışması oldukça faydalı olmaktadır (Atlı ve Belenli, 1998).

Tekstil endüstrisinden kaynaklanan atıksuların arıtılmasında yaygın olarak aktif çamur yöntemi kullanılmaktadır. Fakat bu yöntem boya içeren tekstil atıksularının arıtımında istenilen verimi sağlayamamaktadır. Tekstil endüstrisinde kullanılan boyarmaddeler, kimyasal yapılarından dolayı aktif çamur sisteminden değişikliğe uğramadan geçmektedirler. Bu tür maddeler deşarj edildikleri yüzey sularında hem toksik hem de estetik probleme yol açarlar. Tekstil atıksularının rengi kullanılan boyanın rengine göre değişim gösterebilir. Bu değişim aynı zamanda atıksuyun kimyasal oksijen ihtiyacı içeriğinde de dalgalanmalara neden olmaktadır (Atlı ve Belenli, 1998).

Arıtım prosesleri uygulanmadan önce boya tipi, atıksu içeriği, maliyet, çevresel zarar ve gerekli enerji gibi şartlar dikkate alınmaktadır. Kimyasal ve fiziksel yöntemlerin maliyet yüksekliği, çamur oluşumu, enerji gereksinimlerinin fazla oluşu ve zehirli yan ürünlerin oluşması gibi dezavantajları vardır (Telefoncu, 1995). Bu yüzden tekstil atıksularının biyosorpsiyon yöntemiyle arıtılması maliyeti düşük, verimliliği yüksek avantajlı biyoteknolojik bir çözüm olarak görülmektedir.

## BÖLÜM 4

### BİYOSORPSİYON

Çeşitli biyokütleler kullanılarak sulu çözeltilerden organik ve inorganik kirleticilerin uzaklaştırılması işlemine biyosorpsiyon denir (Diniz et.al., 2008). Bu yöntem sayesinde atıksulardan metaller ve metallerle ilişkili olan aktinit, lantanit, metalloid maddeleri ve bu maddelerin radyoizotoplarınının giderimi sağlanmaktadır. Ayrıca boya içeren organik ve organometalik bileşikler gibi tanecikli ve kolloidal maddeler de biyosorpsiyonda kullanılan biyokütleler tarafından tutulmaktadır (Gadd, 2009).

Biyosorpsiyon, başlangıçta mikrobiyologların elektron mikroskopunda daha rahat çalışabilmek için mikrobiyal hücrelerin renklendirilmesi amacıyla geliştirilmiş bir yöntemdi. 1970 lerde metallerin atıksulardaki radyoaktif etkilerinin giderilmesi amacıyla biyosorpsiyon yeni bir atıksu arıtım yöntemi olarak incelenmiştir. Biyosorpsiyonun denge ve kinetiği araştırılırken sorpsiyon veriminde faydalı biyokütleler bulunmuştur. 1980 lerin başında ise çeşitli mikrobiyal biyokütleler atıksulardaki kirlilikleri gidermek için biyosorbent olarak kullanılmaya başladı. Önceleri doğal biyokütleler ile çalışılırken çok geçmeden immobilize mikrobiyal biyokütleler geliştirilmiştir. 1980–1990 yıllarında Amerika’da ve Kanada’da uranyum biyosorpsiyonu için biyoliçingın yerinde kullanılabilmesi amacıyla pilot fabrikalar kurulmuştur. Burada yapılan çalışmalarda biyosorpsiyonun çözünmeyen metaller dışında oldukça kompleks çözeltilerde bile etkili bir atıksu arıtım yöntemi olduğu görülmüştür (Tsezos, 2001).

Son yıllarda ağır metal ve boyaların sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için yapılan birçok çalışmada mikroorganizmalar kullanılmaktadır (Fu and Viraraghavan, 2001; Tsezos, 2001; Forgacs et.al., 2004). Mikroorganizmalar bu amaçla canlı olarak kullanılabilirdiği gibi ölü formda da kullanılmaktadır. Canlı mikroorganizma ile yapılan

çalışmalara biyoakümülasyon (biyobirikim) adı verilmektedir. Bu yöntem canlı hücrenin metabolizmasına baēlı olduēundan hücre içi birikim olarak ta bilinmektedir. Bu nedenle biyosorpsiyon terimi daha çok sulu özeltiilerden çeşitli kirleticilerin uzaklaştırılmasında cansız hücrelerin kullanıldıēı yöntemi ifade etmektedir. Biyosorpsiyon sürecinde kirliliēe yol açan madde ile biyomateryalin hücre duvarı arasında kompleksleşme, fiziksel adsorpsiyon, iyon deēiřimi gibi fizikokimyasal olaylar gerçekleşmektedir. Bu olaylar hücre metabolizmasından baēımsız olarak meydana gelmektedir (Volesky, 1990; Veglio and Beolchini, 1997; Davis et.al., 2003). Biyoakümülasyonda ortamın pH'sı, sıcaklıēı, toksisitesi kullanılan mikroorganizmanın canlılıēını etkileyen faktörlerdir. Ayrıca biyoakümülasyon yönteminde mikroorganizma ile kirlilik arasında oluşabilecek kimyasal reaksiyondan bileşikler meydana gelebilmekte, bu bileşikler de çözelti ortamında çökelmeye yol açabilmektedir (Gupta and Suhas, 2009). Biyosorpsiyon ise metabolizmadan baēımsız gerekleřtiēinden işlem biyoakümülasyona göre daha hızlıdır. Ayrıca ölü hücrelerin kullanımı daha kolaydır ve uzun süre depolanabilirler. Ölü hücreler canlı hücrelere göre tekrar kullanılabilirlik açısından üstünlük saēlamaktadır (Vijayaraghavan and Yun, 2008). Ölü hücrelerin endüstriyel fermantasyon atıēından elde edilebilenleri vardır. Ölü hücrelerin büyüme ortamına ve besine ihtiyaç duymaması gibi avantajları da bulunmaktadır (Wase and Forster, 1997).

Biyosorpsiyon olayında mikroorganizmaların hücre duvarında bulunan yaē, protein ve polisakkaritlerin yapısındaki karboksil, hidroksil, tiyol, sülfat, fosfat, amino, imidazol gibi fonksiyonel gruplar ile kirliliēe neden olan moleküller arasında etkileşim söz konusudur (Gong et.al., 2005; Volesky, 2007).

#### **4.1. Biyosorpsiyonda Kullanılan Biyosorbentler**

evre kirliliēi ile mücadele etmek amacıyla pahalı teknikler yerine, doēada var olan biyolojik sistemlerin kullanılması günümüzde önemli araştırma konularından birisidir.

Biyosorpsiyon yönteminde biyokütle kaynağı olarak bakteri, maya, mantar, alg, aktif çamur gibi materyallerin yanı sıra bitkisel ve hayvansal kökenli biyoküteller de kullanılmaktadır. *Aeromonas hydrophila* (Chen et.al., 2003; Hasan et.al., 2009), *Bacillus cereus* (Pan et.al., 2006, 2007; Hu et.al., 2007), *Bacillus circulans* (Yılmaz, 2003; Ince Yılmaz and Ensari, 2005; Khanafari et.al., 2008), *Bacillus gordonae* (Walker and Weatherley, 2000), *Bacillus sphaericus* (Nurbaş Nourbakhsh et.al., 2002; Zheng et.al., 2008; Choi et.al., 2010; Velásquez and Dussan, 2009), *Bacillus subtilis* (Binupriya et.al., 2010; Wang et.al., 2010), *Citrobacter sp.* (Puranik et.al., 1999; Wang et.al., 2009a), *Desulfovibrio desulfuricans* (Chen et.al., 2000), *Escherichia coli* (Zhao et.al., 2005; Chen et.al., 2006), *Pseudomonas aeruginosa* (Chang et. al., 1997; Gabr et.al., 2008; Tuzen and Soylak, 2008), *Pseudomonas fluorescens* (Dursun et.al., 1998; Uzel and Ozdemir, 2009), *Pseudomonas luteola* (Chang et.al., 2001; Chen, 2002), *Pseudomonas putida* (Chen et.al., 2005; Uslu and Tanyol, 2006; Choi, 2009), *Pseudomonas stutzeri* (Dercová et.al., 1999), *Streptomyces ciscaucasicus* (Li et.al., 2010) ve *Streptomyces rimosus* (Mameri et.al., 1999) bakteriyel biyokütelleri, *Candida albicans* (Vitor and Corso, 2008; Baysal et.al., 2009), *Candida lipolytica* (Aksu and Dönmez, 2003), *Candida tropicalis* (Akhtar et.al., 2008; Yin et.al., 2008), *Candida utilis* (Muter et.al., 2001; Zu et.al., 2006), *Kluyveromyces marxianus* (Aksu and Dönmez, 2000; Meehan et.al., 2000), *Saccharomyces cerevisiae* (Dostalek et.al., 2004; Dai et.al., 2008) maya biyokütelleri, *Ceramium virgatum* (Sarı and Tuzen, 2008), *Chlorella vulgaris* (Aksu and Tezer, 2005; Gokhale et.al., 2008), *Pelvetia caniculata* (Lodeiro et.al., 2005), *Sargassum filipendula* (Volesky et.al., 1999, 2003; Luna et.al., 2007), *Sargassum sp.* (Cruz et.al., 2004; Karthikeyan et.al., 2007), *Scenedesmus obliquus* (Çetinkaya Dönmez et.al., 1999; Omar, 2002), *Spirogyra sp.* (Venkata Mohan et.al., 2007; Gupta and Rastogi, 2008; Khalaf, 2008), *Spirulina platensis* (Lodi et.al., 2008; Pane et.al., 2008) algal biyokütelleri, *Agaricus bisporus* (Ertugay and Bayhan, 2008, 2010; Tunali Akar et. al., 2009a; Vimala and Das, 2009), *Aspergillus flavus* (Vigneshwaran et.al., 2007; Anastasi et.al., 2009), *Aspergillus fumigatus* (Bhainsa and D'Souza, 2006; Al-Garni et.al., 2009), *Aspergillus niger* (Khalaf, 2008; Khambhaty et.al., 2009), *Lactarius scrobiculatus* (Altun Anayurt et.al., 2009), *Mucor rouxii* (Lo et.al., 1999; Majumdar et.al., 2008), *Penicillium digitatum* (Galun et.al., 1987), *Penicillium italicum* (Mendil et.al., 2008), *Penicillium sp.* (Mogollón et.al., 2008;

Anjaneya et.al, 2009), *Phanerochaete chrysosporium* (Wu and Yu, 2006), *Rhizopus arrhizus* (Fourest et.al., 1994; Sağ and Kutsal, 2000; O'Mahony et.al., 2002; Aksu et.al., 2007), *Rhizopus nigricans* (Bai and Abraham, 2001; Kogej and Pavko, 2004), *Trametes versicolor* (Bayramoğlu and Arıca, 2007; Şahan et. al., 2010) fungal biyokütelleri, portakal, muz, soya fasulyesi, ceviz, fındık, pirinç gibi meyve ve sebzelerin kabukları (Arami et.al., 2006; Ferrero, 2007; Han, 2007; Cui et.al., 2008; Achak et.al., 2009; Wang et.al., 2009a), mısır koçanı (Robinson et.al., 2002; Shen and Duvnjak, 2005), şeker kamışı (Ho et.al., 2005), ağaç kabuğu (McKay et.al., 1999; Shin et.al., 2007) gibi bitkisel kökenli materyaller sulu çözeltilerden kirlilik gideriminde kullanılan biyosorbentlere örnek olarak verilebilir.

Mantarlar, basit ekonomik fermantasyon teknikleri ile üretilebildiklerinden ve ekonomik büyüme koşullarına sahip olduklarından iyi biyosorbent olarak kabul edilmektedir (Fu and Viraraghavan, 2002a).

#### 4.1.1. Fungal biyosorpsiyon

Fungal biyoküteller atıksularda bulunan boyarmadde ve metal iyonlarının gideriminde önemli potansiyele sahip olabilecek materyallerdir (Volesky, 1990; Kaushik and Malik, 2009). Atıksulardan boya moleküllerinin biyosorpsiyonunda birçok fungus türü kullanılmaktadır. *Aspergillus niger* biyokütlesinin kullanıldığı Bazik Mavisi 9, Asit Kırmızısı 29, Kongo Kırmızısı ve Dispers Kırmızısı 1 biyosorpsiyonu (Fu and Viraraghavan, 2002a), *Aspergillus foetidus*'un kullanıldığı Reaktif Siyahı 5 biyosorpsiyonu (Patel and Suresh, 2008), *Rhizopus arrhizus* ile gerçekleştirilen Asit Sarısı 194 (Aksu and Balibek, 2010), Remazol Turkuaz Mavi-G (GTB) (Aksu et.al., 2007) ve Reaktif Turuncusu 16 (O'Mahony et.al., 2002) biyosorpsiyonu ve *Penicillium sp.*'nin kullanıldığı Asit Moru (Anjaneya et.al., 2009) biyosorpsiyonu, renkli atıksularda kullanılan fungal biyosorpsiyon örnekleridir. Bu tür biyosorpsiyonlarda kullanılan fungus türlerinin yetiştirilmesi basit, ihtiyaç duydukları ortamın hazırlanması kolay ve ucuzdur. Ayrıca bu tür biyosorbentler yüksek üretim ve biyosorpsiyon kapasitesine sahiptirler. Organik ve inorganik kimyasallarla muamele ve

otoklav gibi ön işlemler ile çoğu fungal biyokütlenin biyosorpsiyon kapasitesi etkili bir şekilde arttırılabilir. Fungal biyosorpsiyon günümüzde kullanılan atıksu arıtım yöntemlerine alternatif olabilecek gelecek vaat eden bir prodestir. Bu konuda daha pratik yöntemlerin geliştirilmesi için halen birçok araştırma yapılmaktadır (Fu and Viraraghavan, 2001).

Fungusların yapısal destek ve biçim sağlayan dayanıklı hücre duvarları, prokaryotik hücre duvarlarının kimyasal bileşenlerinden farklılık gösterir. Fungal biyokütlelerin hücre duvarları çoğunlukla % 80–90 polisakkarit, lipid, polifosfat ve inorganik iyonlardan oluşmaktadır (Wang and Chen, 2009). Fungal hücre duvarlarının biyosorpsiyonda en etkili yapısal bileşeni kitindir. Kitosan ve diğer kitin türevleri bu yönetime katkı sağlayan diğer yapısal birimlerdir (Volesky, 1990). Kitin, asetil gruplarının N–asetil–D–glukoz amin polimeri olarak adlandırılmaktadır. Kitinin birçok türevi bulunmakla birlikte bunların en önemlisi kitosandır. Kitinde ikinci karbon atomuna bağlı asetamid ( $-NHCOCH_3$ ) grubu bulunurken, kitosanda amin ( $-NH_2$ ) grubu bulunmaktadır. Dünyadaki  $150 \times 10^3$  ton civarındaki yıllık kitin üretiminin  $32 \times 10^3$  tonu mantarlardan sağlanmaktadır (Demir ve Seventekin, 2009).

Fungal biyokütlelerle gerçekleştirilen biyosorpsiyon yönteminde kitin ve kitosan bileşenlerinde bulunan fonksiyonel gruplar ile kirliliğe neden olan madde arasında etkileşim söz konusudur (Gadd, 2009).

Biyosorpsiyon işleminde kullanılacak biyosorbentin seçiminde biyosorbentin biyosorpsiyon kapasitesi, bulunabilirliği, maliyeti, rejenerasyonu, tekrar kullanılabilirliği ve gerek duyulan ortam şartları göz önünde bulundurulmaktadır. Birçok örnekte görüldüğü gibi fungal biyokütlelerin biyosorpsiyon kapasitesi, aktif karbon/kömür gibi geleneksel adsorbentlerinkinden daha fazladır. Ayrıca kimya ve ilaç endüstrilerinden elde edilebilecek *A. niger*, *T. reesei*, *R. arrhizus* ve *R. nigricans* gibi funguslar iyi birer biyokütle kaynağı olarak değerlendirilebilir. Üretilen ve yetiştirilen biyokütlenin maliyeti, prosesin toplam masrafını belirleyen en önemli faktördür. Bu açıdan fermantasyon atığı olarak kullanılan biyokütlenin maliyeti de düşüktür.

Biyosorpsiyonda etkili olan *M. meihie*, *R. arrhizus* ve *A. niger* fermantasyon endüstrisi atıklarından elde edilebilmektedir. Biyokütlenin rejenerasyonu ve tekrar kullanılabilirliği biyosorpsiyonun maliyeti üzerinde oldukça etkilidir. Fungal biyokütlelerin seyreltik asit ve karbonat gibi çözücüler kullanılarak rejenerasyonu sağlanabilmektedir. *Aspergillus* ve *Penicillium* biyokütleleri ile yapılan 10 biyosorpsiyon–rejenerasyon döngüsünden sonra biyosorpsiyon kapasitelerinde önemli ölçüde bir değişiklik olmadığı bildirilmiştir (Wase and Forster, 1997).

#### 4.1.2. Biyosorpsiyon ve makrofunguslar

Biyosorpsiyon prosesinde makrofungusların kullanımı kimyasal kararlılık, asidik ve bazik ortam koşullarına dayanıklılık ve kuru formlarının biyosorpsiyona uygunluğu gibi teknik avantajları bulunmaktadır. Doğada 2000 den fazla türe sahip olmalarına karşın, yaklaşık 22 türü ticari amaçla kullanılmaktadır (Matheickal and Yu, 1997; Sarı and Tüzen, 2009b).

Makrofungusların farklı türleri ile yapılan ağır metal ve boyarmadde biyosorpsiyonu çalışmalarında başarılı sonuçlar alınmıştır. *Phellinus badius* biyokütlesinin kullanıldığı  $Pb^{2+}$  biyosorpsiyonu (Matheickal and Yu, 1997), *Agaricus bisporus* biyokütlesi ile yapılan  $Cu^{2+}$  (Ertugay and Bayhan, 2010),  $Cr^{6+}$  (Ertugay and Bayhan, 2008) ve Asit kırmızı 44 biyosorpsiyonu (Akar et.al., 2009b), *Inonotus hispidus*'un kullanıldığı  $As^{3+}$  ve  $As^{5+}$  biyosorpsiyonu (Sarı and Tüzen, 2009a), *Aminita rubescens* biyokütlesi ile gerçekleştirilen  $Pb^{2+}$  ve  $Cd^{2+}$  biyosorpsiyonu (Sarı and Tüzen, 2009b), *Fomitopsis carnea* ile yapılan Bazik mor 16 biyosorpsiyonu (Khoo and Ting, 2001), *Macrolepiota procera* biyokütlesinin kullanıldığı  $Ni^{2+}$  biyosorpsiyonu (Baptista et.al., 2009), *Lactarius scrobiculatus*'un kullanıldığı  $Pb^{2+}$  ve  $Cd^{2+}$  biyosorpsiyon çalışmaları (Altun Anayurt et.al., 2009) ile *Pycnoporus sanguineus*'un kullanıldığı  $Cu^{2+}$  (Yahaya et.al., 2009),  $Cd^{2+}$  (Mashitah et.al., 2008) ve  $Pb^{2+}$  (Yus Azila et.al., 2008) biyosorpsiyonu makrofungusların biyosorpsiyon potansiyellerinin değerlendirildiği çalışmalara örnek olarak verilebilir.



#### 4.2. Biyosorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Biyosorpsiyon çalışmalarında çözelti pH değeri, sıcaklık, biyosorbent miktarı, tanecik boyutu, sorbat konsantrasyonu, karıştırma hızı gibi parametreler kullanılan biyosorbentin biyosorpsiyon kapasitesini etkileyen parametrelerdir. Kullanılan biyokütle ve biyosorpsiyonu incelenen kirleticinin tipine göre bu parametreler değişiklik göstermektedir. Örneğin çözelti pH değeri, biyosorbentin sahip olduğu fonksiyonel grupların aktifliğini ve giderilecek kirleticinin örneğin metal iyonu ya da boyarmaddenin kimyasal yapısını etkilediğinden, biyosorpsiyon işleminde büyük önem taşımaktadır. Metallerin biyosorpsiyonunda yüksek pH, çözünürlüğü azaltıp belli değerlerden sonra çökmeye neden olduğundan işlemi zorlaştırmaktadır. pH'ın ayarlanmasıyla biyosorbent üzerinde bulunan metallerin tutulduğu bölgeler biyosorpsiyona uygun hale getirilmektedir.

Boyalarda biyosorpsiyon işleminde ise farklı boya türleri farklı pH lara ihtiyaç duymaktadırlar. Örneğin bazik boyalar için bazik ve nötral ortamlar, reaktif boyalar için kuvvetli asidik ortamlar biyosorpsiyon için uygun bulunmuştur. Biyosorpsiyon kapasitesini etkileyen diğer bir parametre çözelti sıcaklığıdır. Çok yüksek sıcaklıklarda fiziksel bozulma gerçekleşmekle birlikte, adsorpsiyon olayının ekzotermik olduğu durumlarda biyokütlenin biyosorpsiyon kapasitesi azalmaktadır. Fungal biyokütleler ile yapılan boya biyosorpsiyon çalışmalarında artan sıcaklık ile biyokütlenin biyosorpsiyon kapasitesinin de genellikle arttığı birçok araştırmacı tarafından gözlenmiştir. Kullanılan biyosorbent miktarı biyosorpsiyon verimini önemli ölçüde etkilemektedir. Biyosorbent miktarı arttıkça, kirliliğe neden olan maddenin tutunabileceği yüzey alanı da arttığından biyosorpsiyon verimi biyokütle doygunluğa ulaşana kadar yükselmektedir. Tanecik boyutu küçük olan biyosorbentler toplamda daha geniş yüzey alanına sahip olduğundan biyosorpsiyonda kirliliğin tutulabileceği bölge artmakta ve dolayısıyla biyosorpsiyon miktarı artmaktadır. Başlangıç sorbat derişimi arttıkça biyokütlenin tutabileceği kirlilik miktarı arttığından biyosorpsiyon verimi de artmaktadır. Biyokütle doygunluğa ulaştığında kirliliğin bağlanabileceği bölge de azaldığından bu noktadan sonra verimde düşüş olmaktadır. Biyosorpsiyonu etkileyen diğer bir parametre karıştırma hızıdır. Biyosorpsiyon sırasında biyokütle

yüzeyinde tutunacak olan kirliliğin öncelikle biyokütle yüzeyini saran çözücü film tabakasından geçmesi gerekmektedir. Bu geçiş film difüzyonu olarak adlandırılmaktadır. Biyosorpsiyon hızı sistemin karıştırma hızına bağlı olarak film difüzyonu ile kontrol edilmektedir. Karıştırma hızı düşük olduğunda biyokütle tanecikleri etrafındaki sıvı film kalınlığı fazla olur dolayısıyla biyokütle ile kirlilik arasındaki etkileşim zorlaşmaktadır (Ucun, 2001; Maurya et.al., 2006; Vijayaraghavan and Yun, 2008; Kaushik and Malik, 2009).

### **4.3. Modifiye ve İmmobilize Biyosorbentler**

Biyosorbentlerin biyosorpsiyon potansiyellerinden daha etkili yararlanabilmek adına son yıllarda biyosorbentler üzerinde immobilizasyon ve modifikasyon uygulamalarıyla karşılaşılmaktadır.

Modifikasyon işlemiyle biyokütle yüzeyinde bulunan bağlanma bölgelerini artırarak/aktive ederek biyokütlenin biyosorpsiyon kapasitesi iyileştirilebilmektedir. Kimyasal modifikasyon, mikroorganizmanın metal/boya maddelerini bağladığı bölgelerinin zenginleştirildiği, bağlanma bölgelerinin modifikasyonunu içeren bir ön işlem olarak tanımlanmaktadır. Modifikasyonda  $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ,  $NaOH$  (Bai and Abraham, 2002; Selatnia et.al., 2004), EDTA (Deng et.al., 2007), EDTAD (Pereira et.al., 2010), formaldehit, metanol (Jianlong, 2002; Fu and Viraraghavan, 2002b) gibi kimyasal maddeler kullanılarak, serbest mikroorganizmanın hücre duvarında yeni bağlanma bölgeleri oluşturulabilmektedir. Kimyasal modifikasyon ile başarılı sonuç alınabilmesi biyokütlenin tipine de bağlı olmakla beraber asitle muamele sonucu oluşturulan çoğu biyokütlenin biyosorpsiyon kapasitesi, asitin biyokütle yüzeyindeki bağlanma bölgelerini açığa çıkarmasıyla artmaktadır. Yapılan bazı çalışmalarda biyokütleye ait amino gruplarının elektrostatik etkileşimden dolayı boya anyonlarını tutabildiği fakat karboksil grupları gibi negatif yüklü grupların varlığının boya anyonlarını ittiği gözlenmektedir. Bu yüzden perdeleme işlemi uygulanır, fakat uygulanacak perdeleme işlemi seçilirken dikkatli olunmalıdır, çünkü kullanılan

kimyasallar biyosorpsiyon kapasitesinde her zaman beklenen etkiyi sağlayamayabilir. Diğer taraftan modifikasyonun bağlanma bölgelerinde çoklu katlamalarla zenginleştirildiği de olmaktadır. Modifikasyon ile hücre duvarında bulunan karboksil, amin, hidroksil, fosfat, sülfat gibi metal/boya maddeleri ile bağ yapabilen fonksiyonel grupların aktifliği artırılarak biyosorpsiyon kapasitesi artırılmaktadır. Çoğu zaman biyosorpsiyonda etkisi olmayan veya düşük bağlanma yeteneğine sahip fonksiyonel gruplara kimyasallarla muamele edildiğinde bu gruplar aktif bağlanma gruplarına dönüştürülebilmektedir (Vijayaraghavan and Yun, 2008). Bu alanda yapılan çalışmalara amino propil trimetoksi silan (APTS), polietilenimin (PEI) ve setil trimetil amonyum bromid (CTAB) ile modifiye edilen *Rhizopus nigricans* biyokütlesi ile gerçekleştirilen  $Cr^{6+}$  biyosorpsiyon çalışmaları (Bai and Abraham, 2001), HCl,  $H_2SO_4$  ve  $H_3PO_4$  ile modifiye edilen *Cicer arietinum* biyokütlesinin kullanıldığı  $Pb^{2+}$  biyosorpsiyon çalışması (Nadeem et.al., 2008) örnek olarak verilebilecek çalışmalardır.

Biyosorpsiyon yönteminde kullanılan biyosorbentler genellikle toz halinde kullanılmaktadır. Bu da kullanılan biyosorbentin tipine bağlı olarak zaman zaman biyosorbentin sulu çözültiden kolayca ayrılmasında zorluklara neden olabilmektedir. Fiziksel ve biyokimyasal yöntemlere yardımcı olabilmek amacıyla hücrelerin, doğal veya sentetik materyaller üzerine tutuklanmasını ifade eden immobilizasyon, biyosorpsiyonda kullanılan biyosorbentler için önemli avantajlar oluşturmaktadır. Bu yöntemin en önemli avantajları, ortamda biyokütle kaybının önlenmesi, eğer ürün oluşmuşsa hücrelerden ürünlerin kolay ayrılması ve hücre yoğunluğunu arttırmasıdır. İmmobilize hücre kullanımıyla adsorplanan kirlilik daha kolay geri kazanılabilmekte ve biyosorbentin tekrar tekrar kullanılabilme imkanı artmaktadır. İmmobilizasyon yöntemi sayesinde ayrıca biyosorbentlerin biyosorpsiyon kapasiteleri de arttırılabilmekte ve yukarıda da belirtilen düşük yoğunluk ve dayanıklılıkta olabilen biyosorbentlerin kullanımı sırasında doğal problemlerin üstesinden gelinmesini sağlamaktadır. İmmobilize biyosorbentler aynı zamanda sürekli sistem biyosorpsiyon uygulamaları için de uygundur (Kiff and Little, 1986; Veglio and Beolchini, 1997; Kapoor and Viraraghavan, 1998; Tam et.al., 1998; Aksu et.al., 1998, 1999; Abu Al-Rub et. al., 2004). İmmobilizasyon işleminde kil (Tunali Akar et.al.,2009b),

sepiolit (Bağ et.al., 1998, 2000), silikajel (Marseaut et.al., 2004; Çabuk et.al., 2006), poliüretan köpük (Alhakawati and Banks, 2004; Rodríguez Couto et.al., 2004; Zhou et.al., 2009), aljinat (Aksu et.al., 1998; Rangsayatorn et.al., 2004; Vijayaraghavan et.al., 2007; Wu and Yu, 2008), sünger (Iqbal and Saeed, 2007), polisülfon (Yan and Viraraghavan, 2001), CMC (Wang et.al., 2008), PEI (Valdman et.al., 2001), kozalak (Çabuk et.al., 2007), PVA (Kao et.al., 2009) gibi maddeler immobilizasyon destek maddesi olarak kullanılmaktadır.

#### **4.4. Biyosorpsiyon Kinetiği**

Biyosorpsiyon kinetiği, biyosorpsiyon işleminin hızına etki eden basamakların anlaşılması için önemlidir (Ho and McKay, 1999; Akar, 2005). Kinetik çalışmalar, biyosorpsiyonun zaman–konsantrasyon değişimini göstermektedir. Bir çözeltide bulunan adsorbatın biyosorbent tarafından tutulması işleminde dört basamak vardır;

I. Sıvı fazda bulunan adsorbat, biyosorbent yüzeyini kaplayan film tabakası tarafından difüze edilir. Bu basamakta biyosorpsiyon sisteminde karıştırma işlemi uygulandığı için genellikle ihmal edilmektedir.

II. Adsorbat film tabakasının durgun bölümünden geçerek biyosorbentin gözeneklerine doğru ilerler.

III. Bu basamakta ise adsorbat, biyosorbentın gözenek boşluklarında ilerleyerek biyosorpsiyonun gerçekleşeceği yüzeye doğru hareket eder.

IV. Son basamakta ise adsorbat biyosorbent yüzeyine tutunmaktadır. Böylece sorpsiyon gerçekleşmektedir.

Biyosorpsiyon işleminde, biyosorbentın bulunduğu faz hareketsiz ise, ilk basamak en yavaş ve biyosorpsiyonun hızını belirleyen basamak olabilmektedir. Bu yüzden, akışkan hareket ettirildiğinde yüzey tabakasının kalınlığı azaldığından

biyosorpsiyon hızı artmaktadır. Son basamak çok hızlı gerçekleştiğinden ve ilk basamakta daha iyi karıştırma olduğundan, biyosorpsiyon hızına negatif bir etki yaratmayacakları için II. ve III. basamaklar hız belirleyicidir. III. basamak II. basamağa göre daha uzun sürdüğünden, biyosorpsiyon hızını belirleyen basamak III. basamak olduğu kabul edilmektedir (Chu and Chen, 2002; Basibuyuk and Forster, 2003; Keskinan et.al., 2003; Akar, 2005).

Biyosorpsiyon hızını belirlemek için Lagergren'in yalancı birinci derece kinetik modelinden, yalancı ikinci dereceden kinetik modelinden ve tanecik içi difüzyon modelinden yararlanabilmektedir.

#### 4.4.1. Lagergren'in yalancı birinci derece kinetik modeli

Kesikli sistemde gerçekleştirilen biyosorpsiyonda kullanılan biyokütle serbest hücre süspansiyonu olduğunda, hücre duvarında bulunan bağlanma bölgeleri kirliliğin tutulabilmesi için kolay kullanılabilir hale gelmektedir. Bu yöntemlerin analizi yapılırken biyosorpsiyon hızına sınır tabaka difüzyonunun etkisi ihmal edilerek, analiz edilen derişimlerin hücre yüzey derişimine eşit olduğu varsayılır ve Lagergren'in yalancı birinci derece kinetik modeli ve/veya yalancı ikinci derece kinetik modelleri biyosorpsiyon hız sabitlerinin hesaplanmasında kullanılır (Gürbüz, 2006).

Lagergren yalancı birinci derece kinetik modeli biyosorpsiyon mekanizmasını katı kapasitesine bağlı olarak açıklamaktadır (Gürbüz, 2006).

Lagergren yalancı birinci derece kinetik modeli (Lagergren, 1898):

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

$q_e$  ve  $q_t$  sırasıyla sorbentin denge ve  $t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) süredeki biyosorpsiyon kapasitelerini ifade etmektedir.  $K_L$  ( $\text{dk}^{-1}$ ) ise biyosorpsiyonun yalancı birinci derece hız sabitidir.

#### 4.4.2. Yalancı ikinci derece kinetik model

Lagergren'in yalancı birinci derece kinetik modelinin biyosorpsiyon mekanizmasını açıklamakta yetersiz kaldığında yalancı ikinci derece kinetik modelinden yararlanılmaktadır (Gürbüz, 2006).

Yalancı ikinci derece kinetik modeli (Ho and McKay, 1998):

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

$q_2$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) yalancı ikinci derece maksimum biyosorpsiyon kapasitesini,  $k_2$  ( $\text{g mg}^{-1} \text{dk}^{-1}$ ) denge hız sabitini ifade etmektedir.

Yalancı ikinci derece kinetik modelin temel prensibi, biyosorpsiyonun hız belirleyici basamağının, biyokütle ile çözünen arasında değerlik elektronu alışverişi ve/veya ortak kullanımı sonucunda oluşan kuvvetleri içeren kimyasal tutunmadır (kemisorpsiyon) (Gürbüz, 2006).

#### 4.4.3. Tanecik içi difüzyon kinetik modeli

Karıştırma hızının denge üzerindeki etkisi ihmal edilebilecek kadar az ise sorpsiyon için dış kütle aktarımının oldukça az olduğu söylenebilir. Biyosorpsiyonun yüksek karıştırma hızlarında yapıldığı durumlarda bile dış kütle aktarımı ihmal edilemezken karıştırmanın çok iyi olduğu durumlarda taneciği saran sınır tabakası

fazlasıyla küçülebilir. Böyle durumlarda tanecik içi difüzyonun hız belirleyici basamak olduğu kabul edilmektedir (Gürbüz, 2006).

Tanecik içi difüzyon modeli (Weber and Morris, 1963):

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

Buradaki  $C$  kesim noktasını,  $k_p$  ( $\text{mg g}^{-1} \text{dk}^{-1/2}$ ) tanecik içi difüzyon oran sabitini ifade etmektedir. Eşitlikte bulunan zamanın kareköküne ( $t^{1/2}$ ) karşı biyokütle başına giderim miktarı ( $q_t$ ) grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğru orjinden geçiyorsa tanecik içi difüzyon hız belirleyici basamak hız belirleyici basamaktır (Akkaya, 2005).

#### 4.5. Biyosorpsiyon İzotermi

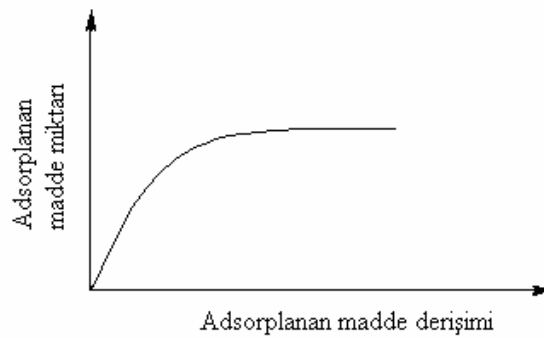
Adsorplayıcı ve adsorplanan maddelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri adsorpsiyon işlemini önemli ölçüde etkilemektedir. Gaz ve buhar adsorpsiyonlarında ise sıcaklık, basınç ve hacim değişkenlerinden birbirinden bağımsız olan herhangi ikisine bağlıdır. Çözeltide gerçekleştirilen adsorpsiyonda ise basınç yerine konsantrasyon değişimi önemlidir. Adsorplayıcı ve adsorplanan ile birlikte sıcaklık ta sabit tutulduğunda gaz fazında adsorpsiyon sadece basınca, çözelti fazında adsorpsiyonda ise sadece konsantrasyona bağlıdır. Bir maddenin sabit sıcaklıkta yüzeye tutulan miktarı ile o maddenin gaz fazı veya çözeltide konsantrasyon ilişkisini veren denkleme adsorpsiyon izotermi denir (Sarıkaya, 1993).

Biyosorpsiyon izotermi, biyosorpsiyon mekanizmasının anlaşılmasında önemli göstergelerdir. Biyosorpsiyon çalışmalarında Freundlich ve Langmuir izoterm modellerinden yararlanılmaktadır (Akar, 2005).

#### 4.5.1. Langmuir izoterm modeli

Langmuir izoterm modeli, sorpsiyonun tek tabakada sorbent yüzeyinde bulunan spesifik bağlanma bölgeleriyle gerçekleştiğini ileri sürmektedir. Bu yüzden Langmuir denklemi, tek tabakalı fiziksel adsorpsiyona göre geliştirilmiştir. Yani adsorpsiyon sonrasında oluşan tabaka bir molekül kalınlığındadır. Langmuir izoterminde, tüm adsorpsiyon bölgeleri adsorplanan moleküllere eşit miktarda çekim uygulamakta ve adsorbe olan molekül diğer moleküllerle herhangi bir etkileşime girmemektedir. Bu izoterm modeli, katı yüzeylerin aktif adsorpsiyon bölgelerinde meydana gelen tutulmanın, fiziksel ya da kimyasal adsorpsiyon olup olmadığını diğer modellere oranla daha iyi açıklamaktadır (Langmuir, 1918; Akar, 2005).

Langmuir izoterm modelinde adsorpsiyon olayı, adsorplanan maddenin başlangıç konsantrasyonu ile birlikte doğrusal bir artış göstermektedir. Sorbent yüzeyinde maksimum doygunluk sağlandığında yüzey tek tabaka ile kaplanmakta ve yüzeye adsorbe olan madde miktarı sabit Şekil 4.2'deki gibi sabit kalmaktadır (Langmuir, 1918; Akar, 2005).



**Şekil 4.1.** Maksimum doygunlukta yüzeye adsorbe olan madde miktarı (Akar, 2005)



Langmuir izoterm modelinde adsorpsiyon hızı; adsorplanan madde konsantrasyonu ve yüzeyde bulunan boş adsorpsiyon bölgeleri ile doğru orantılı iken desorpsiyon hızı yüzeydeki adsorplanmış molekül sayısı ile doğru orantılıdır. Buna göre

Langmuir izoterm eşitliği (Langmuir, 1918):

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

$q_e$  : Denge de adsorplanan madde miktarını ( $\text{mol g}^{-1}$ )

$q_{mak}$ : Maksimum tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesini ( $\text{mol g}^{-1}$ )

$C_e$  : Denge de adsorplanmadan kalan madde miktarını ( $\text{mol L}^{-1}$ )

$K_L$  :Biyosorpsiyonun serbest enerjisi ile ilgili Langmuir sabitini ( $\text{L mol}^{-1}$ ) göstermektedir.

Biyosorpsiyon olayının istemli olup olmadığının anlaşılması için Langmuir izoterm inde ayırma faktörü ya da denge parametresi olarak tanımlanan  $R_L$  değeri kullanılmaktadır (Langmuir, 1918).

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

Bu eşitlikte  $C_o$  ( $\text{mol L}^{-1}$ ) maksimum RK2 başlangıç konsantrasyonunu ifade etmektedir. Buradan hesaplanan  $R_L$  değeri 0 ile 1 arasında ise biyosorpsiyon olayının kendiliğinden gerçekleştiği anlaşılmaktadır (Weber and Chakravorty, 1974; Hall et.al., 1966; Akar, 2005).

#### 4.5.2. Freundlich izoterm modeli

Langmuir izoterm modeline uyum sağlayan sistemler genellikle ideal adsorpsiyon gösteren sistemlerdir. Fakat çoğu katının yüzeyleri homojen olmadığından, desorpsiyon hızı adsorplanan moleküllerin konumuna bağlı olduğundan ve adsorplanmış moleküller arasında etkileşimler görüldüğünden çoğu sistem Langmuir denkleminde uymamaktadır. İdeal olmayan sistemler, Freundlich adsorpsiyon izotermi gibi bazı ampirik izotermelere uyabilmektedir (Pekin, 1985; Akar, 2005).

Freundlich tarafından adsorpsiyon olayını analiz eden bir denklem geliştirilmiştir. Freundlich izoterm modeli, adsorbent heterojen yüzeyinde sorbat alınımının gerçekleştiğini varsaymaktadır (Akar, 2005). Eşitlik aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir.

Freundlich modeli (Freundlich, 1906):

$$\ln q_e = \ln K_F + 1/n \ln C_e \quad (4.6)$$

Denkleminde bulunan  $K_F$  ( $L g^{-1}$ ) ve  $n$  (birimsiz) Freundlich izoterm sabitleri sırasıyla adsorpsiyonun şiddeti ve çözelti konsantrasyonu ile adsorpsiyon arasında non-linear dereceyi ifade etmektedir.

#### 4.6. Biyosorpsiyonun Termodinamiği

Termodinamik parametrelerin hesaplanmasında aşağıdaki eşitlikler kullanılmaktadır.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_L \quad (4.7)$$

$$\ln K_L = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (4.8)$$

Buradaki  $K_L$  değeri denge sabitini,  $\Delta G^\circ$  Gibbs serbest enerji değişimini,  $\Delta H^\circ$  entalpi değişimini ve  $\Delta S^\circ$  entropi değişimini ifade eden parametrelerdir.

Entalpi değişiminin pozitif değerleri biyosorpsiyonun endotermik oluşunu, Gibbs serbest enerjisinin negatif değerleri biyosorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. Entropi değişiminin pozitif değeri ise biyosorpsiyon prosesi sırasında katı/sıvı ara yüzeyinde düzensizliğin arttığının bir göstergesidir (Sarıkaya, 1993).

## BÖLÜM 5

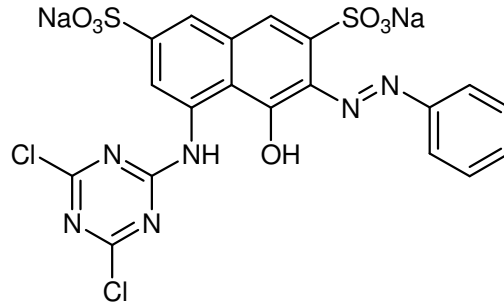
### MATERYAL VE METOD

#### 5.1. Biyokütlenin Hazırlanması ve Modifikasyonu

*Agaricus bisporus* fungal biyokütlesi bir mantar üretim şirketinden temin edilmiştir. Küçük parçalar haline getirildikten sonra, musluk suyu ile yıkanarak temizlenen biyokütle, birkaç kez deiyonize su ile yıkanmış ve 80°C sıcaklıkta etüvde 24 saat kurutulmuştur. Kuruyan biyokütle öğütüldükten sonra 212 µm'lik elekten geçirilmiştir. Bu şekilde hazırlanan biyokütlenin bir kısmı, modifikasyon öncesi biyosorpsiyon çalışmaları için ayrılmıştır. Modifikasyon işlemlerinde 1,25 g elenmiş kuru biyokütle örneği, derişimleri % 0,25 ile % 2,0 arasında değişen oranlarda N–setil–N,N,N–trimetil–amonyumbromür (CTAB) çözeltileri (25 mL) ile dijital manyetik karıştırıcı üzerinde 25°C’de 24 saat süreyle 200 devir/dk hızla karıştırılmıştır. Bu şekilde modifiye edilen biyoküteller süzöldükten sonra ortamda kalan bromür iyonları uzaklaştırılana kadar deiyonize su ile yıkanmıştır. Bu işlemin kontrol testi AgNO<sub>3</sub> ile gerçekleştirilmiştir. 80°C’de kurutulan modifiye biyokütle öğütöldükten sonra elenerek 212 µm tanecik boyutunda biyosorbent olarak hazırlanmıştır.

#### 5.2. Reaktifler ve Çözeltiler

Çalışmada kullanılan RK2 boyarmaddesi Sigma-Aldrich ve katyonik yüzey aktif madde CTAB Merck ticari ürünleridir. Boyarmaddenin kimyasal yapısı Şekil 5.1’de gösterilmektedir. RK2’nin 1 g L<sup>-1</sup>’lik saf stok çözeltisi hazırlandıktan sonra diğer derişimlerin hazırlanmasında bu stok çözelti kullanılmıştır. Deneilerde taze hazırlanmış çözeltiler kullanılmıştır. Çözeltilerin pH değeri 0,1 M HCl veya 0,1 M NaOH çözeltileri kullanılarak istenen değerlere ayarlanmıştır.



**Şekil 5.1.** Sentetik RK2 boyarmaddesinin kimyasal yapısı

### 5.3. Kesikli ve Sürekli Sistem Biyosorpsiyon Çalışmaları

Kesikli sistem biyosorpsiyon deneyleri 200 devir/dk karıştırma hızına ayarlanmış çoklu manyetik karıştırıcılar üzerinde 100 mL'lik beherler içerisinde 25 mL boyarmadde çözeltileri ile gerçekleştirilmiştir.

Başlangıç pH değerinin biyosorpsiyon verimi üzerine etkisini belirlemek için 2,0–8,0 aralığında değişen pH değerlerinde çalışılmıştır. 0,025 g biyosorbent örneği 100 mg L<sup>-1</sup> derişimdeki boyarmadde çözeltileri ile oda sıcaklığında muamele edilmiştir. Biyosorpsiyona biyosorbent derişimi etkisi ise en uygun başlangıç pH değeri kullanılarak 0,4–2,4 g L<sup>-1</sup> biyosorbent derişimi aralığında incelenmiştir. Farklı sıcaklıklardaki (25, 35, 45°C) biyosorpsiyon denge süresi, karıştırma süresi 5–90 dk. arasında değiştirilerek incelenmiştir. 100–400 mg L<sup>-1</sup> derişim aralığında boyarmadde çözeltileri kullanılarak biyosorpsiyona başlangıç boyarmadde derişiminin etkisi yine belirtilen sıcaklık aralığında incelenmiştir. Biyosorbent, çözeltiden santrifüjleme (4500 devir/dk) sonrasında ayrılarak çözeltideki boyarmadde derişimleri, UV spektrofotometresi (Shimadzu UV–2550) ile RK2 boyarmaddesi için maksimum dalga boyu olan 538 nm dalga boyunda belirlenmiştir.

Sürekli sistem biyosorpsiyon çalışmaları, silindirik cam kolonlarda, oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Modifiye biyosorbent, kolonlara cam yünleri arasında

olacak şekilde yerleştirilmiş ve biyokütle miktarı, akış hızı, kolon çapı ve başlangıç boyarmadde derişimi optimizasyonu çalışmalarında başlangıç pH değeri 2,0 olan boyarmadde çözeltileri kullanılmıştır.

Sürekli sistem biyosorpsiyon koşullarının optimizasyon çalışmalarında kolon çapı 9–19 mm, biyosorbent miktarı 0,4–6,0 g L<sup>-1</sup>, akış hızı 0,5–8,0 mL dk<sup>-1</sup> ve başlangıç boyarmadde derişimi 50–400 mg L<sup>-1</sup> aralıklarında incelenmiştir. Bu kısımdaki çalışmalarda boyarmadde çözeltisi bir peristaltik pompa (Ismatec Ecoline) yardımıyla kolonlara pompalanmıştır. Hortum bağlantıları (Tygon tubing) kolon girişi altta olacak şekilde hazırlanmıştır. Sunulan tüm veriler, yapılan her çalışma için üç bağımsız deneyin istatistiksel olarak değerlendirilmesinden elde edilmiştir.

#### **5.4. Biyosorpsiyonun Kinetik Modellerle Değerlendirilmesi**

RK2 boyarmaddesinin kesikli sistemde farklı sıcaklıklardaki (25–45°C) biyosorpsiyonu Lagergren'in yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece kinetik ve tanecik içi difüzyon modelleri ile değerlendirilmiştir.

#### **5.5. Biyosorpsiyonun İzoterm Modellerle Değerlendirilmesi**

Kesikli ve sürekli sistemde gerçekleştirilen biyosorpsiyon çalışmalarında elde edilen verilerin Freundlich ve Langmuir izoterm modellerine uyumluluğu incelenmiştir.

#### **5.6. Sentetik Atıksu Hazırlanması**

Modifiye biyokütlenin atıksu koşullarında olası RK2 biyosorpsiyon performansının incelenmesi amacıyla Guo ve arkadaşları tarafından kullanılan sentetik atıksu derişimleri modifiye edilerek bazı modifikasyonlarla hazırlanmıştır (Guo et.al,

2008). Kolon sisteminde optimize edilen koşulların kullanıldığı (pH:2,0, kolon çapı:9 mm) deney 25°C’de gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan sentetik atıksuyun içeriğinde 100 mg L<sup>-1</sup> RK2 boyarmaddesi ile birlikte 400 mg L<sup>-1</sup> nişasta, 10 mg L<sup>-1</sup> KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 100 mg L<sup>-1</sup> NH<sub>4</sub>Cl, 15 mg L<sup>-1</sup> MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O, 0,5 mg L<sup>-1</sup> CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O, 0,5 mg L<sup>-1</sup> MnCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O, 0,5 mg L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O, 0,5 mg L<sup>-1</sup> CuCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O, 0,5 mg L<sup>-1</sup> ZnSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O, 0,5 mg L<sup>-1</sup> NiSO<sub>4</sub>.6H<sub>2</sub>O ve 0,5 mg L<sup>-1</sup> CoCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O bulunmaktadır.

### 5.7. FTIR Spektrumu ve Zeta Potansiyeli Ölçümleri

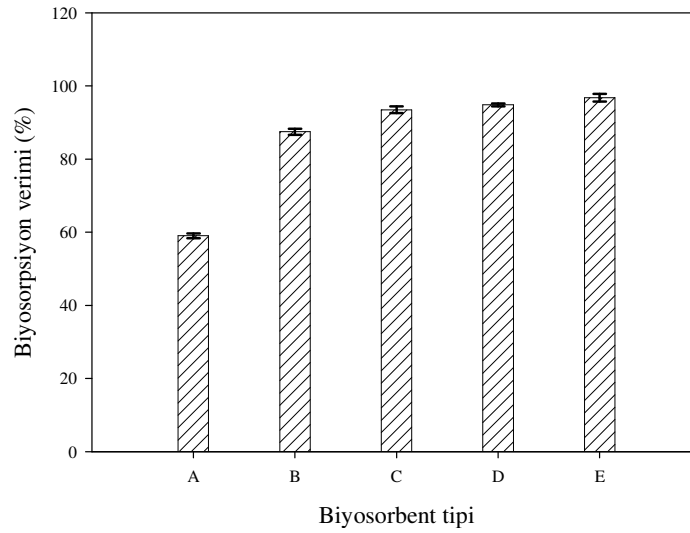
Doğal ve modifiye biyosorbentlerin FTIR spektrumu ölçümleri Perkin–Elmer Spectrum 100 spektrofotometresi kullanılarak 400–4000 cm<sup>-1</sup> bölgesinde kaydedilmiştir. Biyosorbentlerin değişik pH değerlerinde yüzey yüklerinin belirlenmesi amacıyla yapılan zeta potansiyeli ölçüm çalışmaları ise Malvern Zetasizer cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

## BÖLÜM 6

### DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

#### 6.1. Biyosorpsiyona Modifikasyonun Etkisi

Yüzey aktif madde derişiminin, biyosorbent materyalin biyosorpsiyon verimi üzerindeki etkisini incelemek amacıyla,  $1 \text{ g L}^{-1}$  biyosorbent, pH 2,0 değerine ayarlanan  $100 \text{ mg L}^{-1}$  derişime sahip 25 mL boyarmadde çözeltileri kullanılarak gerçekleştirilen çalışmadan elde edilen sonuçlar Şekil 6.1’de sunulmaktadır.



**Şekil 6.1.** Modifiye biyosorbent tipinin RK2 biyosorpsiyonu üzerine etkisi

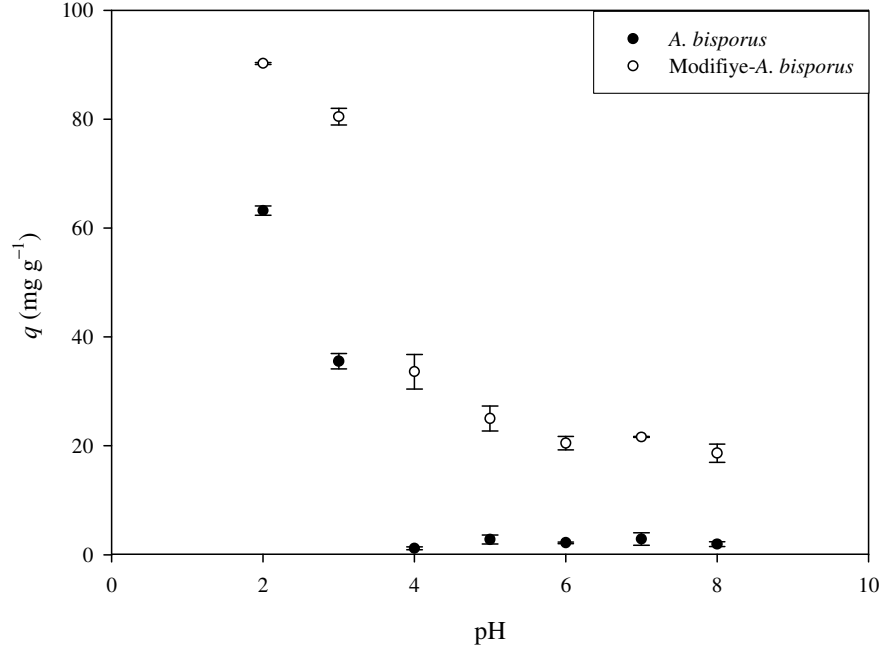
(A: Modifiye edilmemiş kuru biyokütle; B: % 0,25 CTAB ile modifiye edilmiş biyokütle; C: % 0,50 CTAB ile modifiye edilmiş biyokütle; D: % 1,0 CTAB ile modifiye edilmiş biyokütle; E: % 2,0 CTAB ile modifiye edilmiş biyokütle )



Şekil 6.1’de görüldüğü gibi *A. bisporus* fungal biyokütlesinin modifikasyon işlemi öncesinde biyosorpsiyon verimi %  $59,03 \pm 0,64$  iken, % 0,50’lik CTAB ile modifiye edilen aynı miktardaki biyokütlenin biyosorpsiyon verimi modifikasyonla önemli ölçüde artmış ( $p < 0,05$ ) ve % 0,50 CTAB modifikasyonu (biyokütle tipi C) ile %  $93,45 \pm 0,92$  değerine ulaşmıştır. Modifikasyonda kullanılan yüzey aktif madde derişiminin % 0,50 üzerindeki değerlere çıkarılması ise biyosorpsiyon verimi üzerinde önemli bir artışa neden olmamıştır ( $p > 0,05$ ). Bu nedenle % 0,50 CTAB ile modifiye edilen biyokütle tercih edilmiştir.

## 6.2. Biyosorpsiyona pH Etkisi

Çözelti pH değerinin biyomateryalin boyarmadde biyosorpsiyonunu etkileyen önemli faktörlerden biridir. Ortam pH değeri biyosorbentin yüzey yükünü etkilediği gibi aynı zamanda boyarmaddenin sulu çözeltideki kimyasını da önemli ölçüde etkilemektedir. Reaktif boyalar, azo tabanlı kromofor gruplara çeşitli reaktif grupların bağlanmasıyla elde edilen moleküllerdir. Sulu çözeltide anyonik karakter gösterirler (Aksu and Dönmez, 2003). Bu çalışmada modifiye ve modifiye edilmemiş biyokütlelerin biyosorpsiyon performansları başlangıç pH değeri pH 2,0–8,0 aralığında  $100 \text{ mg L}^{-1}$  derişimli 25 mL boyarmadde çözeltileri kullanılarak, 0,025 g miktarındaki biyosorbentler ile incelenmiştir ve sonuçlar Şekil 6.2’de gösterilmektedir.



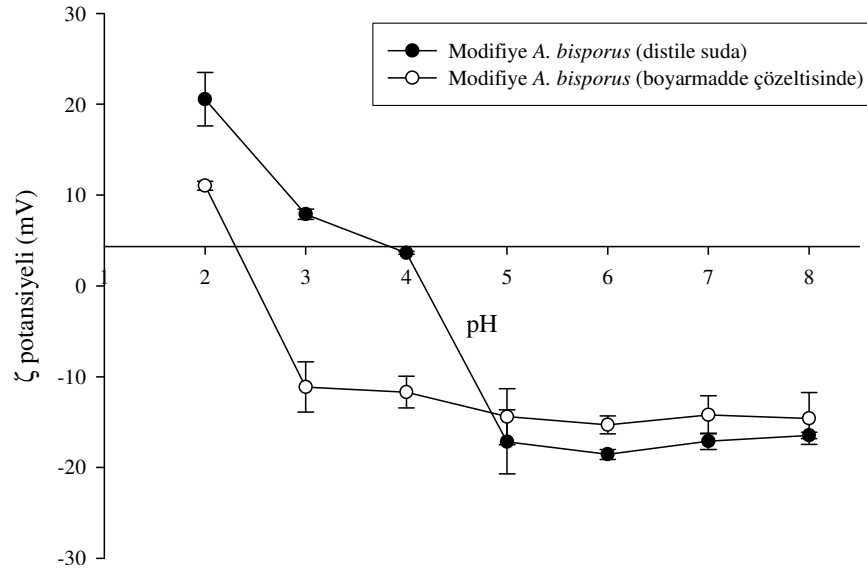
**Şekil 6.2.** Doğal ve modifiye biyokütle ile RK2 biyosorpsiyonu üzerine pH etkisi

Şekilde 6.2’de görüldüğü gibi başlangıç pH’sı her iki biyokütlenin de biyosorpsiyon kapasitesini önemli ölçüde etkilemektedir. pH 2,0 değerinde modifiye edilmemiş ve modifiye biyokütlelerin biyosorpsiyon kapasiteleri sırasıyla  $63,19 \pm 0,83$  ve  $90,22 \pm 0,19$  mg g<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur. Her iki biyokütlenin biyosorpsiyon kapasitesi de artan pH ile azalma göstermektedir. Özellikle modifiye edilmemiş biyokütlenin pH 4,0–8,0 aralığındaki biyosorpsiyon kapasite değerleri oldukça düşüktür ( $p > 0,05$ ).

Düşük pH değerlerinde her iki biyokütle ile de daha yüksek biyosorpsiyon verimleri gözlenmiştir. Bu durum, biyokütlelerin yüzeyindeki protonlanmış bağlanma bölgelerinin anyonik karakterli boya ile etkileşimi ile açıklanabilir. Bazı pH değerlerinde biyosorbent yüzeylerinde negatif yük yoğunluğu artması negatif yüklü boyarmadde moleküllerinin elektrostatik olarak itilmesine neden olmaktadır. Çalışılan tüm pH değerlerindeki biyosorpsiyon kapasiteleri karşılaştırıldığında modifiye

biyokütlenin, modifiye edilmemiş biyokütleyle oranla oldukça yüksek kapasitelere sahip olduğu görülmektedir. Bu durum biyokütle yüzeyinin katyonik yüzey aktif madde ile modifikasyonu sonucu gerçekleşmiştir.

Modifiye edilmemiş, kurutulmuş *A. bisporus* biyokütlesinin izoelektrik noktası pH 2,5 civarında gözlenmektedir (Akar et.al., 2009b). Şekil 6.3’de modifiye biyokütlelerin suda ve boyarmadde çözeltisinde farklı pH değerlerinde zeta potansiyellerinin değişimi görülmektedir.



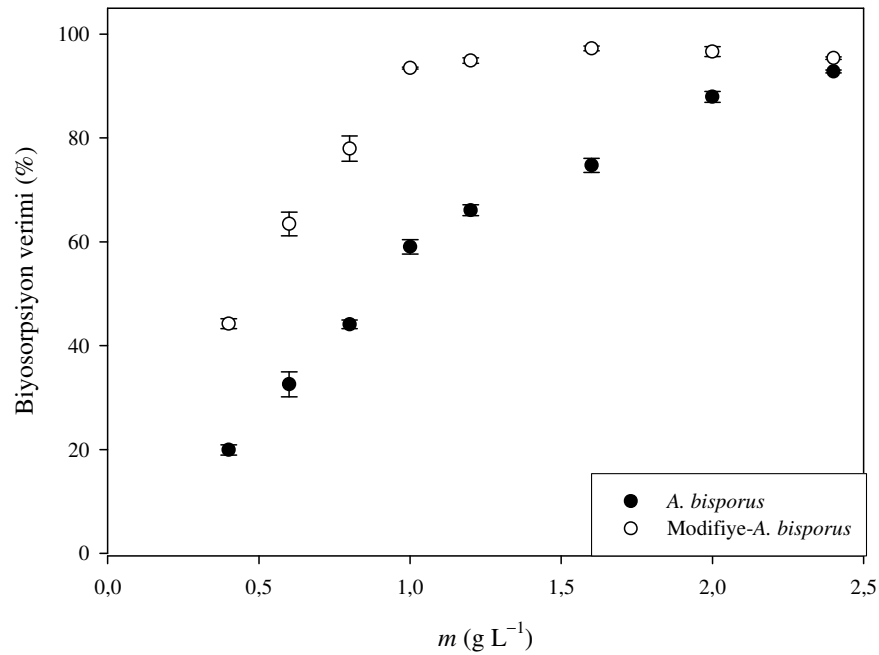
**Şekil 6.3.** Modifiye biyokütlenin farklı pH değerlerindeki zeta potansiyelleri

Şekil 6.3’deki yüzey yükü ölçüm sonuçları, yüzeyi modifiye edilmiş biyokütlenin izoelektrik noktasının pH 4,0 civarında olduğunu göstermektedir. En yüksek zeta potansiyeli değerleri de pH 2,0 gözlenmektedir. Bu pH değeri biyosorpsiyon için optimum pH değerine karşılık gelmektedir. Ayrıca yine Şekil 6.3 incelendiğinde boyarmadde içeren ortamda modifiye biyokütlenin zeta potansiyeli

değerleri değişiklik göstermektedir. Bu durum RK2 boyarmaddesinin biyokütle yüzeyine biyosorpsiyonunu doğrulamaktadır.

### 6.3. Biyosorpsiyona Biyokütle Miktarının Etkisi

Modifiye ve modifiye edilmemiş biyokütelerin RK2 biyosorpsiyon potansiyellerinin biyokütle miktarı ile değişimleri Şekil 6.4'te gösterilmektedir.



**Şekil 6.4.** Doğal ve modifiye biyokütle ile RK2 biyosorpsiyonu üzerine biyokütle miktarının etkisi

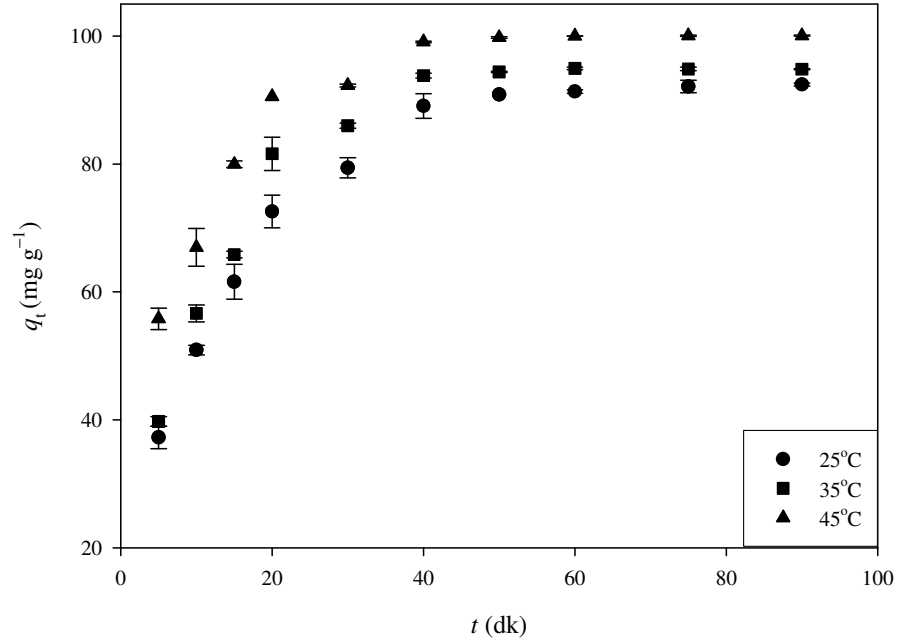
Şekil 6.4'te görüldüğü gibi modifiye biyokütlenin biyosorpsiyon verimi, artan biyokütle miktarı ile artış göstermiş ve belirli bir seviyeden sonra biyosorpsiyon veriminde önemli bir değişiklik ( $p>0,05$ ) gözlenmemiştir. Artan biyokütle miktarı ile

biyosorpsiyon veriminin artışı boyarmadde moleküllerinin bağlanabileceği daha geniş bir yüzey alanı ve buna bağlı olarak daha fazla bağlanma bölgesinin sağlanmış olması ile açıklanabilmektedir. Modifiye biyokütle derişiminin  $1,0 \text{ g L}^{-1}$  değerinin üzerindeki değerlere arttırılmasının ise biyosorpsiyon veriminde önemli bir artışa neden olmadığı görülmüştür. Bu durum biyosorbent yüzeyindeki bağlanma bölgelerinin boyarmadde molekülleriyle doyunluğa ulaşması ile açıklanabilir.

$1 \text{ g L}^{-1}$  biyosorbent miktarı ile modifiye fungal biyokütlenin biyosorpsiyon verimi  $\% 93,45 \pm 0,17$  değerine kadar ulaşırken, aynı miktardaki modifiye edilmemiş biyosorbentin biyosorpsiyon verimi  $\% 59,03 \pm 1,38$  değerinde kalmıştır. Bu yüzden daha sonraki biyosorpsiyon çalışmalarında  $1 \text{ g L}^{-1}$  modifiye biyokütle derişimi kullanılmıştır. Çalışmamızda çok daha az miktarda modifiye biyokütle kullanılarak çok daha yüksek biyosorpsiyon verimine ulaşılabilmesi, modifikasyon işlemi sonrasında biyokütle yüzeyindeki pozitif yük yoğunluğunun artmasıyla açıklanabilir. Bu gözlem de zeta potansiyeli ölçümleri ile doğrulanmıştır.

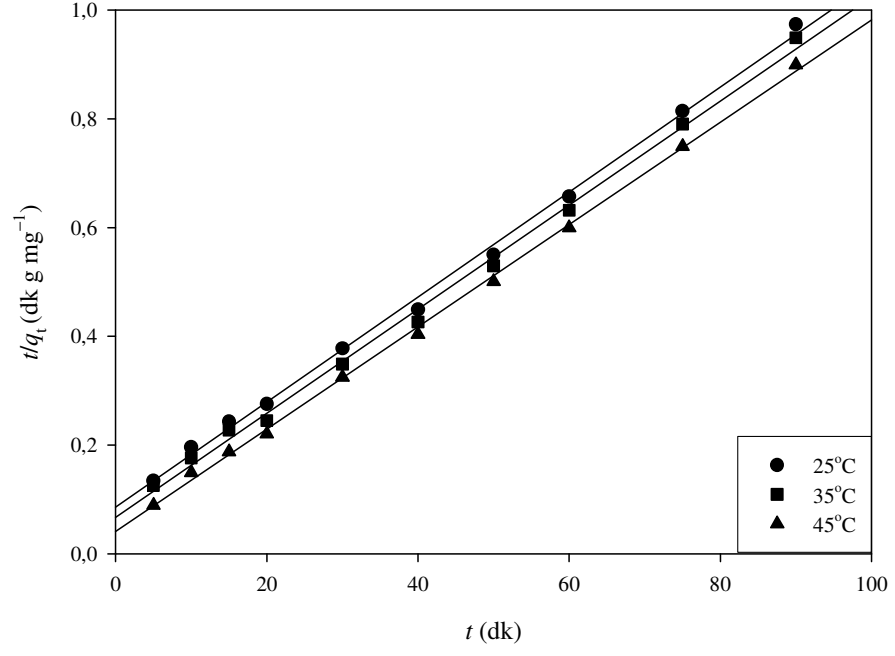
#### **6.4. Biyosorpsiyon Kinetiği**

Şekil 6.5'te RK2 boyarmaddesinin, modifiye biyokütle üzerine değişik sıcaklıklardaki ( $25, 35, 45^\circ\text{C}$ ) biyosorpsiyonunun zamanla değişimi görülmektedir.

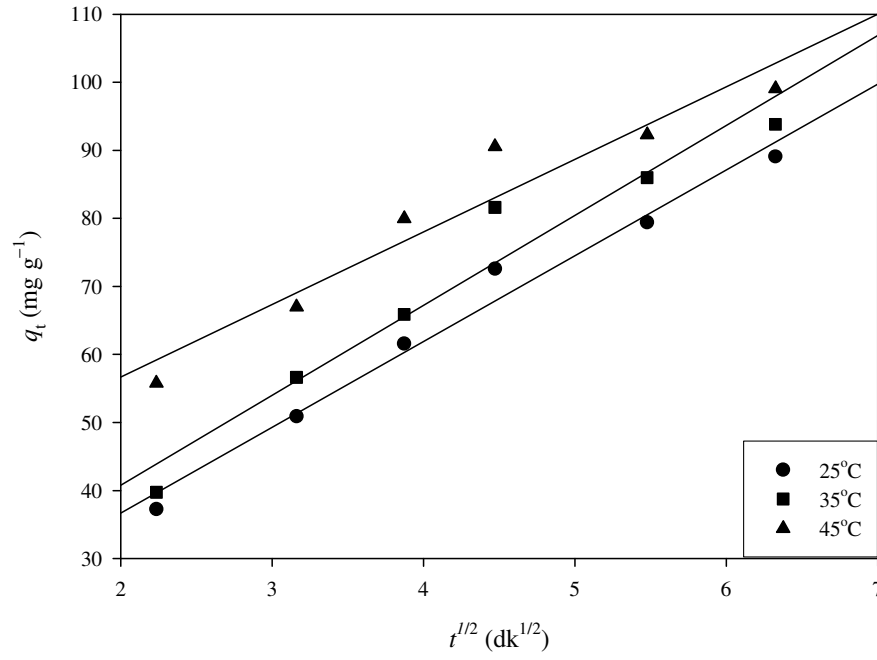


**Şekil 6.5.** Modifiye biyokütle ile farklı sıcaklıklardaki RK2 biyosorpsiyonunun süreyle değişimi

Şekil 6.5'te görüldüğü üzere her üç sıcaklıkta da modifiye biyokütlenin biyosorpsiyon kapasitesi zamanla doğrusal olarak artmış ve biyosorpsiyon 40 dk da dengeye ulaşmıştır. Bu süreden sonra biyosorpsiyon kapasitesinde önemli bir değişiklik olmamıştır ( $p > 0,05$ ). Artan sıcaklık ile biyosorpsiyon kapasitesinde meydana gelen artış biyosorpsiyonun endotermik olarak gerçekleştiğini göstermektedir. Biyosorpsiyon sürecinin kontrol mekanizmasını ve dinamiğini araştırmak için elde edilen veriler Lagergren'in yalancı birinci derece kinetik modeli (şekil verilmemiştir), yalancı ikinci derece kinetik modeli (Şekil 6.6) ve tanecik içi difüzyon modeli (Şekil 6.7) ile değerlendirilmiştir.



**Şekil 6.6.** Modifiye biyokütle ile farklı sıcaklıklarda RK2 biyosorpsiyonu için yalancı ikinci derece kinetik grafiği



**Şekil 6.7.** Modifiye biyokütle ile farklı sıcaklıklarda RK2 biyosorpsiyonu için tanecik içi difüzyon kinetiği grafiği

Lagergren'in yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece kinetik ve tanecik içi difüzyon modellerine ait parametreler ve bu modellere ait  $r^2$  değerleri Çizelge 6.4'te sunulmaktadır.



**Çizelge 6.4.** Modifiye biyosorbent ile RK2' nin kesikli sistemde biyosorpsiyonuna ait kinetik parametreler

<i>T</i> (°C)	Yalancı birinci derece kinetik modeli			Yalancı ikinci derece kinetik modeli			Tanecik içi difüzyon modeli		
	$k_1$ (dk <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	$r_1^2$	$k_2$ (g mg <sup>-1</sup> dk <sup>-1</sup> )	$q_2$ (mg g <sup>-1</sup> )	$r_2^2$	$k_p$ (mg g <sup>-1</sup> dk <sup>-1/2</sup> )	$C$ (mg g <sup>-1</sup> )	$r_p^2$
25	$5,36 \times 10^{-2}$	41,14	0,788	$1,09 \times 10^{-3}$	103,51	0,998	12,61	11,44	0,980
35	$5,28 \times 10^{-2}$	37,88	0,783	$1,36 \times 10^{-3}$	104,52	0,997	13,22	14,32	0,951
45	$4,87 \times 10^{-2}$	28,55	0,777	$2,16 \times 10^{-3}$	106,29	0,999	10,67	35,37	0,928

Çizelge 6.4'te sunulan  $r^2$  değerleri incelendiğinde modifiye biyosorbent ile RK2 biyosorpsiyonunun çalışılan tüm sıcaklıklar için daha çok yalancı ikinci derece kinetik modeline uygunluk gösterdiği görülmektedir. Bu modele ait hız sabiti değerlerinin, sıcaklığın 25°C'den 45°C'ye arttırılmasıyla birlikte  $1,09 \times 10^{-3}$ 'ten  $2,16 \times 10^{-3}$  g mg<sup>-1</sup> dk<sup>-1</sup> değerine artması biyosorpsiyonun hız kontrollü olduğunu göstermektedir. Ayrıca tanecik içi difüzyon modeli için elde edilen  $r^2$  değerleri çok yüksek değerlerde olmamasına rağmen, çalışmamızdaki 40 dk'ya kadar olan sürecin bu modele uyum sağladığı söylenebilir.

### **6.5. Sürekli Sistemde Biyosorpsiyon**

Sürekli sistemdeki biyosorpsiyon çalışmaları yöntemin endüstriyel ölçekte uygulanabilirliği adına fikir vermesi açısından önem taşımaktadır. Farklı kolon konfigürasyonları içinde dolgulu yatak kolonları biyosorpsiyonda etkili, ekonomik ve kullanımı pratik sistemlerdir. Bu tür sistemler biyosorbent maddenin biyosorpsiyon kapasitesini daha verimli hale getirmektedir. Ayrıca dolgulu yatak kolonların kullanımı kolaydır ve bu tip kolonlarla biyosorpsiyonda yüksek verimlere de ulaşabilmektedir (Aksu et.al., 2007). Bu yüzden yaptığımız çalışmada modifiye biyokütlenin biyosorpsiyon özellikleri dolgulu yatak kolonlar kullanılarak sürekli sistemde de incelenmiştir. Sürekli akış sistemi çalışmalarından alınan sonuçlar Çizelge 6.5'te sunulmaktadır.

**Çizelge 6.5.** Sürekli sistemde modifiye biyokütlenin biyosorpsiyon verimi üzerine biyokütle miktarı, akış hızı ve kolon çapının etkisi

Biyokütle miktarı ( $\text{g L}^{-1}$ )	0,4	0,6	1,0	1,2	1,6	2,0	3,2	4,0	6,0
Biyosorpsiyon verimi (%)	17,39±3,57	28,90±1,43	37,42±1,22	42,32±3,64	61,28±2,28	70,00±2,97	94,71±0,21	94,04±0,29	95,64±0,04
Akış hızı ( $\text{mL dk}^{-1}$ )	0,5	1,0	2,0	4,0	6,0	8,0			
Biyosorpsiyon verimi (%)	95,97±0,15	94,74±0,65	93,89±0,53	85,01±0,06	81,13±0,65	71,68±1,73			
Kolon çapı (mm)	9	11	13	19					
Biyosorpsiyon verimi (%)	93,89±0,53	87,72±2,63	70,85±1,64	38,19±0,78					

Farklı yatak yükseklikleri sağlayabilmek amacıyla  $0,4 \text{ g L}^{-1}$  ile  $6,0 \text{ g L}^{-1}$  arasında değişen miktarlarda modifiye biyokütle kullanılmıştır. Çizelge 6.5'teki sonuçlara göre biyosorbent miktarının  $0,4 \text{ g L}^{-1}$ 'den  $3,2 \text{ g L}^{-1}$  değerine çıkartılması sürekli sistem biyosorpsiyon performansını önemli ölçüde arttırmaktadır ( $p < 0,05$ ). Bu sonuç kesikli sistem biyosorpsiyon sonuçlarıyla benzerlik göstermektedir. Sürekli sistemde maksimum biyosorpsiyon verimi  $3,2 \text{ g L}^{-1}$  biyokütle miktarı ile elde edilmiştir. Bu noktadan sonra biyosorbent miktarının artırılması, bağlanma bölgelerinin boyaya doygunluğu nedeniyle biyosorpsiyon verimini kaydedeğer biçimde arttırmamıştır ( $p > 0,05$ ). Bu yüzden sürekli sistem için en uygun biyosorbent miktarı  $3,2 \text{ g L}^{-1}$  olarak belirlenmiştir.

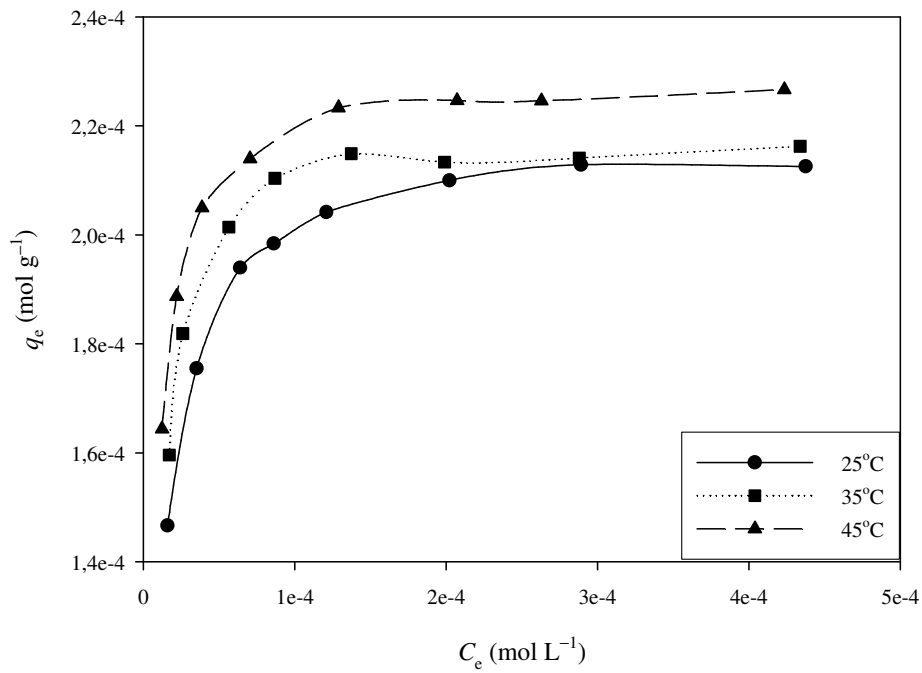
Modifiye biyokütlenin sürekli sistem biyosorpsiyon performansı değişik akış hızlarında ( $0,5, 1,0, 2,0, 4,0, 6,0$  ve  $8,0 \text{ mL dk}^{-1}$ ) incelenmiş ve sonuçlar Çizelge 6.5'te verilmiştir. Akış hızı verileri incelendiğinde  $0,5, 1$  ve  $2 \text{ mL dk}^{-1}$  gibi düşük akış hızlarında birbirine yakın ve daha yüksek biyosorpsiyon verimleri gözlenmektedir ( $p > 0,05$ ). Akış hızı  $2 \text{ mL dk}^{-1}$ 'in üzerine çıkartıldığında kolon içerisinde biyosorbent ile boyarmadde yeterince temas halinde bulunamadığından ve biyosorbentin gözeneklerinde çözünen maddenin difüzyonu sınırlandığından biyosorpsiyon performansı azalmaktadır (Padmesh et.al., 2006). Bu yüzden bundan sonraki sürekli sistem biyosorpsiyon çalışmaları  $2 \text{ mL dk}^{-1}$  akış hızında gerçekleştirilmiştir.

Modifiye biyokütlenin biyosorpsiyon performansına kolon boyutunun etkisi, çapı  $9 \text{ mm}$ 'den  $19 \text{ mm}$ 'ye değişen kolonlar kullanılarak incelenmiştir. Çalışmanın bu kısmında boyarmadde başlangıç derişimi  $100 \text{ mg L}^{-1}$  değerinde sabit tutulmuştur. Çizelge 6.5'te görüldüğü gibi kolon çapı  $19 \text{ mm}$ 'den  $9 \text{ mm}$ 'ye düşürüldüğünde modifiye biyokütlenin biyosorpsiyon kapasitesi  $\% 38,19 \pm 0,78$  ( $11,54 \text{ mg g}^{-1}$ )'den  $\% 93,89 \pm 0,53$  ( $28,38 \text{ mg g}^{-1}$ )'a yükselmiştir. Kolondaki biyokütle miktarı sabit tutulduğunda, kolon çapının artırılması yatak yüksekliğinin azalmasına neden

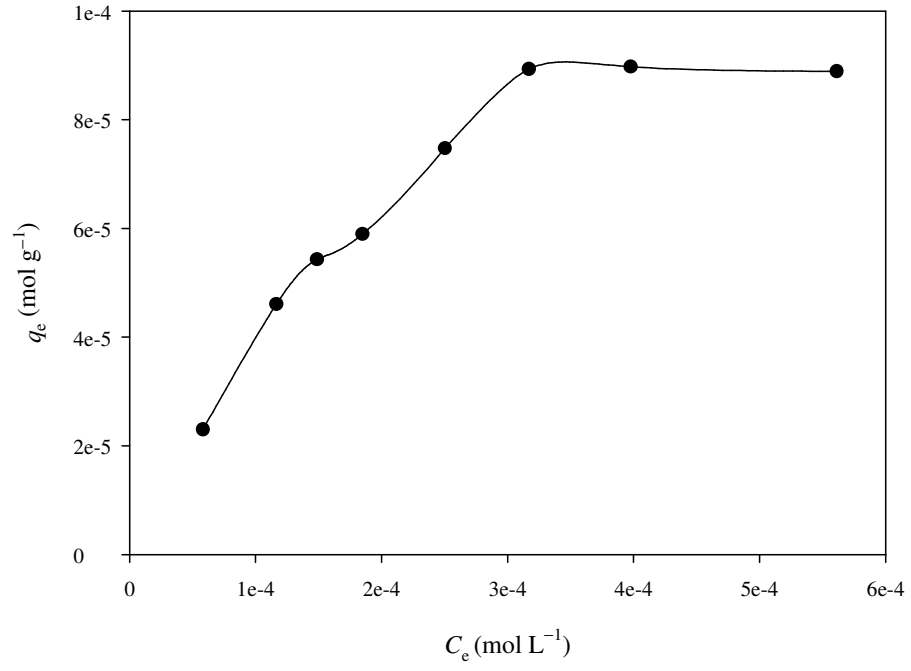
olmaktadır. Bu yüzden sürekli sistemde en yüksek biyosorpsiyon kapasitesi, en yüksek yatak yüksekliği (en düşük kolon çapı) ile elde edilmiştir.

### 6.6. Biyosorpsiyon İzotermeleri

Çalışmamızda kesikli sistem ve sürekli sistem biyosorpsiyon çalışmaları için genel biyosorpsiyon izotermeleri sırasıyla Şekil 6.8 ve Şekil 6.9'da sunulmaktadır.



Şekil 6.8. Modifiye biyokütlenin kesikli sistemde RK2 biyosorpsiyonu izoterm grafiği



**Şekil 6.9.** Modifiye biyokütlenin sürekli sistemde RK2 biyosorpsiyonu izoterm grafiği

Her iki sisteme ait izoterm parametreleri ise Çizelge 6.6'da verilmektedir.

**Çizelge 6.6.** Modifiye biyokütle ile kesikli ve sürekli sistemde RK2 biyosorpsiyonu için izoterm parametreleri

Çalışma tipi	Langmuir sabitleri				Freundlich sabitleri		
	$q_{mak}$ (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> )	$r_F^2$
Kesikli sistem (25°C)	2,17×10 <sup>-4</sup>	1,29×10 <sup>5</sup>	0,997	1,17×10 <sup>-2</sup>	9,33	5,18×10 <sup>-4</sup>	0,856
Kesikli sistem (35°C)	2,22×10 <sup>-4</sup>	1,57×10 <sup>5</sup>	0,983	9,71×10 <sup>-3</sup>	11,84	4,38×10 <sup>-4</sup>	0,788
Kesikli sistem (45°C)	2,30×10 <sup>-4</sup>	2,05×10 <sup>5</sup>	0,999	7,44×10 <sup>-3</sup>	12,05	4,53×10 <sup>-4</sup>	0,842
Sürekli sistem	1,94×10 <sup>-4</sup>	2,40×10 <sup>3</sup>	0,984	3,90×10 <sup>-1</sup>	1,63	1,10×10 <sup>-2</sup>	0,915

Çizelge 6.6’da verilen izotermelere ait  $r^2$  değerleri karşılaştırıldığında, modifiye *A. bisporus* ile hem kesikli sistemde hem de sürekli sistemdeki RK2 biyosorpsiyonunun Langmuir izoterm modeline uyduğu görülmektedir. Bu bulgu modifiye biyosorbent yüzeyinde biyosorpsiyonun tek tabakalı gerçekleştiğini vurgulamaktadır. Kesikli ve sürekli sistemde Langmuir izotermi için hesaplanan  $R_L$  değerlerinin  $7,44 \times 10^{-3}$  ile  $3,90 \times 10^{-1}$  aralığında oluşu, modifiye biyokütle ile RK2 biyosorpsiyonunun tüm sıcaklıklarda kendiliğinden olduğunu göstermektedir ( $0 < R_L < 1$ ). Kesikli sistemde 25, 35 ve 45°C sıcaklıklarda modifiye biyokütlenin biyosorpsiyon kapasiteleri sırasıyla  $2,17 \times 10^{-4}$  mol g<sup>-1</sup> (133,53 mg g<sup>-1</sup>),  $2,22 \times 10^{-4}$  mol g<sup>-1</sup> (136,60 mg g<sup>-1</sup>) ve  $2,30 \times 10^{-4}$  mol g<sup>-1</sup> (141,53 mg g<sup>-1</sup>)’dır. Aynı biyokütlenin 25°C’de sürekli sistem biyosorpsiyon kapasitesi ise  $1,94 \times 10^{-4}$  mol g<sup>-1</sup> olarak hesaplanmıştır. Farklı sıcaklıklardaki  $q_{mak}$  değerleri karşılaştırıldığında, artan sıcaklık ile biyosorpsiyonun artışı, sürecin endotermik olarak gerçekleştiğini göstermektedir.

Modifiye biyokütle ile kesikli sistemde, 45°C’de elde edilen en yüksek biyosorpsiyon kapasitesi değeri ise literatürdeki çeşitli sorbent maddelerin reaktif

boyarmadde giderimine ait kapasite değerleriyle karşılaştırılabilir düzeydedir (Çizelge 6.7)

**Çizelge 6.7.** Literatürde bulunan bazı reaktif boyarmaddeler için sorpsiyon çalışmaları

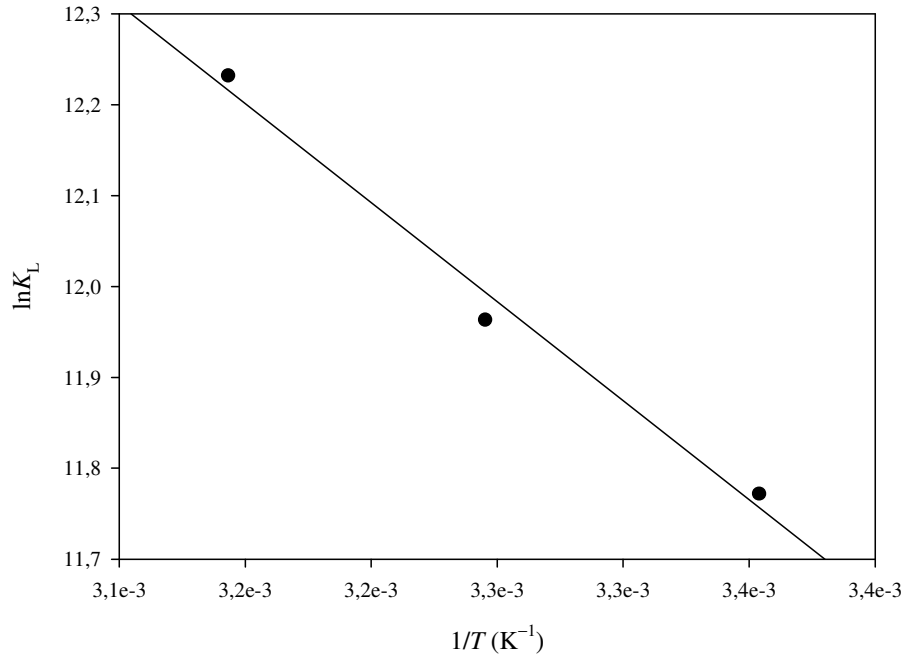
Sorbent	Boyarmadde	Sorpsiyon kapasitesi (mg g <sup>-1</sup> )	Kaynak
Zeolit (yüzey aktif madde ile modifiye edilmiş)	Reaktif Siyahı 5	15,90	Karadağ et.al. (2007)
Karbon nanotüpler	Reaktif Kırmızıısı 2	44,64	Wu (2007)
<i>Phaseolus vulgaris</i> L. (zirai atık)	Reaktif Kırmızıısı 198	91,533	Tunali Akar et.al. (2009c)
<i>Phanerochaete chrysosporium</i> (immobilize edilmiş)	Reaktif Mavisi 19	98,80±2,46	Iqbal and Saeed (2007)
<i>Corynebacterium glutamicum</i> (asit ile muamele edilmiş)	Reaktif Kırmızıısı 4	104,60±8,70	Won et.al. (2005)
<i>A. bisporus/ Thuja orientalis</i>	Reaktif Kırmızıısı 45	108,90	Akar et.al. (2008)
Kitin (modifiye edilmiş)	Reaktif Kırmızıısı 141	124	Dolphen et.al. (2007)
Kitin	Reaktif Kırmızıısı 11	170	Filipkowska et.al. (2006)
<i>Corynebacterium glutamicum</i> (asit ile muamele edilmiş)	Reaktif Turuncusu 16	186,60±7,10	Won et.al. (2004)
<i>Rhizopus nigricans</i>	Reaktif Yeşili 19	204	Kumari and Abraham (2007)
şeker pancarı posası	Reaktif Mavisi 21	256,4	Aksu and Isoglu (2006)
Aktif çamur	Reaktif Sarısı 2	333	Aksu (2001)



### 6.7. Biyosorpsiyon Termodinamiği

Çalışmamızda modifiye biyosorbent ile boyarmadde biyosorpsiyonuna ait termodinamikler Gibbs serbest enerjisi değişimi ( $\Delta G^\circ$ ), entalpi değişimi ( $\Delta H^\circ$ ) ve entropi değişimi ( $\Delta S^\circ$ ) analiz edilerek değerlendirilmiştir. Denge sabiti olarak  $K_L$  kullanılmıştır.

ln  $K_L$ ' ye karşı  $1/T$  değerlerinin grafiğe geçirilmesi ile Şekil 6.10'dan elde edilen doğrunun eğimi ve kesim noktasından yararlanılarak elde edilen termodinamik veriler ( $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  ve  $\Delta G^\circ$ ) Çizelge 6.8'de verilmektedir.



**Şekil 6.10.** Modifiye biyokütlenin kesikli sistemde RK2 biyosorpsiyonunda ln  $K_L$ 'ye karşı  $1/T$  grafiği

**Çizelge 6.8.** Modifiye biyokütle ile kesikli sistemde RK2 biyosorpsiyonu için termodinamik parametreler

$t$ (°C)	$\Delta G^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (kJ K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )
25	-29,000	18,109	0,158
35	-30,579		
45	-32,159		

Çizelge 6.8’de entalpi değişim değerinin (18,109 kJ mol<sup>-1</sup>) pozitif olması, biyosorpsiyonun endotermik doğaya sahip olduğunu kanıttır. Buna göre artan sıcaklıkla birlikte daha yüksek afiniteye ulaşıldığı ve modifiye biyokütlenin daha iyi boyarmadde bağlama potansiyeline sahip olduğu söylenebilir. Bu bulgu farklı sıcaklıklarda Langmuir izoterm modelinden elde edilen  $q_{mak}$  değerleri ile de doğrulanmaktadır. Gibbs serbest enerjisinin negatif değerleri ise biyosorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini ve biyosorbentin RK2 boyarmaddesine olan afinitesini doğrulamaktadır.

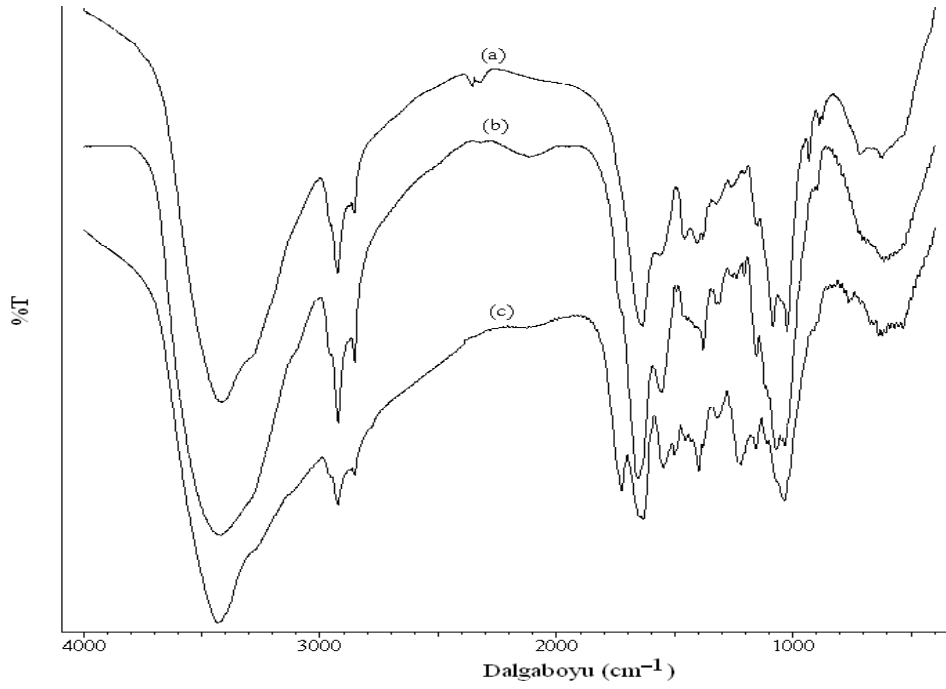
### 6.8. Sentetik Atıksu Uygulamaları

Modifiye fungal biyokütlenin sentetik atıksudaki RK2 biyosorpsiyon verimi % 87,47 olarak bulunmuştur. Çözeltide bulunan yabancı iyonların RK2 boyarmaddesinin biyosorpsiyonu üzerine önemli bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Bu gözlem modifiye biyokütlenin pH 2,0’de boyarmadde–metal karışımında boyarmaddeye duyarlı olmasından kaynaklanabilir. Boyarmadde biyosorpsiyon veriminde görülen yaklaşık % 6,42’lik gibi küçük bir düşüş, sentetik atıksuyun içeriğinde bulunan SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup> ve NO<sub>3</sub><sup>-</sup> gibi anyonik bileşenlerin biyokütlenin aktif bölgelerine bağlanarak, boya moleküllerinin bağlanabileceği bölgeleri azaltmaları ile açıklanabilir. Bu

bilgilerin ışığında modifiye biyokütlenin atıksularda bulunan RK2 gideriminde etkili olabileceği söylenebilir.

### 6.9. FTIR Analizi

Kurutulmuş biyosorbent, modifiye biyosorbent ve boyarmadde yüklenmiş modifiye biyosorbentlerin FTIR spektrumları Şekil 6.11’de gösterilmektedir.



**Şekil 6.11.** Kurutulmuş biyosorbent (a), modifiye biyosorbent (b) ve boyarmadde yüklenmiş modifiye biyosorbent (c) FTIR spektrumları

Doğal haldeki *A. bisporus* fungal biyokütlesinin 3427, 2925, 2855, 1636, 1560, 1456, 1378 ve 1260-1025  $\text{cm}^{-1}$ ’de belirgin pikler verdiği görülmüştür (Akar et.al., 2009b). Doğal, modifiye ve boya yüklenmiş modifiye biyokütlelerin FTIR

spektrumları  $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$  bölgesinde kaydedilmiş ve spektrumlar Şekil 6.11’de sunulmuştur. Spektrumlar incelendiğinde modifiye biyokütlenin  $2925$  ve  $2853\text{ cm}^{-1}$  civarında verdiği piklerin şiddetinin doğal biyokütlerde gözlenen ilgili piklere oranla daha kuvvetli olduğu görülmektedir. Yine modifiye biyokütleye ait  $1378\text{ cm}^{-1}$ ’deki pikin şiddetinde artış gözlenmiştir. Bu gözlemler CTAB ile gerçekleştirilen modifikasyonun, biyokütlenin yapısındaki  $-\text{CH}_2$ ,  $-\text{CH}_3$  ve  $-\text{CH}$  gruplarının artışına neden olduğunu doğrulamaktadır. Hu ve ark. (2003) MX5B (RK2) boyarmaddesinin FTIR spektrumunda  $1500\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{N}=\text{N}-$  grupları),  $1400\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ ’de (benzen halkası) ve  $1734\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$  grupları) absorpsiyon pikleri gözlemlemiştir. Çalışmamızda RK2 boyarmaddesi yüklenmiş modifiye biyokütlenin FTIR spektrumunda  $1723$ ,  $1499$  ve  $1398\text{ cm}^{-1}$ ’de yeni pikler kaydedilmiştir. Ayrıca boyarmadde biyosorpsiyonundan sonra modifiye biyokütleye ait spektrumda  $1218\text{ cm}^{-1}$ ’de görülen pikin sülfonat grubundan kaynaklandığı düşünülmektedir (Pacchade, 2009). Bu gözlemler modifiye biyokütlenin RK2 boyarmaddesi ile yüklendiğinin birer kanıtıdır. Modifiye biyokütlenin FTIR spektrumunda  $1554\text{ cm}^{-1}$  civarında görülen absorpsiyon pikinin amid-II grubuna ait olduğu söylenebilir. Bu pik biyosorpsiyondan sonra  $1548\text{ cm}^{-1}$ ’e doğru hafif bir kayma göstermiştir. Ayrıca modifiye biyokütlerde gözlenen ve  $-\text{P}=\text{O}$  grubuna ait olduğu düşünülen  $1071\text{ cm}^{-1}$ ’deki pikin biyosorpsiyondan sonra kaybolduğu belirlenmiştir. Bu bulgular biyokütle yüzeyinde bulunan aktif grupların biyosorpsiyona olası etkisini düşündürmektedir.

## BÖLÜM 7

### SONUÇ

Bu çalışmada, biyosorpsiyon için uygun özelliklere sahip olan *A. bisporus* fungal biyokütlesinin, CTAB yüzey aktif maddesi ile modifiye edilmesi sonunda oluşturulan biyosorbent materyali, tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan reaktif boyarmadde grubundan RK2 boyarmaddesinin biyosorpsiyonu için kullanılmıştır. Elde edilen modifiye biyosorbentın boyarmadde giderimine yönelik etkili bir biyosorbent olduğu kanısına varılmıştır. Hazırlanan biyosorbent ile oldukça yüksek bir biyosorpsiyon verimine (%93,45±0,92) ulaşılmış ve daha da önemlisi bu verim, modifiye edilmemiş biyosorbente oranla çok daha az miktarda biyosorbent kullanımı ile sağlanmıştır. Kullanılan biyosorbentın miktarındaki önemli ölçüde azalma sürecin ekonomisi açısından son derece önemlidir. Yine hazırlanan biyosorbentın hem kesikli hem de sürekli sistem biyosorpsiyon koşullarında kullanıma uygun olması bir diğer önemli avantajdır. Ayrıca sentetik atıksu çalışmasında, ortamda bulunabilecek yabancı iyonların modifiye biyosorbentın biyosorpsiyon veriminde önemli bir azalma yaratmadığı da gösterilmiştir. Yine bu gözlem de biyosorbentın önemli bir özelliğini vurgulamaktadır, çünkü biyosorbentlerin biyosorpsiyon veriminde, ortamdaki yabancı iyonların etkisiyle azalmalar görülebilmekte ve bu durum bir dezavantaj olarak kabul edilmektedir.

Sonuç olarak, yüzey aktif madde modifikasyonu ile bazı yeni özellikler kazandırılan fungal biyosorbentın biyosorpsiyon performansı, bu biyosorbentın sulu çözeltilerden reaktif boyarmadde giderimi için önemli bir alternatif olabileceğini ve reaktif boyarmadde giderimine yönelik hazırlanması planlanan başka tipteki biyosorbentlerin modifikasyonu için de bir referans olabileceğini düşündürmektedir.

## KAYNAKLAR DİZİNİ

- Abu Al–Rub, F.A., El–Naas, M.H., Benyahia, F. and Ashour, I., 2004, Biosorption of nickel on blank alginate beads, free and immobilized algal cells, *Process Biochemistry*, 39, 1767–1773.
- Acemioğlu, B., 2004, Adsorption of Congo red from aqueous solution onto calcium–rich fly ash, *Journal of Colloid and Interface Science*, 274, 371–379.
- Acemioğlu, B., 2005, Batch kinetic study of sorption of methylene blue by perlite, *Chemical Engineering Journal*, 106, 73–81.
- Achak, M., Hafidi, A., Ouazzani, N., Sayadi, S. and Mandi, L., 2009, Low cost biosorbent “banana peel“ for the removal of phenolic compounds from olive mill wastewater: Kinetic and equilibrium studies, *Journal of Hazardous Materials*, 166, 117–125.
- Ahluwalia, S.S. and Goyal, D., 2007, Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater, *Bioresource Technology*, 98, 2243–2257.
- Akar, T., 2005, Furanosteroid yapılı bazı bileşiklerin antifungal etkinliğinin ve *Neurospora crassa* fungal kültürünün biyotransformasyon ve biyosorpsiyon özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 101s.
- Akar, T., Anılan, B., Kaynak, Z., Gorgulu, A. and Tunali Akar, S., 2008, Batch and dynamic flow biosorption potential of *Agaricus bisporus/Thuja orientalis* biomass mixture for decolorization of RR45 dye, *Industrial&Engineering Chemistry Research*, 47(23), 9715–9723.
- Akar, T., Kaynak, Z., Ulusoy, S., Yuvaci, D., Ozsari, G. and Tunali Akar, S., 2009a, Enhanced biosorption of nickel (II) ions by silica–gel–immobilized waste biomass: Biosorption characteristics in batch and dynamic flow mode, *Journal of Hazardous Materials*, 163, 1134–1141.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Akar, T., Tosun, İ., Kaynak, Z., Kavas, E., Incirkus, G. and Tunalı Akar, S., 2009b, 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.
- Akhtar, K., Waheed Akhtar M. and Khalid, A.M., 2008, Removal and recovery of zirconium from its aqueous solution by *Candida tropicalis*, *Journal of Hazardous Materials*, 156, 108–117.
- Akkaya, G., 2005, Supranol red 3bw (acid red 274) boyasının *Dicranella varia*'ya biyosorpsiyonuna ortam koşullarının etkisinin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 93s.
- Aksu, Z., Eğrelti, G. and Kutsal, T., 1998, A comparative study of copper (II) biosorption on Ca-alginate, agarose and immobilized *C. vulgaris* in a packed-bed column, *Process Biochemistry*, 33, 393–400.
- Aksu, Z., Eğrelti, G., Kutsal, T., 1999, A comparative study for the biosorption characteristics of chromium (VI) on Ca-alginate, agarose and immobilized *C. vulgaris* in a continuous packed bed column, *Journal of Environmental Science and Health*, 34, 295–316.
- Aksu, Z. and Dönmez, G., 2000, The use of molasses in copper (II) containing wastewaters: effects on growth and copper (II) bioaccumulation properties of *Kluyveromyces marxianus*, *Process Biochemistry*, 36, 451–458.
- Aksu, Z., 2001, Biosorption of reactive dyes by dried activated sludge: equilibrium and kinetic modelling, *Biochemical Engineering Journal*, 7, 79–84.
- Aksu, Z. and Donmez, G., 2003, A comparative study on the biosorption characteristics of some yeasts for Remazol Blue reactive dye, *Chemosphere*, 50, 1075–1083.
- Aksu, Z. and Tezer, S., 2005, Biosorption of reactive dyes on the green alga *Chlorella vulgaris*, *Process Biochemistry*, 40, 1347–1361.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Aksu, Z and Isoglu, I.A., 2006, Use of agricultural waste sugar beet pulp for the removal of Gemazol turquoise blue-G reactive dye from aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials B137*, 418–430.
- Aksu, Z., Şen Çağatay, Ş. and Gönen, F., 2007, Continuous fixed bed biosorption of reactive dyes by dried *Rhizopus arrhizus*: Determination of column capacity, *Journal of Hazardous Materials*, 143, 362–371.
- Aksu, Z. and Karabayir, G., 2008, Comparison of biosorption properties of different kinds of fungi for the removal of Gryfalan Black RL metal-complex dye, *Bioresource Technology*, 99, 7730–7741.
- Aksu, Z. and Balibek, E., 2010, Effect of salinity on metal-complex dye biosorption by *Rhizopus arrhizus*, *Journal of Environmental Management*, 91, 1546–1555.
- Al-Garni, S.M., Ghanem, K.M. and Bahobail, A.S., 2009, Biosorption characteristics of *Aspergillus fumigatus* in removal of cadmium from an aqueous solution, *African Journal of Biotechnology*, 8, 4163–4172.
- Alhakawati, M.S. and Banks, C.J., 2004, Removal of copper from aqueous solution by *Ascophyllum nodosum* immobilised in hydrophilic polyurethane foam, *Journal of Environmental Management*, 72, 195–204.
- Altun Anayurt, R., Sari, A. and Tuzen, M., 2009, Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies of biosorption of Pb (II) and Cd (II) from aqueous solution by macrofungus (*Lactarius scrobiculatus*) biomass, *Chemical Engineering Journal*, 151, 255–261.
- Anastasi, A., Prigione, V., Casieri, L. and Varese, C., 2009, Decolorisation of model and industrial dyes by mitosporic fungi in different culture conditions, *World Journal of Microbiology & Biotechnology*, 25, 1363–1374.



**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Andelib Aydın, Y. and Deveci Aksoy, N., 2009, Adsorption of chromium on chitosan: Optimization, kinetics and thermodynamics, *Chemical Engineering Journal*, 151, 188–194.
- Anjaneya, O., Santoshkumar, S., Nayak Anand, S. and Karegoudar, T.B., 2009, Biosorption of acid violet dye from aqueous solutions using native biomass of a new isolate of *Penicillium sp.*, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 63, 782–787.
- Arami, M., Limaee, N.Y., Mahmoodi, N.M. and Tabrizi, N.S., 2006, Equilibrium and kinetics studies for the adsorption of direct and acid dyes from aqueous solution by soy meal hull, *Journal of Hazardous Materials*, 135, 171–179.
- Arceivala, S., 2002, Çevre kirliliği kontrolünde atıksu arıtımı (Çev.A.H. Balman, V.Balman), Tata Mc Graw–Hill Publishing Company Limited New Delhi, 473s.
- Arslan, I., Akmehmet Balcioglu, I. and Bahnemann D.W., 2000, Advanced chemical oxidation of reactive dyes in simulated dyehouse effluents by ferrioxalate–Fenton/UV-A and TiO<sub>2</sub>/UV–A processes, *Dyes and Pigments*, 47, 207–218.
- Atlı, V. and Belenli, İ., 1998, Kayseri I. Atıksu Sempozyumu, Bildiri Kitabı, 451s.
- Bağ, H., Lale, M. and Rehber Türker, A., 1998, Determination of iron and nickel by flame atomic absorption spectrophotometry after preconcentration on *Saccharomyces cerevisiae* immobilized sepiolite, *Talanta*, 47, 689–696.
- Bağ, H., Rehber Türker, A. and Lale, M., 2000, Determination of Cu, Zn, Fe, Ni and Cd by flame atomic absorption spectrophotometry after preconcentration by *Escherichia coli* immobilized on sepiolite, *Talanta*, 51, 1035–1043.
- Bai, R.S. and Abraham, T.E., 2001, Biosorption of Cr (IV) from aqueous solution by *Rhizopus nigricans*, *Bioresource Technology*, 79, 73–81.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Bai, R.S. and Abraham, T.E., 2002, Studies on enhancement of Cr (IV) biosorption by chemically modified biomass of *Rhizopus nigricans*, *Water Research*, 36, 1224–1236.
- Bakkaloğlu, İ., 1997, Sürdürülebilir kalkınma anlayışında yeni teknolojilere bir örnek, 2.Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi.
- Baptista, P., Ferreira, S., Soares, E., Coelho, V. and Bastos, M.L., 2009, Tolerance and stress response of *Macrolepiota procera* to nickel, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57, 7145–7152.
- Basibuyuk, M. and Forster, C.F., 2003, An examination of adsorption characteristics of a basic dye (Maxilon Red BL–N) and live activated sludge system, *Process Biochemistry*, 38, 1311–1316.
- Bayramoğlu, G. and Arıca, M.Y., 2007, Biosorption of benzidine based textile dyes “Direct Blue 1 and Direct Red 128“ using native and heat–treated biomass of *Trametes versicolor*, *Journal of Hazardous Materials*, 143, 135–143.
- Baysal, Z., Çınar, E., Bulut, Y., Alkan, H. and Doğru, M., 2009, Equilibrium and thermodynamic studies on biosorption of Pb (II) onto *Candida albicans* biomass, *Journal of Hazardous Materials*, 161, 62–67.
- Bhainsa, K.C. and D’Souza, S.F., 2006, Extracellular biosynthesis of silver nanoparticles using the fungus *Aspergillus fumigatus*, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 47, 160–164.
- Binupriya, A.R., Sathishkumar, M., Ku, C.S. and Yun, S., 2010, Sequestration of Reactive Blue 4 by free and immobilized *Bacillus subtilis* cells and its extracellular polysaccharides, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 76, 179–185.
- Buckley, C.A., 1992, Membrane technology for the treatment of dyehouse effluents, *Water Science and Technology*, 25, 203–209.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Carliell, C.M., Barclay, S. J., Naidoo, N., Burclay, C.A., Mulholland, D.A. and Senior, E., 1995, Microbial decolourisation of a reactive azo dye under anaerobic conditions, *Water SA*, 21, 61–69.
- Chakir, A., Bessiere, J., EL. Kacemi, K. and Marouf, B., 2002, A comparative study of the removal of trivalent chromium from aqueous solutions by bentonite and expanded perlite, *Journal of Hazardous Materials*, 95, 29–46.
- Chang, J.-S., Law, R. and Chang, C.-C., 1997, Biosorption of lead, copper and cadmium by biomass of *Pseudomonas aeruginosa* PU21, *Water Research*, 31, 1651–1658.
- Chang, J.-S., Chou, C., Lin, Y.-C., Lin, P.-J., Ho, J.-Y. and Hu, T.L., 2001, Kinetic characteristics of bacterial azo–dye decolorization by *Pseudomonas luteola*, *Water Research*, 35, 2841–2850.
- Chaturvedi, A.K., Pathak, K.C. and Singh, V.N., 1988, Fluoride removal from water by adsorption on china clay, *Applied Clay Science*, 3, 337–346.
- Chen, B.-Y., Utgikar, V.P., Harmon, S.M., Tabak, H.H., Bishop, D.F. and Govind, R., 2000, Studies on biosorption of zinc (II) and copper (II) on *Desulfovibrio desulfuricans*, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 46, 11–18.
- Chen, B.-Y., 2002, Understanding decolorization characteristics of reactive azo dyes by *Pseudomonas luteola*: toxicity and kinetics, *Process Biochemistry*, 38, 437–446.
- Chen, K.-C., Wu, J.-Y., Liou, D.-J. and Hwang, S.-C. J., 2003, Decolorization of the textile dyes by newly isolated bacterial strains, *Journal of Biotechnology*, 101, 57–68.
- Chen, X.C., Wang, Y.P., Lin, Q., Shi, J.Y., Wu, W.X. and Chen, Y.X., 2005, Biosorption of copper (II) and zinc (II) from solution by *Pseudomonas putida* CZ1, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 46, 101–107.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Chen, B.-Y., Chen, S.-Y., Lin, M.-Y. and Chang, J.-S., 2006, Exploring bioaugmentation strategies for azo-dye decolorization using a mixed consortium of *Pseudomonas luteola* and *Escherichia coli*, *Process Biochemistry*, 41, 1574–1581.
- Chen, A.-H. and Huang, Y.-Y., 2010, Adsorption of Remazol Black 5 from aqueous solution by the templated crosslinked-chitosans, *Journal of Hazardous Materials*, 177, 668–675.
- Chen, C., Panyue, Z., Guangming, Z., Jihua, D., Yu, Z. and Haifeng, L., 2010, Sewage sludge conditioning with coal fly ash modified by sulfuric acid, *Chemical Engineering Journal*, 158, 616–622.
- Chiou, M.S. and Li, H.Y., 2003, Adsorption behavior of reactive dye in aqueous solution on chemical cross-linked chitosan beads, *Chemosphere*, 50, 1095–1105.
- Choi, J., Lee, J.Y. and Yang J.-S., 2009, Biosorption of heavy metals and uranium by starfish and *Pseudomonas putida*, *Journal of Hazardous Materials*, 161, 157–162.
- Choi, A., Wang, S. and Lee, M., 2010, Biosorption of cadmium, copper and lead ions from aqueous solutions by *Ralstonia sp.* and *Bacillus sp.* isolated from diesel and heavy metal contaminated soil, *Geosciences Journal*, 13, 331–341.
- Christie, R.M., 2001, *Colour Chemistry*, R.S.C Royal Society Of Chemistry, 205p.
- Chu, H.C. and Chen, K.M., 2002, Reuse of activated sludge biomass: II. The rate processes for the adsorption of basic dyes on biomass, *Process Biochemistry*, 37, 1129–1134.
- Correia, V.M., Stephenson, T. and Judd, S.J., 1994, Characterisation of textile wastewaters- a review, *Environmental Technology*, 15, 917–929.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Costan, G., Bermingham, N., Blaise, C. and Ferard, J.F., 1993, Potential ecotoxic effect probe (PEEP): a novel index to assess and compare the toxic potential of industrial effluents, *Environmental Toxicology and Water Quality*, 8, 115–140.
- Cruz, C.C.V., Costa, A.C.A., Henriques, C.A. and Luna, A.S., 2004, Kinetic modeling and equilibrium studies during cadmium biosorption by dead *Sargassum sp.*, biomass, *Bioresource Technology*, 91, 249–257.
- Cui, L., Liu, C. and Wu, G., 2008, Performance and mechanism of methylene blue biosorption on orange peel, *Environmental Technology*, 29, 1021–1030.
- Çabuk, A., Akar, T., Tunali, S. and Tabak, Ö., 2006, Biosorption characteristics of *Bacillus sp.* ATS–2 immobilized in silica gel for removal of Pb (II), *Journal of Hazardous Materials*, 136, 317–323.
- Çabuk, A., Akar, T., Tunali, S. and Gedikli, S., 2007, Biosorption of Pb (II) by industrial strain of *Saccharomyces cerevisiae* immobilized on the biomatrix of cone biomass of *Pinus nigra*: Equilibrium and mechanism analysis, *Chemical Engineering Journal*, 131, 293–300.
- Çetinkaya Dönmez, G., Aksu, Z., Öztürk, A. and Kutsal, T., 1999, A comparative study on heavy metal biosorption characteristics of some algae, *Process Biochemistry*, 34, 885–892.
- Dabrowski, A., 2001, Adsorption—from theory to practice, *Advances in Colloid and Interface Science*, 93, 135–224.
- Dai, S.-J., Wei, D.-Z., Zhou, D.-Q., Jia, C.-Y., Wang, Y.-J. and Liu, W.-G., 2008, Removing cadmium from electroplating wastewater by waste *Saccharomyces cerevisiae*, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 18, 1008–1013.
- Davis, T.A., Volesky, B. and Mucci, A., 2003, A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae, *Water Research*, 37, 4311–4330.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Demir, A., Kanat, G. ve Debik, E., 2000, Atıksu arıtımında fiziksel, kimyasal ve biyolojik metodlar, Yıldız Teknik Üniversitesi Basım Yayın Merkezi, 175s.
- Demir, A. ve Seventekin, N., 2009, Kitin, kitosan ve genel kullanım alanları, Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi, 3, 92–103.
- Deng, X., Yi, X.E. and Liu, G., 2007, Cadmium removal from aqueous solution by gene-modified *Escherichia coli* JM109, Journal of Hazardous Materials, 139, 340–344.
- Dercová, K., Vrana, B. and Baláz, Š., 1999, A kinetic distribution model of evaporation, biosorption and biodegradation of polychlorinated biphenyls (PCBs) in the suspension of *Pseudomonas stutzeri*, Chemosphere, 38, 1391–1400.
- Diniz, W., Weber, M.E., Volesky, B. and Naja, G., 2008, Column biosorption of lanthanum and europium by *Sargassum*, Water Research, 42, 363–371.
- Doğan, M. and Alkan, M., 2003, Adsorption kinetics of methyl violet onto perlite, Chemosphere, 50, 517–528.
- Dolphen, R., Sakkayawong, N., Thiravetyan, P. and Nakbanpote, W., 2007, Adsorption of Reactive Red 141 from wastewater onto modified chitin, Journal of Hazardous Materials, 145, 250–255.
- Dostalek, P., Patzak, M. and Matejka, P., 2004, Influence of specific growth limitation on biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*, International Biodeterioration&Biodegradation, 54, 203–207.
- Dursun, A.Y., Çalık, A. and Aksu, Z., 1998, Degradation of ferrous (II) cyanide complex ions by *Pseudomonas fluorescens*, Process Biochemistry, 34, 901–908.
- Erdem, B., 2004, Na-Bentonit ve Organo-Bentonit üzerine boya adsorpsiyonunun incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 74s.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Eroğlu, V., 2008, Su tasfiyesi, Başak Matbaacılık, 5, 440s.
- Ertugay, N. and Bayhan, Y.K., 2008, Biosorption of Cr (VI) from aqueous solutions by biomass of *Agaricus bisporus*, Journal of Hazardous Materials, 154, 432–439.
- Ertugay, N. and Bayhan, Y.K., 2010, The removal of copper (II) ion by using mushroom biomass (*Agaricus bisporus*) and kinetic modelling, Desalination, 255, 137–142.
- Ferrero, F., 2007, Dye removal by low cost adsorbents: hazelnut shells in comparison with wood sawdust, Journal of Hazardous Materials, 142, 144–152.
- Filipkowska, U., 2006, Adsorption and desorption of reactive dyes onto chitin and chitosan flakes and beads, Adsorption Science & Technology, 24, 781–795.
- Forgacs, E., Cserhati, T. and Oros, G., 2004, Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review, Environmental International, 30, 953–971.
- Fourest, E., Canal, C. and Roux, J-C., 1994, Improvement of heavy metal biosorption by mycelial dead biomasses (*Rhizopus arrhizus*, *Mucor miehei* and *Penicillium chrysogenum*): pH control and cationic activation, FEMS Microbiology Reviews, 14, 325–332.
- Freundlich, H.M.F., 1906, Über die adsorption in lösungen, Zeitschrift für physikalische Chemie, 57, 385–470.
- Fu, Y. and Viraraghavan, T., 2001, Fungal decolorization of dye wastewaters: a review, Bioresource Technology, 79, 251–262.
- Fu, Y. and Viraraghavan, T., 2002a, Removal of Congo Red from an aqueous solution by fungus *Aspergillus niger*, Advances in Environmental Research, 7, 239–247.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Fu, Y. and Viraraghavan, T., 2002b, Dye biosorption sites in *Aspergillus niger*, *Bioresource Technology*, 82, 139–145.
- Gabr, R.M., Hassan, S.H.A. and Shoreit, A.A.M., 2008, Biosorption of lead and nickel by living and non-living cells of *Pseudomonas aeruginosa* ASU 6a, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 62, 195–203.
- Gadd, G.M., 2009, Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 84, 13–28.
- Galun, M., Siegel, S.M., Cannon, M.I., Siegel, B.Z. and Galun, E., 1987, Ultrastructural localization of uranium biosorption in *Penicillium digitatum* by stem X-ray microanalysis, *Environmental Pollution*, 43, 209–218.
- Gao, J., Zhang, Q., Su, K., Chen, R. and Peng, Y., 2010, Biosorption of Acid Yellow 17 from aqueous solution by non-living aerobic granular sludge, *Journal of Hazardous Materials*, 174, 215–225.
- Germirli, F., Tünay, O. and Orhon, D., 1990, An overview of the textile industry in Turkey–pollution profiles and treatability characteristics, *Water Science and Technology*, 22, 265–274.
- Gokhale, S.V., Jyoti, K.K. and Lele, S.S., 2008, Kinetic and equilibrium modeling of chromium (VI) biosorption on fresh and spent *Spirulina platensis/Chlorella vulgaris* biomass, *Bioresource Technology*, 99, 3600–3608.
- Gong, R., Ding, Y., Liu, H., Chen, Q. and Liu, Z., 2005, Lead biosorption and desorption by intact and pretreated *Spirulina maxima* biomass, *Chemosphere*, 58, 125–130.
- Guo, X., Yao, Y., Yin, G., Kang, Y., Luo, Y. and Zhuo, L., 2008, Preparation of decolorizing ceramsites for printing and dyeing wastewater with acid and base treated clay, *Applied Clay Science*, 40, 20–26.



**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Gupta, V.K. and Rastogi, A., 2008, Biosorption of lead from aqueous solutions by green algae *Spirogyra* species: Kinetics and equilibrium studies, *Journal of Hazardous Materials*, 152, 407–414.
- Gupta, V.K. and Suhas, 2009, Application of low-cost adsorbents for dye removal—A review, *Journal of Environmental Management*, 90, 2313–2342.
- Gürbüz, M.G., 2006, Bakır (II) ve nikel (II) iyonlarının *Enteromorpha prolifera*'ya biyosorpsiyonunda denge, kinetik ve termodinamik parametrelerin belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 128s.
- Hall, K.R., Eagleton, L.C., Acrivos, A. and Vermeulen, T., 1966, Pore- and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions, *Industrial Engineering Chemistry Fundamentals*, 5, 212–223.
- Han, R., Wang, Y., Yu, W., Zou, W., Shi, J. and Liu, H., 2007, Biosorption of methylene blue from aqueous solution by rice husk in a fixed-bed column, *Journal of Hazardous Materials*, 141, 713–718.
- Haniffa, M.A. and Selvan, S.A., 1991, Relative toxicity of bleaching, dyeing and mixed textile-mill effluents to the freshwater fish *Oreochromis mossabicus*, *Journal of Environmental Biology*, 12, 359–362.
- Hao, O.J., Kim, H. and Chiang, P.-C., 2000, Decolorization of wastewater, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 30, 449–505.
- Hasan, S.H., Srivastava, P. and Talat, M., 2009, Biosorption of Pb (II) from water using biomass of *Aeromonas hydrophila*: Central composite design for optimization of process variables, *Journal of Hazardous Materials*, 168, 1155–1162.
- Ho, Y.S. and McKay, G., 1998, Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood, *Process Safety and Environmental Protection*, 76 (B2), 183–191.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Ho, Y.S. and McKay, G., 1999, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochemistry*, 34, 451–465.
- Ho, Y.-S., Chiu, W.-T. and Wang, C.-C., 2005, Regression analysis for the sorption isotherms of basic dyes on sugarcane dust, *Bioresource Technology*, 96, 1285–1291.
- Hu, C., Yu, J.C., Hao, Z. and Wong, P.K., 2003, Photocatalytic degradation of triazine-containing azo dyes in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions. *Applied Catalysis B-Environmental*, 42, 47–55.
- Hu, Q., Qi, H., Bai, Z., Dou, M., Zeng, J., Zhang, F. and Zhang, H., 2007, Biosorption of cadmium by a Cd<sup>2+</sup>-hyperresistant *Bacillus cereus* strain HQ-1 newly isolated from a lead and zinc mine, *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 23, 971–976.
- Ince Yılmaz, E. and Ensari N.Y., 2005, Cadmium biosorption by *Bacillus circulans* strain EB1, *World Journal of Microbiology & Biotechnology*, 21, 777–779.
- Iqbal, M. and Saeed, A., 2007, Biosorption of reactive dye by loofa sponge-immobilized fungal biomass of *Phanerochaete chrysosporium*, *Process Biochemistry*, 42, 1160–1164.
- Janoš, P., Buchtová, H. and Rýznarová, M., 2003, Sorption of dyes from aqueous solutions onto fly ash, *Water Research*, 37, 4938–4944.
- Jaynes, W.F., Zartman, R.E. and Hudnall, W.H., 2007, Aflatoxin B<sub>1</sub> adsorption by clays from water and corn meal, *Applied Clay Science*, 36, 197–205.
- Jianlong, W., 2002, Biosorption of copper (II) by chemically modified biomass of *Saccharomyces cerevisiae*, *Process Biochemistry*, 37, 847–850.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Kao, W.-C., Wu, J.-Y., Chang, C.-C. and Chang, J.-S., 2009, Cadmium biosorption by polyvinyl alcohol immobilized recombinant *Escherichia coli*, *Journal of Hazardous Materials*, 169, 651–658.
- Kapoor, A. and Viraraghavan, T., 1998, Removal of heavy metals from aqueous solutions using immobilized fungal biomass in continuous mode, *Water Research*, 32, 1968–1977.
- Karadağ, D., Turan, M., Akgul, E., Tok, S. and Faki, A., 2007, Adsorption equilibrium and kinetics of reactive black 5 and reactive red 239 in aqueous solution onto surfactant-modified zeolite, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 52, 1615–1620.
- Karpuzcu, M., 1996, Çevre kirlenmesi ve kontrolü, Kubbealtı Neşriyatı, 318s.
- Karthikeyan, S., Balasubramanian, R. and Iyer, C.S.P., 2007, Evaluation of the marine algae *Ulva fasciata* and *Sargassum sp.* for the biosorption of Cu (II) from aqueous solutions, *Bioresource Technology*, 98, 452–455.
- Kaushik, P. and Malik, A., 2009, Fungal dye decolourization: Recent advances and future potential, *Environment International*, 35, 127–141.
- Keskinkan, O., Goksu, M.Z.L., Yuceer, A., Basibuyuk, M. and Forster, C.F., 2003, Heavy metal adsorption characteristics of a submerged aquatic plant (*Myriophyllum spicatum*), *Process Biochemistry*, 39, 179–183.
- Khalaf, M.A., 2008, Biosorption of reactive dye from textile wastewater by non-viable biomass of *Aspergillus niger* and *Spirogyra sp.*, *Bioresource Technology*, 99, 6631–6634.
- Khambhaty, Y., Mody, K., Basha, S. and Jha, B., 2009, Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies on biosorption of hexavalent chromium by dead fungal biomass of marine *Aspergillus niger*, *Chemical Engineering Journal*, 145, 489–495.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Khanafari, A., Eshghdoost, S. and Mashinchian, A., 2008, Removal of lead and chromium from aqueous solution by *Bacillus circulans* biofilm, Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering, 5, 195–200.
- Khoo, K.–M. and Ting, Y.–P., 2001, Biosorption of gold by immobilized fungal biomass, Biochemical Engineering Journal, 8, 51–59.
- Kışlalıoğlu, M. ve Berkes, F., 2003, Ekoloji ve çevre bilimleri, Remzi Kitabevi, 350s.
- Kiff, R.J. and Little, D.R., 1986, Biosorption of heavy metals by immobilized fungal biomass, In: Eccles H. H. and Hunt, S. editors, Immobilization of ions by biosorption, Ellis Horwood, Chichester, 71–80.
- Kogej, A. and Pavko, A., 2004, Mathematical model of lead biosorption by *Rhizopus nigricans* pellets in a laboratory batch stirred tank, Chemical and Biochemical Engineering Quarterly, 18, 29–35.
- Kumari, K. and Abraham, T.E., 2007, Biosorption of anionic textile dyes by nonviable biomass of fungi and yeast, Bioresource Technology, 98, 1704–1710.
- Lagergren, S., 1898, Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe Kunliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar, 24, 1, 1–39.
- Langmuir, I., 1918, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, Journal of American Chemical Society, 40, 1361–1403.
- Li, H., Lin, Y., Guan, W., Chang, J., Xu, L., Guo, J. and Wei, G., 2010, Biosorption of Zn (II) by live and dead cells of *Streptomyces ciscaucasicus* strain CCNWHX 72–14, Journal of Hazardous Materials, 179, 151–159.
- Lin, J.X., Zhan, S.L., Fang, M.H., Qian, X.Q. and Yang, H., 2008, Adsorption of basic dye from aqueous solution onto fly ash, Journal of Environmental Management, 87, 193–200.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Lo, W., Chua, H., Lam, K.-M. and Bi, S.-P., 1999, A comparative investigation on the biosorption of lead by filamentous fungal biomass, *Chemosphere*, 39, 2723–2736.
- Lodeiro, P., Cordero, B., Barriada, J.L., Herrero, R. and Sastre de Vicente, M.E., 2005, Biosorption of cadmium by biomass of brown marine macroalgae, *Bioresource Technology*, 96, 1796–1803.
- Lodi, A., Soletto, D., Solisio, C. and Converti, A., 2008, Chromium (III) removal by *Spirulina platensis* biomass, *Chemical Engineering Journal*, 136, 151–155.
- Luna, A.S., Costa, A.C.A., Henriques, C.A. and Herbst, M.H., 2007, Electron paramagnetic resonance and atomic absorption spectrometry as tools for the investigation of Cu (II) biosorption by *Sargassum filipendula*, *Hydrometallurgy*, 86, 105–113.
- Majumdar, S.S., Das, S.K., Saha, T., Panda, G.C., Bandyopadhyay, T. and Guha, A.K., 2008, Adsorption behavior of copper ions on *Mucor rouxii* biomass through microscopic and FTIR analysis, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 63, 138–145.
- Malamis, S., Katsou, E., Chazilias, D. and Loizidou, M., 2009, Investigation of Cr (III) removal from wastewater with the use of MBR combined with low-cost additives, *Journal of Membrane Science*, 333, 12–19.
- Mameri, N., Boudries, N., Addour, L., Belhocine, D., Lounici, H., Grib, H. and Paus, A., 1999, Batch zinc biosorption by a bacterial nonliving *Streptomyces rimosus* biomass, *Water Research*, 33, 1347–1354.
- Marseaut, S., Debourg, A., Dostálek, P., Votruba, J., Kuncová, G. and Tobin, J.M., 2004, A silica matrix biosorbent of cadmium, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 54, 209–214.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Mashitah, M.D., Yus Asila, Y. and Bhatia, S., 2008, Biosorption of cadmium (II) ions by immobilized cells of *Pycnoporus sanguineus* from aqueous solution, *Bioresource Technology*, 99, 4742–4748.
- Matheickal, J.T. and Yu, Q., 1997, Biosorption of lead (II) from aqueous solutions by *Phellinus badius*, *Minerals Engineering*, 10, 947–957.
- Mathialagan, T. and Viraraghavan, T., 2002, Adsorption of cadmium from aqueous solutions by perlite, *Journal of Hazardous Materials*, 94, 291–303.
- Mao, J., Won, S.W., Vijayaraghavan, K. and Yun, Y-S, 2009, Surface modification of *Corynebacterium glutamicum* for enhanced Reactive Red 4 biosorption, *Bioresource Technology*, 100, 1463–1466.
- Maurya, N.S., Mittal, A.K, Cornel, P. and Rother, E., 2006, Biosorption of dyes using dead macro fungi: Effect of dye structure, ionic strength and pH, *Bioresource Technology*, 97, 512–521.
- McKay, G., Porter, J.F. and Prasad, G.R., 1999, The removal of dye colours from aqueous solutions by adsorption on low-cost materials, *Water, Air, Soil, Pollution*, 114, 423–438.
- Meehan, C., Banat, I.M., McMullan, G., Nigam, P., Smyth, F. and Marchant, R., 2000, Decolorization of Remazol Black-B using a thermotolerant yeast, *Kluyveromyces marxianus* IMB3, *Environment International*, 26, 75–79.
- Mendil, D., Tuzen, M. and Soylak, M., 2008, A biosorption system for metal ions on *Penicillium italicum*–loaded on Sepabeads SP 70 prior to flame atomic absorption spectrometric determinations, *Journal of Hazardous Materials*, 152, 1171–1178.
- Mogollón, L., Rodríguez, R., Larrota, W., Ramirez, N. and Torres, R., 2008, Biosorption of nickel using filamentous fungi, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 70, 593–603.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Monier, M., Ayad, D.M., Wei, Y. and Sarhan, A.A., 2010, Adsorption of Cu(II), Co(II) and Ni (II) ions by modified magnetic chitosan chelating resin, *Journal of Hazardous Materials*, 177, 962–970.
- Muslu, Y., 1974, Kullanılmış suların tasfiyesi, İstanbul Teknik Üniversite Matbaası, 1, 207s.
- Muter, O., Patmalnieks, A. and Rapoport, A., 2001, Interrelations of the yeast *Candida utilis* and Cr (IV): metal reduction and its distribution in the cell and medium, *Process Biochemistry*, 36, 963–970.
- Nadeem, R., Asif Hanif, M., Shaheen, F., Perveen, S., Nadeem Zafar, M. and Iqbal, T., 2008, Physical and chemical modification of distillery sludge for Pb(II) biosorption, *Journal of Hazardous Materials*, 150, 335–342.
- Nascimento, M., Moreira Soares, P.S. and Paulo de Souza, V., 2009, Adsorption of heavy metal cations using coal fly ash modified by hydrothermal method, *Fuel*, 88, 1714–1719.
- Nurbaş Nourbakhsh, M., Kiliçarslan, S., İlhan, S. and Ozdag, H., 2002, Biosorption of Cr<sup>6+</sup>, Pb<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup> ions in industrial waste water on *Bacillus sp.*, *Chemical Engineering Journal*, 85, 351–355.
- O'Mahony, T., Guibal, E. and Tobin, J.M., 2002, Reactive dye biosorption by *Rhizopus arrhizus* biomass, *Enzyme and Microbial Technology*, 31, 456–463.
- Omar, H.H., 2002, Bioremoval of zinc ions by *Scenedesmus obliquus* and *Scenedesmus quadricauda* and its effect on growth and metabolism, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 50, 95–100.
- O'Neill, C., Hawkes, F.R., Hawkes, D.L., Lourenço, N.D., Pinheiro, H.M. and Delée, W., 1999, Colour in textile effluents-sources, measurement, discharge consents and simulation: a review, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 74, 1009–1018.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Özvardarlı, A., 2006, Çevre biyoteknolojisi uygulamalarında biyosorpsiyonun yeri, Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 92s.
- Pacchade, K., Sandhya, S. and Swaminathan, K., 2009, Ozonation of reactive dye, Procion red MX-5B catalyzed by metal ions, Journal of Hazardous Materials, 167, 313–318.
- Padmesh, T.V.N., Vijayaraghavan, K., Sekaran, G. and Velan, M., 2006, Biosorption of Acid Blue 15 using fresh water macroalga *Azolla filiculoides*: Batch and column studies, Dyes and Pigments, 71, 77–82.
- Pan, J., Ge, X., Liu, R. and Tang, H., 2006, Characteristics features of *Bacillus cereus* cell surfaces with biosorption of Pb (II) ions by AFM and FT-IR, Colloids and Surfaces, 52, 89–95.
- Pan, J., Liu, R. and Tang, H., 2007, Surface reaction of *Bacillus cereus* biomass and its biosorption for lead and copper ions, Journal of Environmental Sciences, 19, 403–408.
- Pane, L., Solisio, C., Lodi, A., Mariottini, G.L. and Converti, A., 2008, Effect of extracts from *Spirulina platensis* bioaccumulating cadmium and zinc on L929 cells, Ecotoxicology and Environmental Safety, 70, 121–126.
- Patel, R. and Suresh, S., 2008, Kinetic and equilibrium studies on the biosorption of reactive black 5 dye by *Aspergillus foetidus*, Bioresource Technology, 99, 51–58.
- Pekin, B., 1985, Fizikokimya II, Çağlayan Kitabevi, İstanbul, 133s.
- Pereira, F.V., Gurgel, L.V.A. and Gil, L.F., 2010, Removal of Zn<sup>2+</sup> from aqueous single metal solutions and electroplating wastewater with wood sawdust and sugarcane bagasse modified with EDTA dianhydride (EDTAD), Journal of Hazardous Materials, 176, 856–863.



**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Puranik, P.R., Modak, J.M. and Paknikar, K.M., 1999, A comparative study of the mass transfer kinetics of metal biosorption by microbial biomass, *Hydrometallurgy*, 52, 189–197.
- Rangsayatorn, N., Pokethitiyook, P., Upatham, E.S. and Lanza, G.R., 2004, Cadmium biosorption by cells of *Spirulina platensis* TISTR 8217 immobilized in alginate and silica gel, *Environment International*, 30, 57–63.
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R. and Nigam, P., 2001, Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, *Bioresource Technology*, 77, 247–255.
- Robinson, T., Chandran, B. and Nigam, P., 2002, Removal of dyes from an artificial textile dye effluent by two agricultural waste residues, corncob and barley husk, *Environment International*, 28, 29–33.
- Rodríguez Couto, S., Sanromán, M.A., Hofer, D. and Gübitz, G.M., 2004, Stainless steel sponge: a novel carrier for the immobilisation of the white-rot fungus *Trametes hirsuta* for decolourization of textile dyes, *Bioresource Technology*, 95, 67–72.
- Sağ, Y. and Kutsal, T., 2000, Determination of the biosorption heats of heavy metal ions on *Zoogloea ramigera* and *Rhizopus arrhizus*, *Biochemical Engineering Journal*, 6, 145–151.
- Samsunlu, A., 2006, Atık suların arıtılması, Birsen Yayınevi, 647s.
- Sarı, A. and Tuzen, M., 2008, Biosorption of cadmium(II) from aqueous solution by red algae (*Ceramium virgatum*): Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Journal of Hazardous Materials*, 157, 448–454.
- Sarı, A. and Tuzen, M., 2009a, Biosorption of As (III) and As (V) from aqueous solution by macrofungus (*Inonotus hispidus*) biomass: Equilibrium and kinetic studies, *Journal of Hazardous Materials*, 164, 1372–1378.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Sarı, A. and Tuzen, M., 2009b, Kinetic and equilibrium studies of biosorption of Pb (II) and Cd (II) from aqueous solution by macrofungus (*Aminita rubescens*) biomass, *Journal of Hazardous Materials*, 164, 1004–1011.
- Sarıkaya, Y., 1993, *Fizikokimya*, Gazi Büro Kitabevi, Ankara, 672s.
- Selatnia, A., Bakhti, M.Z., Madani, A., Kertous, L. and Mansouri, Y., 2004, Biosorption of Cd<sup>2+</sup> from aqueous solution by a NaOH-treated bacterial dead *Streptomyces rimosus* biomass, *Hydrometallurgy*, 75, 11–24.
- Seyhan, M., 1946, *Organik boyarmaddeler*, İstanbul Üniversitesi Yayınları, 130s.
- Shen, J. and Duvnjak, Z., 2005, Adsorption kinetics of cupric and cadmium ions on corncob particles, *Process Biochemistry*, 40, 3446–3454.
- Shin, E.W., Karthikeyan, K.G. and Tshabalala, M.A., 2007, Adsorption mechanism of cadmium on juniper bark and wood, *Bioresource Technology*, 98, 588–594.
- Slokar, Y.M. and Le Marechal, A.M., 1997, Methods of decoloration of textile wastewaters, *Dyes and Pigments*, 37, 335–356.
- Şahan, T., Ceylan, H., Şahiner, N. and Aktaş, N., 2010, Optimization of removal conditions of copper ions from aqueous solutions by *Trametes versicolor*, *Bioresource Technology*, 101, 4520–4526.
- Şengül, F. ve Küçükgül, E.Y., 2002, Çevre mühendisliğinde fiziksel-kimyasal temel işlemler ve süreçler, D.E.Ü. Mühendislik Fakültesi Basım Ünitesi, 153, 216s.
- Tahir, S.S. and Naseem, R., 2007, Removal of Cr (III) from tannery wastewater by adsorption onto bentonite clay, *Separation and Purification Technology*, 53, 312–321.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Tam, N.F.Y., Wong, Y.S. and Simpson, C.G., 1998, Repeated removal of copper by alginate beads and the enhancement by microalgae, *Biotechnology Techniques*, 12, 187–190.
- Tchobanoglous, G. and Burton, F.R., 1991, *Wastewater engineering*, Metcalf&Eddy, Inc., McGraw-Hill, Inc., Third Edition, 1334p
- T.C. Sanayi ve Ticaret Bakanlığı, 1991, Bitkilerden elde edilen boylarla yün liflerinin boyanması, T.C. Sanayi ve Ticaret Bakanlığı Küçük Sanatlar Sanayi Bölgeleri ve Siteleri Genel Müdürlüğü, 167s.
- Telefoncu, A., 1995, *Biyoteknoloji*, Ege Üniversitesi Basımevi, 356s.
- Tsezos, M., 2001, Biosorption of metals. The experience accumulated and the outlook for technology development, *Hydrometallurgy*, 59, 241–243.
- Tunali Akar, S., Gorgulu, A., Kaynak, Z., Anilan, 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.
- Tunali Akar, S., Akar, T., Kaynak, Z., Anilan, B., Cabuk, A., Tabak, Ö., Demir, T.A. and Gedikbey, T., 2009b, Removal of copper (II) ions from synthetic solution and real wastewater by the combined action of dried *Trametes versicolor* cells and montmorillonite, *Hydrometallurgy*, 97, 98–104.
- Tunali Akar, S., Özcan, A.S., Akar, T., Özcan, A. and Kaynak, Z., 2009c, Biosorption of a reactive textile dye from aqueous solutions utilizing an agro-waste, *Desalination*, 249, 757–761.
- Tunç, O., Tanacı, H. and Aksu, Z., 2009, Potential use of cotton plant wastes for the removal of Remazol Black B reactive dye, *Journal of Hazardous Materials*, 163, 187–198.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Tuzen, M. and Soylak, M., 2008, Biosorption of aluminum on *Pseudomonas aeruginosa* loaded on Chromosorb 106 prior to its graphite furnace atomic absorption spectrometric determination, *Journal of Hazardous Materials*, 154, 519–525.
- Ucun, H., 2001, Sarı çam (*Pinus sylvestris*) kozalağı biyoması kullanılarak atıksulardaki ağır metallerin biyosorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 54s.
- Uslu, G. and Tanyol, M., 2006, Equilibrium and thermodynamic parameters of single and binary mixture biosorption of lead (II) and copper (II) ions onto *Pseudomonas putida*: Effect of temperature, *Journal of Hazardous Materials*, B135, 87–93.
- Uzel, A. and Ozdemir, G., 2009, Metal biosorption capacity of the organic solvent tolerant *Pseudomonas fluorescens* TEM08, *Bioresource Technology*, 100, 542–548.
- Uzun, İ., 2006, Kinetics of the adsorption of reactive dyes by chitosan, *Dyes and Pigments*, 70, 76–83.
- Valdman, E., Erijman, L., Pessoa, F.L.P. and Leite, S.G.F., 2001, Continuous biosorption of Cu and Zn by immobilized waste biomass *Sargassum sp.*, *Process Biochemistry*, 36, 869–873.
- Vandevivere, P.C., Bianchi, R. and Verstraete, W., 1998, Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: review of emerging technologies, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 72, 289–302.
- Veglio, F. and Beolchini, F., 1997, Removal of metals by biosorption: a review, *Hydrometallurgy*, 44, 301–316.
- Velásquez, L. and Dussan, J., 2009, Biosorption and bioaccumulation of heavy metals on dead and living biomass of *Bacillus sphaericus*, *Journal of Hazardous Materials*, 167, 713–716.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Vijayaraghavan, K., Han, M.H., Choi, S.B. and Yun, Y.-S., 2007, Biosorption of reactive black 5 by *Corynebacterium glutamicum* biomass immobilized in alginate and polysulfone matrices, *Chemosphere*, 68, 1838–1845.
- Vijayaraghavan, K. and Yun, Y.-S., 2008, Bacterial biosorbents and biosorption, *Biotechnology Advances*, 26, 266–291.
- Vigneshwaran, N., Ashtaputre, N.M., Varadarajan, P.V., Nachane, R.P., Paralikar, K.M. and Balasubramanya, R.H., 2007, Biological synthesis of silver nanoparticles using the fungus *Aspergillus flavus*, *Materials Letters*, 61, 1413–1418.
- Vimala, R. and Das, N., 2009, Biosorption of cadmium (II) and lead (II) from aqueous solutions using mushrooms: A comparative study, *Journal of Hazardous Materials*, 168, 376–382.
- Vimonses, V., Lei, S., Jin, B., Chow, C.W.K. and Saint, C., 2009, Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of Congo Red adsorption by clay materials, *Chemical Engineering Journal*, 148, 354–364.
- Vitor, V. and Corso, C.R., 2008, Decolorization of textile dye by *Candida albicans* isolated from industrial effluents, *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 35, 1353–1357.
- Volesky, B., 1990, *Biosorption of heavy metals*, CRC Press, 396p.
- Volesky, B., 2001, Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century, *Hydrometallurgy*, 59, 203–216.
- Volesky, B., Weber, J. and Vieira, R., 1999, Biosorption of Cd and Cu by different types of *Sargassum* biomass, *Process Metallurgy*, 9, 473–482.
- Volesky, B., Weber, J. and Park, J.M., 2003, Continuous-flow metal biosorption in a regenerable *Sargassum* column, *Water Research*, 37, 297–306.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Volesky, B., 2007, Biosorption and me, *Water Research*, 41, 4017–4029.
- Walker, G.M. and Weatherley, L.R., 2000, Biodegradation and biosorption of acid anthraquinone dye, *Environmental Pollution*, 108, 219–223.
- Wang, S. and Zhu, Z.H., 2005, Sonochemical treatment of fly ash for dye removal from wastewater, *Journal of Hazardous Materials*, 126, 91–95.
- Wang, B.-E., Hu, Y.-Y., Xie, L. and Peng, K., 2008, Biosorption behavior of azo dye by inactive CMC immobilized *Aspergillus fumigatus* beads, *Bioresource Technology*, 99, 794–800.
- Wang, H., Su, J.Q., Zheng, X.W., Tian, Y., Xiong, X.J. and Zheng, T.L., 2009, Bacterial decolorization and degradation of the reactive dye Reactive Red 180 by *Citrobacter sp.* CK3, *International Biodeterioration and Biodegradation*, 63, 395–399.
- Wang, X.S., Li, Z.Z. and Tao, S.R., 2009a, Removal of chromium (VI) from aqueous solution using walnut hull, *Journal of Environmental Management*, 90, 721–729.
- Wang, J. and Chen, C., 2009, Biosorbents for heavy metals removal and their future, *Biotechnology Advances*, 27, 195–226.
- Wang, X.S., Li, F.Y., He, W. and Miao, H.H., 2010, Hg (II) removal from aqueous solutions by *Bacillus subtilis* biomass, *Clean-Soil, Air, Water*, 38, 44–48.
- Wase, J. and Forster, C., 1997, *Biosorbents for metal ions*, CRC Press, Taylor&Francis Inc., 238p.
- Weber, Jr., W.F. and Morriss, J.F., 1963, Kinetics of adsorption on carbon from solution, *Journal of the Sanitary Engineering Division American Society of Civil Engineers*, 89, 31–39.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Weber, T.W. and Chakravorty, R.K., 1974, Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers, *Journal of American Institutional Chemical Engineering*, 20, 228–238.
- Won, S.W., Choi, S.B., Chung, B.W., Park, D., Park, J.M. and Yun, Y.-S., 2004, Biosorptive decolorization of Reactive Orange 16 using the waste biomass of *Corynebacterium glutamicum*, *Industry&Engineering Chemistry Research*, 43(24), 7865–7869.
- Won, S.W., Choi, S.B. and Yun, Y.-S., 2005, Interaction between protonated waste biomass of *Corynebacterium glutamicum* and anionic dye reactive red 4, *Colloids and Surfaces A:Physicochemical and Engineering Aspect*, 262, 175–180.
- Wu, C.-H., 2007, Adsorption of reactive dye onto carbon nanotubes:Equilibrium, kinetics and thermodynamics, *Journal of Hazardous Materials*, 144, 93–100.
- Wu, J. and Yu, H.-Q., 2006, Biosorption of 2,4-dichlorophenol from aqueous solutions by *Phanerochaete chrysosporium* biomass: Isoterms, kinetics and thermodynamics, *Journal of Hazardous Materials*, 137, 498–508.
- Wu, J. and Yu, H.-Q., 2008, Biosorption of 2,4-dichlorophenol from aqueous solutions by immobilized *Phanerochaete chrysosporium* biomass in a fixed-bed column, *Chemical Engineering Journal*, 138, 128–135.
- Yahaya, Y.A., Don, M.M. and Bhatia, S., 2009, Biosorption of copper (II) onto immobilized cells of *Pycnoporus sanguineus* from aqueous solution: Equilibrium and kinetic studies, *Journal of Hazardous Materials*, 161, 189–195.
- Yan, G. and Viraraghavan, T., 2001, Heavy metal removal in a biosorption column by immobilized *M. rouxii* biomass, *Bioresource Technology*, 78, 243–249.
- Yılmaz, E.İ., 2003, Metal tolerance and biosorption capacity of *Bacillus circulans* strain EB1, *Research in Microbiology*, 154, 409-415.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Yin, H., He, B., Peng, H., Ye, J., Yang, F. and Zhang, N., 2008, Removal of Cr (VI) and Ni (II) from aqueous solution by fused yeast: Study of cations release and biosorption mechanism, *Journal of Hazardous Materials*, 158, 568–576.
- Yus Azila, Y., Mashitah, M.D. and Bhatia, S., 2008, Process optimization studies of lead (Pb(II)) biosorption onto immobilized cells of *Pycnoporus sanguineus* using response surface methodology, *Bioresource Technology*, 99, 8549–8552.
- Zhao, X.W., Zhou, M.H., Li, Q.B., Lu, Y.H., He, N., Sun, D.H. and Deng, X., 2005, Simultaneous mercury bioaccumulation and cell propagation by genetically engineered *Escherichia coli*, *Process Biochemistry*, 40, 1611–1616.
- Zheng, Y., Fang, X., Ye, Z., Li, Y. and Cai, W., 2008, Biosorption of Cu (II) on extracellular polymers from *Bacillus sp.*, *Journal of Environmental Sciences*, 20, 1288–1293.
- Zhou, L.C., Li, Y.F., Bai, X. and Zhou, G.H., 2009, Use of microorganisms immobilized on composite polyurethane foam to remove Cu(II) from aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials*, 167, 1106–1113.
- Zollinger, H., 1991, *Color Chemistry*, VCH, 496p.
- Zu, Y.-G., Zhao, X.-H., Hu, M.-S., Ren, Y., Xiao, P., Zhu, L., Cao, Y.-J. and Zhang, Y., 2006, Biosorption effects of copper ions on *Candida utilis* under negative pressure cavitation, *Journal of Environmental Sciences*, 18, 1254–1259.