

Pinus nigra Kozalaklarında İmmobilize *Saccharomyces cerevisiae* Biyokütlesi ile Sulu
Çözeltilerdeki Bazı Tekstil Boyar maddelerinin Renk Giderimi

Merve Girgin

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Biyoloji Anabilim Dalı

Ağustos, 2011.

Decolorization of Some Textile Dyes in Aqueous Solution by *Saccharomyces cerevisiae*
Biomass immobilized on *Pinus nigra* cones

Merve Girgin

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Biology

August, 2011.

Pinus nigra Kozalaklarında İmmobilize *Saccharomyces cerevisiae* Biyokütlesi ile Sulu
Çözeltilerdeki Bazı Tekstil Boyar maddelerinin Renk Giderimi

Merve Girgin

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca

Biyoloji Anabilim Dalı

Genel Biyoloji Bilim Dalında

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Doç. Dr. Ahmet Çabuk

Ağustos 2011

ONAY

Biyoloji Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Merve GİRGİN'in YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “*Pinus nigra* Kozalaklarında İmmobilize *Saccharomyces cerevisiae* Biyokütlesi ile Sulu Çözeltilerdeki Bazı Tekstil Boyar maddelerinin Renk Giderimi” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Ahmet ÇABUK

İkinci Danışman : -

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye: Doç. Dr. Ahmet ÇABUK

Üye: Prof. Dr. Semra İLHAN

Üye: Prof. Dr. Aysel UĞUR

Üye: Doç. Dr. Tamer AKAR

Üye: Yar. Doç. Mesut ŞAM

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

Prof.Dr.Nimetullah BURNAK

Enstitü Müdürü

ÖZET

Endüstriyel kuruluşların çeşitli aktiviteleri sonucu oluşan atıklar alıcı ortama verildiğinde zamanla ekosistemin dengesini bozmaktadır. Özellikle tekstil endüstrisi tarafından alıcı ortama verilen boyar maddeler ve kimyasallar, çevreyi ve halk sağlığını olumsuz yönde etkilemektedir. Bu yüzden bu tür atıkların arıtımı gün geçtikçe önem kazanmaktadır. Bu tez çalışmasında *Pinus nigra* kozalaklarına immobilize *Saccharomyces cerevisiae* biyokütlesi ile Sarı 85, Mavi 13, Turuncu 13, Siyah 8, Kırmızı 3:1, Mavi 49, Mavi 72, Turuncu 12, Mor 1 tekstil boyar maddelerinin renk giderimi araştırılmıştır. Bu tarama çalışmasıyla göre Sarı 85, Mavi 13 ve Turuncu 13 boyar maddeleri çalışmalar için seçilmiştir. Bu üç boyar maddenin biyosorpsiyonu için en uygun pH, başlangıç boyar madde konsantrasyonu, çalkalama hızı, sıcaklık, temas süresi ve biyokütle miktarı koşulları belirlenmiştir. Ayrıca boyar maddelerin FT-IR, toksisite, zeta potansiyeli analizleri yapılmıştır ve sentetik atık suda giderim yüzdesi araştırılmıştır. Çalışma sonucunda Sarı 85 boyar maddesinin %72,55, Mavi 13 boyar maddesi için % 72,06 ve Turuncu 13 boyar maddesinin % 76,34 renk giderim verimlerine ulaşılmıştır. Sentetik atık suya eklenen boyar maddelerin giderimi Sarı 85 boyar maddesi için % 64,49, Mavi 13 için % 32,40 ve Turuncu 13 boyar maddesi için de % 53,92 olarak belirlenmiştir. Her üç boyar madde sentetik suya ilave edildiğinde % 28,5 giderim gözlemlenmiştir. Toksikite analizlerine göre renk giderimi sonrasında her üç boyar maddenin toksisitesinde bir azalma olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar kelimeler: *Saccharomyces cerevisiae*, boyar madde, toksisite, biyosorpsiyon, immobilizasyon

SUMMARY

The waste as a result of industrial activity cause of destroying of ecosystem when they are linked to the carriage. Especially the dyestuff and chemicals which are produced by the textile industry affect the enviroment and the public health in negative way. Therefore, the importance of recycling such kind of subjects geting more serious day by day. In this study, decolorization of Yellow 85, Blue 13, Orange 13, Black 8, Red 3:1, Blue 49, Blue 72, Orange 12, Violet 1 dyes in aqueous solutions, has been investigated by *Saccharomyces cerevisiae* biomass immobilized on *Pinus nigra* cones. According to screening studies, Yellow 85, Blue 13 and Orange 13 chemical dyestuffs are particulary selected for further studies. In order to determine the optimum deolorization conditions for these dyes the effect of pH, initial dye concenration, stirring speed, temperature, contact time, for these dyes the effect of biomass amount has been investigates. Also, FT-IR, toxicity, potential of zeta potential analyses have been examined. The decolorization yield in syntetic waste water has been investigated.

According to results of the study, it has been found that the decolorizatian yield of was found as 72,55 %, 72,06 % and 76,34 % respectively. The colorization tielids in synthetic waste water was determined as 64.49% for Yellow 85, 32.40 % for Blue 13 and 53.92 % for Orange 13. 28.5% of decolorization yields achieved synthetic solution containing the three dyes simultaneously. According to toxicity analyses reductions in toxicity levels were observed for these dyes after decolorazation process.

TEŞEKKÜR

Gerek Laboratuvar çalışmalarında, gerekse derslerim ve tez çalışmalarında, beni yönlendiren ve deneysel çalışmalarım süresince her türlü olanağı sağlayan danışmanım Doç. Dr. Ahmet ÇABUK hocama;

Çalışmalarında yaptığımız Toksisite testi için Prof. Dr. Semra İLHAN, FT-IR analizleri için Doç. Dr. Okan Zafer YEŞİLEL'e ve Zeta potansiyeli ölçümü için; Prof Dr. Vural BÜTÜN'e

Çalışmalarım sırasında beni destekleyen, her zaman yanımda olup yardım eden arkadaşlarım Yağmur TOPTAŞ ve Burçin ÖZÇELİK'e;

Hayatımın başlangıcından beri hep yanımda olup beni destekleyen, hiçbir fedakarlıktan kaçınmayarak benim bu günlere gelmemi sağlayan aileme, ve her zaman yanımda olan Fırat YILMAZ'a;

Sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	V
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR,	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xv
1.GİRİŞ	1
2.GENEL BİLGİLER	4
2.1. Boya ve Boyar madde.....	4
2.2. Boyar madde Tarihçesi.....	6
2.3.Boyar maddelerin Sınıflandırılması.....	7
2.3.1. Boyar maddelerin çözünürlüklerine göre sınıflandırılması.....	7
2.3.1.1. Suda çözünen boyar maddeler.....	7
2.3.1.1.1. Suda çözünen anyonik boyar maddeler.....	7
2.3.1.1.2. Suda çözünen katyonik boyar maddeler.....	7
2.3.1.1.3. Zwitter iyon karakterli boyar maddeler.....	8
2.3.1.2. Suda çözünmeyen boyar maddeler.....	8
2.3.1.2.1. Substratta çözünen boyar maddeler.....	8
2.3.1.2.2. Organik çözücüde çözünen boyar maddeler.....	8
2.3.1.2.3. Geçici çözünürlüğü olan boyar maddeler.....	8
2.3.1.2.4. Polikondenzasyon boyar maddeleri.....	8
2.3.1.2.5. Elyaf içinde oluşturulan boyar maddeler.....	8
2.3.1.2.6. Pigmentler.....	8
2.3.2. Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırma.....	8

2.3.2.1. Bazik boyar maddeler.....	8
2.3.2.2. Asit boyar maddeler.....	9
2.3.2.3. Direkt boyar maddeler.....	9
2.3.2.4. Mordan boyar maddeler.....	9
2.3.2.5. Reaktif boyar maddeler.....	9
2.3.2.6. Küp boyar maddeleri.....	9
2.3.2.7. İnkişaf boyar maddeleri.....	10
2.3.2.8. Metal-kompleks boyar maddeleri.....	10
2.3.2.9. Dispersiyon boyar maddeleri.....	10
2.3.2.10. Pigment boyar maddeleri	10
2.3.3. Kimyasal Yapılarına Göre Boyar maddeler.....	11
2.3.3.1. Azo boyar maddeler.....	11
2.3.3.2. Nitro ve nitrozo boyar maddeleri.....	11
2.3.3.3. Polimetin boyar maddeleri.....	11
2.3.3.5. Aza [18] annulen boyar maddeleri.....	11
2.3.3.6. Karbonil boyar maddeleri.....	11
2.3.3.7. Kükürt boyar maddeleri.....	12
2.4. Boyar madde Haslıkları.....	12
2.5. Boyar maddelerin Çevreye Olan Etkileri.....	12
2.6. Tekstil Atık sularının Özellikleri.....	14
2.7. Atık su Arıtımında Kullanılan Yöntemler.....	15
2.7.1. Fiziksel Arıtım Yöntemleri.....	16
2.7.1.1. Izgaradan ve Elekten Geçirme.....	16
2.7.1.2. Kum Taneciklerini Tutma.....	16
2.7.1.3. Yüzen Maddeleri Tutma.....	16
2.7.1.4. Dengeleme.....	17
2.7.1.5. Çöktürme.....	17
2.7.1.6. Flotasyon (Yüzdürme).....	17
2.7.2. Kimyasal Arıtım Yöntemleri.....	18
2.7.2.1. Koagülasyon/Flokülasyon.....	18
2.7.2.2. H ₂ O ₂ -Fe (II) Tuzları (Fenton ayıracı)	18
2.7.2.3. Sodyum Hipoklorit (NaOCl).....	19
2.7.2.4. Cucurbituril ile Arıtım.....	19
2.7.3. Biyolojik Arıtım Yöntemleri.....	20
2.7.3.1. Aerobik Biyolojik Arıtım Sistemleri.....	20
2.7.3.2. Anaerobik Biyolojik Arıtım Sistemleri.....	20
2.7.4. İleri Arıtım Yöntemleri.....	21
2.7.4.1. İyon Değişirme.....	21
2.7.4.2. Membran Filtrasyonu.....	21
2.7.4.3. Ozonlama.....	22
2.7.4.4. Elektrokimyasal Yöntemler.....	23
2.7.4.5. Adsorpsiyon.....	24
2.8. Türkiye’de Su Kirliliği.....	25
2.9. Biyosorpsiyon.....	28
2.10. Biyosorpsiyonu Etkileyen Faktörler.....	28
2.10.1. Biyosobentin Yüzey Alanı.....	29
2.10.2. Biyosorbentin Partikül Boyutu.....	29
2.10.3. pH Değeri	30
2.10.4. Biyosorpsiyon Sıcaklığı.....	30

2.10.5. Çalkalama Hızı.....	30
2.11. Biyosorpsiyonda Kullanılan Biyosorbentler.....	31
2.12. Fungal Biyosorbentler ve Avantajları.....	34
2.13. Funguslarla Yapılan Biyosorpsiyon Çalışmaları	34
2.14. <i>Saccaromyces cerevisiae</i>	35
2.15. İmmobilizasyonun Tarihçesi.....	36
2.16. İmmobilizasyon Yöntemleri.....	38
2.16.1. Taşıcuya Bağlama Yöntemi.....	38
2.16.2. Çapraz Bağlama Yöntemi.....	39
2.16.3. Tutuklama (Entrapping) Yöntemi.....	40
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	43
3.1. Mikroorganizmanın Kültürasyonu ve Biyosorbentin Hazırlanması.....	43
3.1.1. Çalışmada Kullanılan Mikroorganizma.....	43
3.1.2. <i>S. cerevisiae</i> 'nin <i>Pinus nigra</i> Kozalakları Üzerine İmmobilizasyonu.....	43
3.2. Stok Boyar madde Çözeltilerinin Hazırlanması.....	46
3.3. Tarama çalışması.....	47
3.4. Kesikli Sistemde Biyosorpsiyon Çalışmaları.....	48
3.5. Boyar maddelerin Biyosorpsiyonu için En Uygun Koşulların Belirlenmesi.....	48
3.5.1. pH Değerinin Boyar Madde Biyosorpsiyonu Üzerine Etkisi	48
3.5.2. Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonunun Biyosorpsiyonu Üzerine Etkisi... ..	48
3.5.3. Çalkalama Hızının Boyar Madde Biyosorpsiyonu Üzerine Etkisi.....	49
3.5.4. Sıcaklık Değerinin Boyar Madde Biyosorpsiyonu Üzerine Etkisi.....	50
3.5.5. Temas Süresinin Boyar Madde Biyosorpsiyonu Üzerine Etkisi.....	50
3.5.6. Biyokütle Miktarının Boyar Madde Biyosorpsiyonu Üzerine Etkisi.....	50
3.6. FT-IR Analizi.....	51
3.7. Sentetik Atık su Ortamında Biyosorpsiyon Uygulamaları.....	51
3.8. Toksikite Çalışmaları.....	52
3.9. Zeta Potansiyeli Ölçümü.....	53
4. BULGULAR.....	54
4.1. Boyar maddelerin Biyosorpsiyonu için En Uygun koşulların Belirlenmesi.....	54
4.1.1. pH Değerinin Boyar madde Biyosorpsiyonu Üzerine Etkisi.....	54
4.1.1.1. pH Değerinin Sarı 85 Boyar Maddesi Biyosorpsiyonu Üzerine Etkisi.....	54
4.1.1.2. pH Değerinin Mavi 13 Boyar Maddesi Biyosorpsiyonu Üzerine Etkisi.....	55
4.1.1.3. pH Değerinin Turuncu 13 Boyar Maddesi Biyosorpsiyonu Üzerine Etkisi.....	56
4.1.2. Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonunun Biyosorpsiyonu Üzerine Etkisi.....	57
4.1.2.1. Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonunun Sarı 85 Boyar Maddesi Biyosorpsiyonu Üzerine Etkisi.....	57
4.1.2.2. Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonunun Mavi 13 Boyar Maddesi Biyosorpsiyonu Üzerine Etkisi.....	58
4.1.2.3. Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonunun Turuncu 13 Boyar maddesi Biyosorpsiyonu Üzerine Etkisi.....	59
4.1.3. Çalkalama Hızının Boyar Madde Biyosorpsiyonu Üzerine Etkisi.....	60

4.1.3.1. Çalkalama Hızının Sarı 85 Boyar madde Biyosorpsiyonu Üzerine Etkisi.....	60
4.1.3.2.Çalkalama Hızının Mavi 13 Boyar Madde Biyosorpsiyonu Üzerine Etkisi.....	61
4.1.3.3. Çalkalama Hızının Turuncu 13 Boyar Madde Biyosorpsiyonu Üzerine Etkisi..	62
4.1.4.Sıcaklık Değerinin Boyar Madde Biyosorpsiyonu Üzerine Etkisi.....	63
4.1.4.1.Sıcaklık Değerinin Sarı 85 Boyar Maddesi Biyosorpsiyonu Üzerine Etkisi.....	63
4.1.4.2. Sıcaklık Değerinin Mavi 13 Boyar Maddesi Biyosorpsiyonu Üzerine Etkisi...	64
4.1.4.3. Sıcaklık Değerinin Turuncu 13 Boyar Maddesi Biyosorpsiyonu Üzerine Etkisi.....	65
4.1.5. Karıştırma Süresinin Boyar Madde Biyosorpsiyonu Üzerine Etkisi.....	66
4.1.5.1. Karıştırma Süresinin Sarı 85 Boyar Maddesi Biyosorpsiyonu Üzerine Etkisi..	66
4.1.5.2. Temas Süresinin Mavi 13 Boyar maddesi Biyosorpsiyonu Üzerine Etkisi.....	67
4.1.5.3. Temas Süresinin Turuncu 13 Boyar Maddesi Biyosorpsiyonu Üzerine Etkisi.....	68
4.1.6. Biyokütle Miktarının Boyar Madde Biyosorpsiyonu Üzerine Etkisi.....	69
4.1.6.1. Biyokütle Miktarının Sarı 85 Boyar Maddesi Biyosorpsiyonu Üzerine Etkisi..	69
4.1.6.2. Biyokütle Miktarının Mavi 13 Boyar Maddesi Biyosorpsiyonu Üzerine Etkisi	70
4.1.6.3. Biyokütle Miktarının Turuncu 13 Boyar Maddesi Biyosorpsiyonu Üzerine Etkisi.....	71
4.2. FT-IR Analizi.....	72
4.3. Sentetik Atık Su Ortamında Biyosorpsiyon Uygulamaları.....	75
4.4. Toksikite Çalışmaları.....	75
4.5. Zeta Potansiyeli Ölçümü.....	80
5.TARTIŞMA VE SONUÇ.....	81
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	93

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 3.1. <i>P. nigra</i> kozalakları üzerine immobilize <i>S. cerevisiae</i> kültürünün kontrol gruplarına ait fotoğraf.....	45
Şekil 4.1. İmmobilize <i>S. cerevisiae</i> biyokütlesi ilavesiyle Sarı 85 boyar maddesinin biyosorpsiyonuna ortam pH değerinin etkisi.....	54
Şekil 4.2. İmmobilize <i>S. cerevisiae</i> biyokütlesi ilavesiyle Mavi 13 boyar maddesinin biyosorpsiyonuna ortam pH değerinin etkisi.....	55
Şekil 4.3. İmmobilize <i>S. cerevisiae</i> biyokütlesi ilavesiyle Turuncu 13 boyar maddesinin biyosorpsiyonuna ortam pH değerinin etkisi.....	56
Şekil 4.4 İmmobilize <i>S. cerevisiae</i> biyokütlesi ilavesiyle Sarı 85 boyar maddesinin biyosorpsiyonuna başlangıç boyar madde konsantrasyonunun etkisi	57
Şekil 4.5. İmmobilize <i>S. cerevisiae</i> biyokütlesi ilavesiyle Mavi 13 boyar maddesinin biyosorpsiyonuna başlangıç boyar madde konsantrasyonunun etkisi	58
Şekil 4.6. İmmobilize <i>S. cerevisiae</i> biyokütlesi ilavesiyle Turuncu 13 boyar maddesinin biyosorpsiyonuna başlangıç boyar madde konsantrasyonunun etkisi	59
Şekil 4.7 İmmobilize <i>S. cerevisiae</i> biyokütlesi ilavesiyle Sarı 85 boyar maddesinin biyosorpsiyonuna çalkalama hızının etkisi	60
Şekil 4.8 İmmobilize <i>S. cerevisiae</i> biyokütlesi ilavesiyle Mavi 13 boyar maddesinin biyosorpsiyonuna çalkalama hızının etkisi	61
Şekil 4.9 İmmobilize <i>S. cerevisiae</i> biyokütlesi ilavesiyle Turuncu 13 boyar maddesinin biyosorpsiyonuna çalkalama hızının etkisi	62
Şekil 4.10 İmmobilize <i>S. cerevisiae</i> biyokütlesi ilavesiyle Sarı 85 boyar maddesinin biyosorpsiyonuna sıcaklık değerinin etkisi	63
Şekil 4.11. İmmobilize <i>S. cerevisiae</i> biyokütlesi ilavesiyle Mavi 13 boyar maddesinin biyosorpsiyonuna sıcaklık değerinin etkisi	64
Şekil 4.12. İmmobilize <i>S. cerevisiae</i> biyokütlesi ilavesiyle Turuncu 13 boyar maddesinin biyosorpsiyonuna sıcaklık değerinin etkisi	65

Şekil 4.13. İmmobilize <i>S. cerevisiae</i> biyokütlesi ilavesiyle Sarı 85 boyar maddesinin biyosorpsiyonuna karıştırma süresinin etkisi	66
Şekil 4.14. İmmobilize <i>S. cerevisiae</i> biyokütlesi ilavesiyle Mavi 13 boyar maddesinin biyosorpsiyonuna karıştırma süresinin etkisi	67
Şekil 4.15. İmmobilize <i>S. cerevisiae</i> biyokütlesi ilavesiyle Turuncu 13 boyar maddesinin biyosorpsiyonuna karıştırma süresinin etkisi	68
Şekil 4.16. İmmobilize <i>S. cerevisiae</i> biyokütlesi ilavesiyle Sarı 85 boyar maddesinin biyosorpsiyonuna biyokütle miktarının etkisi	69
Şekil 4.17. İmmobilize <i>S. cerevisiae</i> biyokütlesi ilavesiyle Mavi 13 boyar maddesinin biyosorpsiyonuna biyokütle miktarının etkisi	70
Şekil 4.18. İmmobilize <i>S. cerevisiae</i> biyokütlesi ilavesiyle Turuncu 13 boyar maddesinin biyosorpsiyonuna biyokütle miktarının etkisi	71
Şekil 4.19. Biyosorbent sisteminin FT-IR Spektrumu.....	73
Şekil 4.20. Sarı 85 boyar maddesinin FT-IR Spektrumu.....	73
Şekil 4.21. Mavi 13 boyar maddesinin FT-IR Spektrumu.....	74
Şekil 4.22. Turuncu 13 boyar maddesinin FT-IR Spektrumu.....	74
Şekil 4.23. Sarı 85 boyar maddesinin 5. ve 15. dakika toksisite grafiği.....	76
Şekil 4.24. Sarı 85 boyar maddesi yüklenmiş biyosorbent sisteminin 5. ve 15. dakika toksisite grafiği.....	77
Şekil 4.25. Mavi 13 boyar maddesinin 5. ve 15. dakika toksisite grafiği.....	77
Şekil 4.26. Mavi 13 boyar maddesi yüklenmiş biyosorbent sisteminin 5. ve 15. dakika toksisite grafiği.....	78
Şekil 4.27. Turuncu 13 boyar maddesinin 5. ve 15. dakika toksisite grafiği.....	78
Şekil 4.28. Turuncu 13 boyar maddesi yüklenmiş biyosorbent sisteminin 5. ve 15. dakika toksisite grafiği.....	79
Şekil 4.29. Biyosorbent sisteminin farklı pH değerlerindeki zeta potansiyeli değerleri.....	80

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1. Kromofor ve oksokrom gruplar.....	5
Çizelge 2.2. Kromojen ve oksokrom boyar maddeler.....	6
Çizelge 2.3. Kıta içi su kaynaklarının sınıflarına göre genel kalite kriterleri	27
Çizelge 2.4. Boyar madde biyosorpsiyonu çalışmalarında kullanılan biyosorbentlere örnekler.....	32
Çizelge 2.5. Boyar madde gideriminde kullanılan immobilize biyokütlelere örnekler....	41
Çizelge 3.1. <i>S. cerevisiae</i> kültürünün büyümesi için gerekli malt sıvı besiyeri bileşenleri	43
Çizelge 3.2. <i>Pinus nigra</i> kozalakları üzerine <i>S. cerevisiae</i> immobilizasyonu ile biyosorbentin hazırlanması.....	45
Çizelge 3.3. Her bir boyar madde için belirlenen en yüksek absorbans elde edilen dalga boyları	46
Çizelge 3.4. Boyar maddelerin biyosorpsiyon verimleri.....	47
Çizelge 3.5. Kullanılan Sentetik Atık su bileşenleri	52
Çizelge. 4.1. Sarı 85, Mavi 13 ve Turuncu 13 boyar maddelerinin biyosorpsiyonu için seçilen en uygun koşullar.....	72
Çizelge. 4.2. En uygun biyosorpsiyon koşulları ile boyar maddelerin ve sentetik atıksıdaki boyar maddelerin giderim yüzdeleri.....	75
Çizelge 4.3. Sarı 85, Mavi 13 ve Turuncu 13 boyar maddeleri ve biyokütleyle muamele edilen boyar maddelerin toksisite yüzdeleri	76
Çizelge5.1. <i>Pinus nigra</i> kozalaklarında immobilize <i>S cerevisiae</i> biyosorbentinin Sarı 85, Mavi 13 ve Turuncu 13 boyar maddeleri ile muamele öncesi ve sonrasında yüzeydeki biyomoleküllerin değişimi.....	90

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Dünya yüzeyinin yaklaşık olarak %70'i sulardan oluşmaktadır ve yeryüzünün en değerli doğal kaynağının su olduğu inkar edilemez. Bu paha biçilmez bileşik olmadan dünya üzerinde hayat olması olanaksızdır. Buna rağmen su kaynaklarındaki kirlilik durumları çok yaygınlaşmıştır. Özellikle içilebilir su kaynakları orijinal özelliklerini giderek kaybetmektedir (Vijayaraghavan and Yun, 2008).

Su kaynaklarındaki kirlilik nedenleri doğrudan ve dolaylı kirlilik kaynakları olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Doğrudan kirlilik kaynaklarından endüstri kuruluşlarının atıkları, rafineriler ve işlenmiş bitki atıkları, dolaylı kirlilik kaynaklarının içerdiği kirleticiler ise sulara karışarak toprağı yer altı su sistemlerini hatta yağmur suyu yoluyla atmosferi etkiler. Genellikle kirleticiler de iki sınıf altında incelenirler. Bunlar da organik ve inorganik kirleticilerdir. Bazı organik su kirleticileri endüstriyel çözücüler, uçucu organik bileşikler, insektisitler, pestisitler, boyar maddeler gibi kirleticileri içerir. İnorganik su kirleticileri ise metal, gübre gibi asidik kirleticileri içerir. (Vijayaraghavan and Yun, 2008). Bu kirleticilerin arıtımı için çeşitli fizikokimyasal ve biyolojik yöntemlerle endüstriyel atık suların alıcı ortama atılmasından önce arıtımı yapılmaktadır (Hai et al.,2007).

Boyar maddeler tekstil, boya, kağıt, baskı ve kozmetik endüstrilerinde sıkça kullanılmaktadır. Tahmini olarak yılda 280.000 ton boyar madde atık sularla birlikte alıcı ortama deşarj edilmektedir (Maas and Chaudhari, 2005). Tekstil endüstrileri, yaş dokuma süreçleri için çok büyük miktarlarda su ve kimyasal tüketmektedir. Gerek boyamada gerekse diğer işlemlerde kullanılan

bu organik ve inorganik formdaki bileşiklerin çeşitliliğine bağlı olarak, ortaya çıkan atık suların özellikleri de farklı olmaktadır (Kocaer ve Alkan, 2002). Renkli atık suların yeterli arıtımı yapılmadan alıcı sulara verilmesi sucul ortamlarda yaşayan canlılara ve insanlara doğrudan ve dolaylı olmak üzere kanserojenik, toksik, mutajenik etkileri olabilir. Ayrıca bu durum estetik açıdan da çevreye zarar vermektedir (Fernandes et al., 2004; Safarikova et al., 2005).

Boyar maddeler içerdikleri azo bağlarından dolayı parçalanmaya karşı dirençli oldukları için çevrede yüksek oranlarda birikme potansiyeline sahiptir. Asidik ve alkali şartlarda kararlı yapı göstermeleri, aerobik parçalanmaya, ısı ve ışığa karşı dayanıklı olmaları boyar maddelerin konvansiyonel arıtma yöntemleriyle arıtılmasını güçleştirmektedir; bu yüzden bazı durumlarda reaktif boyar madde arıtım işleminden %90 gibi yüksek oranda arıtılmadan çıktığı bilinmektedir (Ertuğrul ve Dönmez, 2009).

Gerek kirlenmiş alanların temizlenmesinde ve gerekse kirlenici potansiyeli olan teknolojilerin biyolojik yaklaşımlarla bütünleştirilmesi ile tekstil endüstrisinin bir atığı olan boyar maddelerin oluşturacağı kirlilik azaltılabilecektir (Gedikli vd., 2010). Çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemlerle boyar maddelerin giderimleri sağlanmaktadır. Koagülasyon/Flokülasyon, ozonlama iyon değişimi membran filtrasyonu, bunlardan bazılarıdır. Fakat bu teknolojiler genellikle renk gideriminde yetersiz, pahalı kalmaktadır ve doğal ortamlara uygulanması zor yöntemlerdir. Böylelikle çevre sağlığının korunması ve atıkların arıtımında anaerobik ve aerobik arıtım gibi biyolojik süreçler önem kazanmıştır. Diğer kimyasal ve fiziksel yöntemlere göre daha avantajlı olması verilen önemi arttırmıştır (Banat et al., 1996).

Biyosorpsiyon boyar maddelerin renk gideriminde kullanılan en etkili yöntemdir. Özellikle aktif karbonla yapılan biyosorpsiyon çok etkili olsa da fazla maliyetli olması kullanım alanlarını kısıtlamaktadır. Bu yüzden giderek ucuz biyosorbentlere yönelim başlamıştır. Biyolojik kaynaklı biyosorbentler maliyet açısından kimyasal kaynaklı olanlara göre daha ekonomik olarak elde

edilebilmektedir. Örneğin; kil, ağaç kabukları, kömür, mısır koçanı, buğday sapı gibi materyaller kullanılmaktadır. (Ramakrishna and Viraraghavan, 1997). Ancak bu ucuz biyosorbentler genellikle düşük adsorpsiyon kapasitesine sahip olmakta bu yüzden çok fazla miktarda biyosorbente ihtiyaç duyulmaktadır. Biyosorpsiyon kapasitesini arttırmak için hem ucuz hem de kolay ve fazla miktarda üretilebilirlikleri nedeniyle bakteri, fungus ve algler gibi çeşitli mikroorganizmalarla birlikte kullanılarak atık sulardan boyar madde giderimi çalışmaları artmıştır (Fu and Viraraghavan, 2001).

Çalışmada, Sarar Tekstil Fabrikasından (Eskişehir) temin edilen tekstil endüstrisinde kullanıldığı bilinen reaktif boyar madde grubundan Sarı 85, Mavi 13, Turuncu 13, Siyah 8, Kırmızı 3:1, Mavi 49, Mavi 72, Turuncu 12, Mor 1 olmak üzere dokuz boyar madde kullanılmıştır. Bir ön tarama çalışması yapılarak en yüksek biyosorpsiyon kapasitesine sahip Sarı 85, Mavi 13 ve Turuncu 13 boyar maddeleri seçilmiş ve bu boyar maddeler için renk giderimi araştırılmıştır. Biyosorbent olarak öğütülmüş *Pinus nigra* kozalakları üzerine immobilize edilen *Saccharomyces cerevisiae* hücreleri kullanılmıştır. Çalışmada boyar maddelerin biyosorpsiyonu için en uygun koşullar belirlenmiş; belirlenen en uygun koşullarda olası biyosorpsiyon mekanizmasının anlaşılabilmesi için FT-IR analizleri yapılmıştır. Ayrıca boyar maddelerin toksisitelerinde bir değişim olup olmadığı Mikrotox yöntemi ile toksisite analizleri yapılarak belirlenmeye çalışılmıştır. Elde edilen biyosorbentin söz konusu boyar maddeler için endüstriyel atık sulardaki etkinliğini belirlemek üzere hazırlanan sentetik atık su örneği model olarak seçilerek, biyosorpsiyon kapasitesi araştırılmıştır.

P. nigra kozalakları hem doğal bir biyosorbenttir hem de immobilizasyon için organik bir taşıyıcıdır. *Saccharomyces cerevisiae* kültürü de endüstride sıkça kullanılan üretimi ucuz ve kolay olan literatürde sıkça kullanılan bir mikropsal biyosorbenttir.

BÖLÜM 2

GENEL BİLGİLER

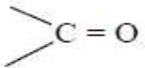
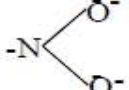
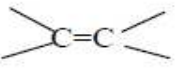
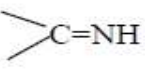
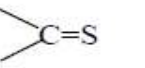
2.1. Boya ve Boyar Madde

İnsanlar, ilk çağlardan beri çevresinden faydalanmış, onu güzelleştirmeye ve korumaya çalışmıştır. Süslenme içgüdüğü nedeniyle doğadan birçok boya ve boyar madde elde etmiştir.

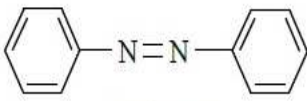
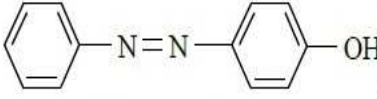
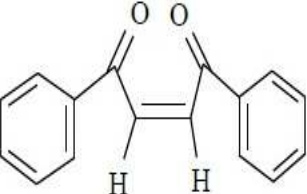
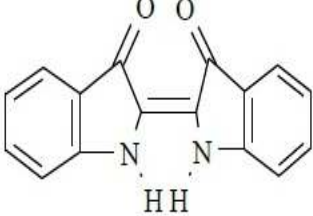
Konuşma dilinde çoğu kez boya ve boyar madde kelimelerini birbirini yerine kullanılır. Ancak bu iki sözcük eş anlamlı değildir. Boya; cisimlerin yüzeyinin ya dış tesirlerden korunması ya da güzel bir görünüm sağlanması için renkli hale getirilmesinde kullanılan maddelere denir. Genellikle boya olarak isimlendirdiğimiz maddeler anorganik, tekstilde kullanılan boyar maddeler ise organik yapıdadır. Bir bağlayıcı ile karışmış fakat çözünmemiş karışımlardır. Boyalar yüzeylerde hiçbir değişiklik yapmazlar ve uygulanan yüzeyden kazınarak uzaklaştırılabilirler. Boyar madde, bir materyale kendiliğinden ya da uygun reaksiyon maddeleri eşliğinde ilgisi olan, birlikte muamele edildiklerinde uygulandıkları yere renklilik kazandıran kimyasal madde olarak tanımlanabilir. Genellikle çözeltiler veya süspansiyonlar halinde çeşitli boyama yöntemleriyle uygulanırlar. Bütün boyar maddeler organik bileşiklerdir. Boyar maddelerle yapılan renklendirme boyalarla yapılan renklendirme işlemine benzemez. Boyar madde ile boyanan cisim arasında kimyasal bir olayla kararlı bir yapı oluşur. Boyar maddeyle boyanacak cisim devamlı ve dayanıklı bir şekilde boyar maddeyle birleşip cismin yüzeyini yapı bakımından değiştirir (Başer ve İnanıcı, 1990).

Boyar maddeler çift bağ içerirler. Hem kromofor hem de oksokrom grubu olan mezomer sistemlerdir. Kromofor grup görünür ışığı (400-750 nm dalga boyunda) absorbe eden ve boyar maddenin elyafın üzerine ve içine tutunması sağlayan bir gruptur. En önemli kromoforlar $-C=C-$, $-C=N-$, $-C=O$, $-N=N-$, $-NO_2$ ve $-NO$ gruplarıdır. Bu gibi gruplar görünür spektrumda adsorbent bantların ortaya çıkmasına neden olarak, basit aromatik yapıya renk kazandırır (Başer ve İnanıcı, 1990). Oksokromlar ise, elektron verici gruplardır. Yapısında ortaklaşmış elektron çifti bulundurlar, kromofor tarafından oluşturulan rengin çözünebilirliğini ve boyar maddenin ipliğe bağlanmasını sağlar. En önemli oksokromlar, NH_2 , $-NR_2$, $-NHR$, $-COOH$, $-SO_3H$, $-OH$ ve $-OCH_3$ gruplarıdır (Gomes, 2002; Başer ve İnanıcı, 1990).

Çizelge 2.1. Kromofor ve oksokrom gruplar (Başer ve İnanıcı, 1990).

Kromofor Gruplar		Oksokrom Gruplar	
$-\ddot{N} = \ddot{N}-$	Azo	$-HN_2$	Amino
	Karbonil	$-NHR$	Substitue amino
		$-NR_2$	
	Nitro	$-OH$	Hidroksil
	Etilen	$-SH$	Tiyoalkol
	Karbamino	$-OCH_3$	Metoksi
	Tiyokarbonil	$-SO_3H$	Sulfonik asid
$-N = O$	Nitrozo	$-O-C_6H_5$	Fenolik

Çizelge 2.2. Kromojen ve oksokrom boyar maddeler (Erdoğan, 2008)

Kromojen	Oksokrom	Boyarmadde
 <p>Azobenzen</p>	- OH	 <p><i>p</i>-hidroksi-azobenzen</p>
 <p>Dibenzoil-etilen</p>	H - N -	 <p>Indigo</p>

2.2. Boyar Madde Tarihi

Boyar maddelerin kullanılması binlerce yıl öncelere dayanmaktadır. İlk kullanılan boyar maddeler metal oksit karışımı, killi toprak ve bazı bitki özularıdır. Bunların su ile karıştırılarak boyanacak yere sürüldüğü sanılmaktadır. Eski Mısırlılar boyalara sağlamlık ve parlaklık vermek için zambak karıştırmışlardır. Bu tip boyar maddelere Mısır mumyalarında rastlanmıştır. Boyar maddelerin hava tesirinden ve nemden korunması için de üzerlerini mum tabakasıyla kaplamışlardır (Başer ve İnancıcı, 1990).

1856 yılında Perkin'in ilk sentetik boyar madde olan Mavein'i sentezlemesiyle sentetik boyar maddelerin üretimi başladı ve hızlı bir biçimde yaygınlaştı. Böylece doğal boyar maddelerin kullanılması büyük ölçüde azalmaya başladı. Kök boyanın temel boyar maddesi olan alizarin 1868 yılında Grabe ve Liberman tarafından sentezlendi. 1862 yılı P. Griess'in azo boyar maddelerinin sentezinin başlangıç yılıdır. Azo grubu içeren ilk asit boyar madde 1876'da bulunan Oranj II'dir. İlk asit boyar maddesi ise 1862 yılında Nicholson

tarafından anilin mavisinin sülfolanılmasıyla elde edildi. Anilin mavisi o zamanlar bazik bir boyar maddeydi. Indigo sentezi ilk olarak Adolf von Bayer tarafından bulunup, 1897'de piyasaya çıkarıldı. 1867 yılında ise Coupier, nigrosini buldu. İlk direkt boyar madde, 1884 yılında Böttiger tarafından bulunan D.Kırmızı Kongo'dur. İlk reaktif boyar madde, 1956 yılında bulunan Procion'lardır. İlk krom boyar madde 1869 yılında üretilen Alizarin Gelb 2G'dir. İlk kükürtlü boyar madde ise 1873 yılında elde edildi (Kuruoğlu, 2006).

Ülkemizde ise ilk kez 1943'de bir haki boyar madde üretim girişimi olmakla birlikte, 1966 yılında Polonya ve Sümerbank ortaklığı ile Tarsus'ta bir boyar madde fabrikası kurularak asit, direkt ve krom boyar maddeleri üretilmiştir (Kuruoğlu, 2006).

2.3. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması

Boyar maddelerin sınıflandırılma şekilleri farklılık göstermektedir. Sınıflandırmada çözünürlük, kimyasal yapı, boyama özellikleri, kullanım yerleri gibi çeşitli özellikler temel alınmaktadır.

2.3.1. Boyar Maddelerin çözünürlüklerine göre sınıflandırılması

2.3.1.1.Suda çözünen boyar maddeler

2.3.1.1.1. Suda çözünen anyonik boyar maddeler: En çok sülfonik (-SO₃⁻) bazen de karboksilik (-COO⁻) asitlerin sodyum tuzlarını içerirler. Renk anyonun izomerisinden gelir.

2.3.1.1.2. Suda çözünen katyonik boyar maddeler: Suda çözünmeyi sağlayan bazik bir grup (-NH₂) bulunur.

2.3.1.1.3. Zwitter iyon karakterli boyar maddeler: İçerisinde hem asidik hem de bazik grup bulundurur.

2.3.1.2. Suda çözünmeyen boyar maddeler

2.3.1.2.1. Substratta çözünen boyar maddeler: Suda ince süspansiyonlar halinde dağılırlar. Sentetik elyaf boyamada uygulanan boyar maddeler bunlardır.

2.3.1.2.2. Organik çözücüde çözünen boyar maddeler: Her çeşit organik çözücüde çözünebilen boyar maddelerdir.

2.3.1.2.3. Geçici çözünürlüğü olan boyar maddeler: Farklı indirgenme maddeleri kullanılarak suda çözülebilir hale getirilirler. Çözündükleri ortamda sonrasında yükseltgenerek suda çözünmez hale gelirler.

2.3.1.2.4. Polikondenzasyon boyar maddeleri: Uygulandıkları cisim üzerinde ya da cisimle ya da başka moleküllerle birleşip daha büyük moleküller oluşturabilirler.

2.3.1.2.5. Elyaf içinde oluşturulan boyar maddeler: Elyafın içinde kimyasal reaksiyonlarla iki farklı bileşenden oluşan boyar maddelerdir. Suda çözünmezler.

2.3.1.2.6. Pigmentler: Hiçbir substrata karşı afiniteleri olmayan boyar maddelerdir.

2.3.2. Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırma

2.3.2.1. Bazik boyar maddeler: Organik bazların hidroklorürleri şeklinde olup katyonik grubu renkli kısımda taşırlar. N veya S atomu içerirler. Yapılarından dolayı bazik (proton alan) olarak etki ettiklerinden anyonik grup

içeren liflerle bağlanırlar. Elyaf-boyar madde ilişkisi iyoniktir. Boyamadde katyonu, elyafın anyonik gruplarıyla tuz oluşturur (Başer ve İnanıcı, 1990).

2.3.2.2. Asit boyar maddeler: OH-, SO₃H-, COOH- gibi oksokrom gruplarını içerirler. Bu boyar maddeler Na⁺, Ca⁺, NH₄⁺ gibi gruplarla tuz oluştururlar ve çözelti içinde negatif yükü verecek şekilde iyonlaşır (Rys and Zollinger, 1972).

2.3.2.3. Direkt boyar maddeler: Bunlar genellikle sülfonik, bazen de karboksilik asitlerin sodyum tuzlarıdır. Suda çözünebilir bileşikler olan direkt boyar maddeler önceden bir işlem yapılmaksızın boyar madde çözeltisinden selüloz veya yüne doğrudan doğruya çekilirler. Elyafın iç misellerinde hiçbir kimyasal bağ meydana getirmeksizin depo edilirler (Başer ve İnanıcı, 1990).

2.3.2.4. Mordan boyar maddeler: Mordan, boyar maddeyi elyafa tespit eden madde veya bileşim anlamına gelir. Boyar madde asidik veya bazik fonksiyonel gruplar içerir, bitkisel ve hayvansal elyaf ile kararsız bileşikler oluşturur. Bu nedenle hem elyafa hem de boyar maddeye aynı kimyasal ilgiyi gösteren bir madde (mordan) önce elyafa yerleştirilir; daha sonra elyaf ile boyar madde suda çözünmeyen bir bileşik vermek üzere reaksiyona sokulur. Böylece boyar maddenin elyaf üzerine tutunması sağlanır (Başer ve İnanıcı, 1990).

2.3.2.5. Reaktif boyar maddeler: Reaktif boyar maddeler selülozik elyafın boyanmasına ve baskısına yarayan çok nemli bir boyar madde grubudur. Ayrıca çok fazla olmamakla beraber yün ipek naylon ve deri boyamada kullanılmaktadır. Boyama koşullarında elyaf ile kimyasal reaksiyona girerek kovalent bağ oluşturduklarından meydana gelen boyamanın yaş haslıkları iyidir (Şenel, 2006).

2.3.2.6. Küp boyar maddeleri: Pratik olarak suda çözünmeyen, fakat indirgeme ile sulu alkali çözeltide çözünebilir bir bileşiğe dönüştürülebilir

renkli karbonil bileşiklerdir. Işığa ve tüm yaş işlemlere karşı yüksek haslıklar göstermesine rağmen, elyafın içine nüfuz etmiş düzgün boyamaların elde edilmesi zor ve renkler donuktur (Vursavuş, 1999).

2.3.2.7. İnkişaf boyar maddeleri: Tekstil maddesi üzerinde, çözünmeyen azo boyar maddelerini oluşturmak için kullanılan boyar maddelerdir. İnkişaf boyar maddeleri, azo boyar maddelerin bir çeşididir (Başer ve İnancı, 1990).

2.3.2.8. Metal-kompleks boyar maddeleri: Bu boyar maddeler, haslık özelliklerini arttırmak için iki boyar madde molekülüne bağlı bir metal (genellikle krom) molekülü içerirler. Renkler, asit boyar maddeleri kadar parlak değildir. Bunlar; yün, ipek, naylon, akrilikler, modakrilikler ve vinilden türevi liflerde kullanılır (Başer ve İnancı, 1990).

2.3.2.9. Dispersiyon boyar maddeleri: Suda eser miktarda çözünebildiklerinden dolayı elyafa sudaki dispersiyonları halinde uygulanırlar. Boyar maddeler, boyama işlemi sırasında dispersiyon ortamından elyaf üzerine difüzyon yolu ile çekilirler. Boyama, boyar maddenin elyaf içinde çözünmesi şeklinde gerçekleşir. Poliester, poliamid ve akrilik elyafın boyanmasında kullanılırlar (Vursavuş, 1999).

2.3.2.10. Pigment boyar maddeleri: Tekstil liflerine herhangi bir afinitesi yoktur. Su ve pek çok kimyasal çözücüde çözünmeyen organik ve anorganik kaynaklı boyar maddelerdir. Organik sentez yolu ile elde edilirler, anorganikler; İS (siyah), TiO₂ mineral esaslı ve demiroksit gibi metalik pigmentlerde vardır. İndeksteki bütün ticari boyar maddelerin %25'ini oluştururlar (Başer ve İnancı, 1990).

2.3.3. Kimyasal Yapılarına Göre Boyar Maddeler

2.3.3.1. Azo boyar maddeler: Organik boyar maddeler içinde en önemli sınıfı oluşturan boyar madde sınıfıdır. Yapısında kromofor grup olan azo (-N=N-) grubu bulunur. Azo boyar maddeleri genel olarak (-N=N-) şeklinde formüllendirilirler. Doğadaki boyar maddelerin hiçbirinde azo grubu yoktur. Bu sınıftaki boyar maddeler sentetik olarak elde edilirler. Sentezlerinin sulu çözelti içinde basitçe yapılmasının yanı sıra, başlangıç maddelerinin sınırsız olarak değiştirilebilmesi çok sayıda azo boyar maddesinin elde edilebilmesini sağlar (Vursavuş, 1999).

2.3.3.2. Nitro ve nitrozo boyar maddeleri: Yapılarında fenol, naftol, veya aromatik aminlerin nitro grubu vardır. En eski sentetik boyar maddelerdendir (Vursavuş, 1999).

2.3.3.3. Polimetin boyar maddeleri: Yapısında polimetin (-CH=) ve heteroatomlar bulunur. Fotoğrafçılıkta kullanılan boyar maddelerdendir (Vursavuş, 1999).

2.3.3.4. Arilmetin boyar maddeleri: Genel formülleri (-CH-) ya da (-N=) olan boyar maddelerdir (Vursavuş, 1999).

2.3.3.5. Aza [18] annulen boyar maddeleri: Aza [18] annulen boyar maddeleri pi elektronlu ve konjuge durumda çift bağları içeren döngüsel bir renk verici yapıya sahiptir. Kana kırmızı renk veren hemoglobin ve yeşil yaprakların boyar maddeleri ile fitalosiyanın boyar maddeleri örnek olarak verilebilir (Vursavuş, 1999).

2.3.3.6. Karbonil boyar maddeleri: Yapısında konjuge çift bağlar ve bunlara konjuge durumda en az iki karbonil grubu içeren bileşiklerdir (Vursavuş, 1999).

2.3.3.7. Kükürt boyar maddeleri: Yapılarında kükürt atomları bulunan ve normal olarak sodyumsülfürlü çözeltide boyama yapılan boyar madde sınıfıdır. Normal suda çözünmeyen kükürt boyar madde; çözünür indirgenmiş formda sodyum sülfür çözeltisiyle kumaşa aktarılan ve bunu izleyen bir oksidasyonla lif üzerinde tekrar çözünürlüğü olmayan hale getirilmesi şeklinde bir yöntemle uygulanan boyar madde olarak tanımlanabilir (Vursavuş, 1999).

2.4. Boyar madde Haslıkları

Haslık, bir tekstil malzemesinin üretim ve kullanım esnasında karşılaştığı çeşitli etkenlere karşı gösterdiği dayanıklılık derecesidir. Kullanılma sırasında istenilen haslıklar, ışık, yıkama, sürtünme, deniz suyu, ter, ütü ve çözücülerdir. Üretim sırasında istenilenler ise asit, alkol, soda, klor, karbonizasyon, su vb. haslıklardır (Sabit, 2001).

2.5. Boyar maddelerin Çevreye Olan Etkileri

Tekstil endüstrisinde arıtımı yapılamayan boyar maddeler çevreye atıldığında gözlemlenen ilk belirti renk kirliliğidir. Bu kirlilik en başta çevredeki görünümü bozmaktadır. Bununla birlikte koyu renkli boyar maddeler suyun üzerinde katman oluşturarak güneş ışınlarının geçirgenliğini azaltarak sudaki yaşamın fotosentetik aktivitesini engeller. Böylelikle sulardaki ekolojik denge bozulur (Mishra and Tripathy, 1993; Banat et al.,1996).

Bazı serbest amino grupları ile bazı azo boyar maddeler hariç arıtılmış formdaki azo boyar maddeler, direkt olarak çok az kanserojendir. Ancak, azo boyar maddelerin gideriminde azo boyar maddenin zincirlerinin kopması aromatik aminlerin oluşmasına sebep olmakta ve çeşitli aromatik aminlerde kanserojen olarak bilinmektedir (Pandey et al, 2006).

Tekstil atık sularındaki en önemli kirleticilerden biri olan sıcaklık ise sucul canlıların büyüme hızını yükselterek organik maddelerin dekompozisyonunu hızlandırır. Böylece oksijen tüketim hızı artar (Kök., 1998).

Bunların yanı sıra boyar madde içeren atık suların pH değerleri de çok farklıdır. Atılan atık suyun pH'ı 2 ile 12 arasında olabilmektedir. Bu çok geniş değerler suya asitlik ya da baziklik özelliği vererek sucul ekosistemin zarar görmesine neden olur (Aksu, 2004; Xian-Chun et al., 2006; Ozer vd., 2005).

Yapılan araştırmalar sonucunda birçok boyar maddenin mikrobiyal hücrelere adsorbe olduğu belirlenmiştir. Bu boyar madde-mikroorganizma kompleksi yüksek organizasyonlu canlılar tarafından sindirilebilir ve böylece besin zincirine girer. Ayrıca bu tür sucul canlıların insanlar tarafından tüketilmesi sonucunda boyar maddeler insanların vücuduna girmiş olur. Bu şekilde besin zinciri yoluyla yüksek organizasyonlu canlıların vücuduna girdiğinde risk oluşturulabilecek en önemli boyar madde grubu azo boyar maddelerdir. Her ne kadar yaygın olarak kullanılan azo boyar maddeler sitotoksik, mutajenik veya kanserojenik etkilere sahip olmasa da, yapılan bazı çalışmalarla intestinal mikrobiyota üyelerinde ve bazen de memelilerde bulunan azoredüktazların azo bağının koparılmasının katalizleyerek aromatik aminler oluşturulabileceği tesbit edilmiştir. Benzidin gibi aromatik aminler, insanlarda üriner mesane kanserini, bazı hayvanlarda ise tümör oluşumunu teşvik etmektedir (Gedikli, 2008; Chung and Stevens, 1992; Kalemtaş, 2002).

Tekstil endüstrisinde boyama sürecinin değişik basamaklarında sıcaklığı 90 °C'ye kadar varan yıkama suları kullanılır. Tekstil atık suların yaklaşık 40 °C' ye kadar varan sıcaklığı bu yıkama sularının kullanılmasının bir sonucudur. Atık su sıcaklığının bu kadar yüksek olması nedeniyle atık su sıcaklığı yılın çoğu zamanlarında yerel hava sıcaklıklarından daha yüksektir ve sadece en sıcak yaz aylarında biraz daha düşüktür. Döküldüğü su ortamlarında yaklaşık 1,5 °C'lik değişiklik meydana getiren bu atık sular çözülmüş oksijen düzeyinin azalmasına ve böylece canlılar arasındaki dengenin bozulmasına neden olur (Willettts and Ashbolt, 2000; Fu and Viraraghavan, 2001; Kalemtaş, 2002).

Tekstil endüstrisinden atık sular yüksek oranda çözülmüş katı madde içerir ve yüksek kimyasal oksijen ihtiyacı değerlerine sahiptir. Bu nedenle

sularda ekolojik zarara yol açarlar. Ayrıca bu tür atık sularda pH değeri de oldukça değişkendir ki bu durum kimyasal ve biyolojik arıtım süreçlerini güçleştirir. Sucul çevrelerdeki boyar maddelerin, mikrobiyal populasyonları ve bunların aktivitelerini etkilediği de tespit edilmiştir. Azoboyar maddeler hem aktif çamur hem de akarsulardaki mikrobiyal oksidasyon süreçlerini inhibe etmektedir (Gedikli, 2008; Kalemtaş, 2002)

2.6. Tekstil Atık sularının Özellikleri

Atık su; evsel, endüstriyel, tarımsal ve diğer kullanımlar sonucunda kirlenmiş, özellikleri kısmen ya da tamamen değişmiş sular ile maden ocakları ve cevher hazırlama tesislerinden kaynaklanan sular, yapılaşmış kaplamalı ve kaplamasız şehir bölgelerinden cadde, otopark ve benzeri alanlardan yağışların yüzey veya yüzey altı akışa dönüşmesi sonucunda oluşan sular olarak tanımlanabilir (Akın, 2008).

Atık sular içerisinde arıtımı en zor olanı, boyar madde içeren tekstil atık sularıdır. Çünkü boyar maddeler genellikle sentetik olarak üretilirler ve onları daha sabit, arıtımını zor hale getiren kompleks aromatik moleküler yapıları vardır (Forgacs et al., 2004).

Günümüzde tahmini olarak 100.000'in üzerinde sentetik boyar madde ticari olarak kullanılmakta ve yılda 700.000 ton boyar madde üretimi yapılmaktadır (Gupta and Suhas 2009; Aksu, 2004). Üretilen bu boyar maddeler pek çok alanda kullanılmaktadır. Tekstil endüstrisi toplam boyar madde tüketiminde yaklaşık %67'lik paya sahiptir. Tekstil endüstrisinde, haşıl sökme, ağartma, nötralizasyon, boyama, basma ve yıkama işlemleri sırasında oldukça fazla miktarda su kullanılmakta, bu nedenle oluşan atık suyun miktarı da çok fazla olabilmektedir. Sabitleme derecesi farklı olan boyar maddeler asla tamamen arıtılamamaktadır. Boyar maddelerin %10-15'i çevreye atılmaktadır sonuçta da boyar madde kirliliği ortaya çıkmaktadır. Tekstil atık suların içinde bulunan boyar maddelerin yapısında bulunan aromatik amin gruplar da boyar

maddelere toksik etki kazandırmaktadır. Bununla birlikte pek çok sentetik boya ların da kanserojen ve mutajen etkisi vardır (Gupta and Suhas, 2009).

Sentetik boyar maddeler üretim koşullarına ba ğlı olarak toksik ağır metal kalıntıları da içermektedir. Metal, kimyasal olarak boyar madde molekülüne ba ğlıdır ve boyamada parçalanmadan ayrılamamaktır. Bu ağır metaller atık sularla birlikte çevreye atılınca sucul canlılar üzerinde zehirleyici etkiye sahip olur. Biyolojik olarak da indirgenemedikleri için giderimleri de oldukça zordur (Figueirodo et al., 2000).

Tekstil endüstrisinde kullanılan tek kimyasal madde boyar maddeler değildir. Boyar maddelerin dışında; poliakrilatlar, fosfonatlar, deflokulasyon ajanları (örneğin lignin), boyar maddeyi liflere fikse eden ajanlar da bulunabilmektedir (Vandevivere et al., 1998). Tekstil atık suları ayrıca biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOI), kimyasal oksijen ihtiyacı (KOI) ve askıda katı madde içerir (Kestio ğlu ve Yalılı, 2006). Biyolojik olarak zor ayrışan organik maddeler ve inhibitör bileşikler, adsorplanabilir klorlu bileşikler, pH ve tuzları (Şen ve Demirer, 2003) atık sulardaki di ğer kirleticilerdir (Mercimek, 2007).

2.7. Atık su Arıtımında Kullanılan Yöntemler

Tekstil atık sularının, birçok organik ve kimyasal madde içermeleri nedeniyle, çevreye atılmadan önce ön temizleme yapılması gerekir. Arıtım, suyun içerdiği kimyasal maddelerin çeşidine, miktarına ve atıldıkları sudaki seyrelme durumuna ba ğlıdır. Tekstil atık sularının arıtılması için genellikle birden fazla temel sürecin uygulanmasına gerek vardır.

Atık suların arıtım yöntemleri fiziksel, kimyasal ve biyolojik olmak üzere üç ana grupta toplanabilir. Ayrıca bazı ileri arıtım yöntemleri de geliştirilmiştir.

2.7.1.Fiziksel Arıtım Yöntemleri

Fiziksel arıtım yöntemleri, atık suyun içerdiği askıdaki katı maddeleri ve diğer iri katı maddeleri sudan ayırarak, çöken maddeleri atık sudan uzaklaştırmak için kullanılan yöntemlerdir. Aslında ileri aşamalarda yapılacak olan arıtma yöntemleri için ön işlemler olarak değerlendirilebilir. Asla tam bir arıtım sağlamazlar (Arceivala, 1998).

2.7.1.1.Izgaradan ve Elekten Geçirme

Atık suyun arıtım tesisine girişinde yer alan ilk işlemdir. Amaç, tekstil ürünlerinden çıkan katı parçacıkları, atık su yüzeyinde yüzen katı maddeleri uzaklaştırarak makinelerin etkilenmesini engellemektir. Izgaralar iki farklı büyüklüktedir. İnce izgaralar 15-30 mm'dir, kalın izgaralar ise 40-100 mm'dir. Aynı amaçlı kullanılan elekler de boyutlarına göre 5-15 mm olanları kalın, 0,25-5 mm olanları ince ve 0,020-0,035 mm mikro elekler olmak üzere üçe ayrılırlar (Samsunlu, 1987; Demir vd., 2000; Arceivala, 1998).

2.7.1.2.Kum Taneciklerini Tutma

Debisi 400 m³/saat'ten az olan küçük arıtma tesisleri için, elle temizlenen basit kum tutucular yapılır. Daha büyük tesislerde ise kum temizleme tertibatları bulunan daha detaylı kum tutucular vardır. 0,1-0,2mm'den küçük katı taneciklerin tutulması için kullanılır (Arceivala, 1998).

2.7.1.3.Yüzen Maddeleri Tutma

Endrüstriler süreçleri gereği yağ ya da gres üretebilirler. Bu gibi yüzen maddeleri tutmak için ön çökelme havuzunda bir köpük ve yağ toplayıcı vardır. Yağ kapanları, mümkün oldukça üretim ünitelerine yakın yapılmalı ve yağların diğer atıklara bulaşması önlenmelidir (Arceivala, 1998).

2.7.1.4.Dengeleme

Atık su arıtma tesisine endüstriyel atıklar da geliyorsa, genellikle bir dengeleme tankı gerekmektedir. Bu tankın işlevi; değişen debileri ve konsantrasyonu dengelemek, kendi kendine nötralizasyona yardımcı olmak, bazı süreçlerde ani atık boşaltımlarının etkisinden korumaktır. Diğer yandan, dengeleme havuzunda yapılan karıştırma ve havalandırma ile indirgenmiş bileşiklerin oksidasyonu ve BOİ azaltılması sağlanır (Arceivala, 1998).

2.7.1.5.Çökeltme

Yoğunluğu sudan büyük olan ve askıda kalan katı maddeleri veya belirli kimyasal işlemler sonucu çökebilir hale getirilen maddelerin yerçekimi etkisiyle çökmesi ve sudan uzaklaştırma işlemi belirli ölçüde oluşturulan havuzlarda yapılır. Bu işlem, tesise giren kum, çakıl ve diğer organik ve inorganik katı maddelerin çökeltme tanklarında ayrılmasında, suyun sertliğini gidermede kullanılan kimyasal maddelerin oluşturduğu yumakların ve çökeleklerin ayrılmasında, biyolojik süreç sonucunda oluşan biyokütlenin tanklarda ayrılmasında uygulanır. Bu havuzlar akış şekline göre yatay-paralel akımlı, yatay-spiral akımlı ve düşey-spiral akımlı olmak üzere üçe ayrılırlar (Demir vd., 2000).

2.7.1.6. Flotasyon (Yüzdürme)

Flotasyon, atık sularda bulunan sıvı ya da katı maddeleri yüzdürme işlemiyle yüzeyde toplayarak sudan ayırma işlemidir. Flotasyon işleminde suya gaz kabarcıkları verilir. Kabarcıklar sudaki atıkmaddelerin su yüzeyine doğru ilerlemesini sağlar. Sudan daha hafif olan ve çökelmeyen yağ damlacıkları da bu yöntemle yüzeye taşınabilir Bazen flotasyon işlemi kolaylaştırmak için kimyasal maddeler de kullanılabilir (Akın, 2008).

2.7.2. Kimyasal Arıtım Yöntemleri

2.7.2.1. Koagülasyon/Flokülasyon

Koagülasyon ve flokülasyon yöntemlerinde kimyasal maddeler kullanılır. En çok kullanılan kimyasallar $Al_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$, $FeSO_4$, Mg ve kireç sayılabilir (Kocaer ve Alkan, 2002). Son zamanlarda boyar maddelerin yapılarında meydana gelen değişimler boyar maddelerin bu kimyasallarla arıtılmasını güçleştirmektedir. Bu yüzden organik polimerler kullanılmaya başlanmıştır (Robinson et al., 2001).

Katyonik boyar maddeler kimyasal yapılarından dolayı ya çok az ya da hiç koagüle olmaz. Asit, direkt ve reaktif boyar maddeler ise koagüle olmakla birlikte oluşan flokların kalitesi çok zayıf olup ortama flokülant ilavesi bile çökelme verimini pek arttıramaz. Dispers boyar maddelerde ise koagülasyon ve flokülasyon yöntemleriyle tam bir renk giderimi sağlanamaktadır (Robinson et al., 2001).

2.7.2.2. H_2O_2 -Fe (II) Tuzları (Fenton ayırıcı)

Fenton ayırıcı Fe(II) tuzlarıyla aktive edilmiş hidrojen peroksit) biyolojik arıtmayı inhibe edici ya da toksik atık suların oksidasyonu için çok uygundur. Fenton ayırıcı ile yapılan arıtım, ön oksidasyon ve koagülasyon olmak üzere iki adımda gerçekleşir. Yapılan bir çalışmada fenton ayırıcıyla yapılan ön oksidasyon süresinde renk giderim hızının $KOİ$ giderim hızına göre daha yüksek olduğu ve renk ile $KOİ$ gideriminin büyük bir kısmının ön oksidasyon basamağında gerçekleştiği belirlenmiştir.

Atık suların fenton ayırıcı ile arıtılmasında renk yok edildiği gibi adsorbe olabilir organohalidler de giderilebilmektedir. Ayrıca, metal-kompleks türündeki boyar maddelerden kaynaklanan ağır metaller, demir oksitlerle birlikte

nötralizasyon basamağında çöktürülebilmektedir. Fenton ayırıcı ile arıtma bu açıdan H₂O₂ kullanılan yöntemlere göre daha avantajlı konumdadır.

KOİ, renk ve toksisite giderimi gibi avantajları yanında sürecin bazı dezavantajları da mevcuttur; süreç floklaşma işlemini de içerdiği için atık sudaki kirleticiler çamura transfer olurlar ve oluşan çamurun depolama problemi ortaya çıkar (Kocaer ve Alkan 2002).

2.7.2.3. Sodyum Hipoklorit (NaOCl)

Renkli atık suların kimyasal oksidasyonu klorlu bileşiklerle de mümkündür. Bu yöntemde, Cl⁻ ile boyar madde molekülünün amino grubuna etki eder ve azo bağının kırılmasını sağlar. Klor konsantrasyonundaki artışla birlikte renk giderimi de artar. Sodyum hipoklorit ile renk giderimi asit ve direkt boyar maddeler için tatmin edici sonuçlar vermektedir. Reaktif boyar madde arıtımı için ise daha uzun zamana ihtiyaç vardır. Metal kompleks boyar madde çözeltileri arıtmadan sonra kısmen renkli kalırken dispers boyar madde çözeltilerinde NaOCl ile renk giderimi gerçekleşmez. Son yıllarda alıcı ortamlardaki olumsuz etkilerinden dolayı boyar madde giderimi için klor kullanımı azalmıştır (Kocaer ve Alkan 2002).

2.7.2.4. Cucurbituril ile Arıtım

Cucurbituril, glikoluril ve formaldehitten oluşan bir polimerdir. Şeklinin, Cucurbitaceae bitki sınıfının bir üyesi olan balkabağına benzemesinden dolayı bu şekilde isimlendirilmiştir. İsimdeki uril, bu bileşiğin üre monomerini de içerdiğini ifade etmektedir. Yapılan çalışmalar bileşiğin çeşitli tipteki tekstil boyar maddeleri için oldukça iyi bir sorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu göstermiştir. Cucurbiturilin aromatik bileşiklerle kompleks oluşturduğu bilinmektedir ve reaktif boyar maddelerin adsorpsiyonu için bu mekanizmanın geçerli olabileceği düşünülmektedir. Diğer bir yaklaşım ise giderim mekanizmasının hidrofobik etkileşimlere veya çözünemez cucurbituril-boyar

madde-kasyon agregatlarının oluşumuna dayandığı doğrultusundadır (Kocaer ve Alkan 2002).

2.7.3. Biyolojik Arıtım Yöntemleri

Tekstil endüstrisi atık sularında yer alan ve klasik yöntemlerle arıtılmayan boyar maddelere karşı direnci fazla olan mikroorganizmalarla arıtımın yapılması yöntemidir. Atık suların biyolojik arıtımında önem taşıyan başlıca mikroorganizmalar; bakteriler, funguslar, algler ve bazı protistlerdir.

2.7.3.1. Aerobik Biyolojik Arıtım Sistemleri

Aerobik arıtım, oksijen kullanan mikroorganizmaların, atık sulardaki kirlilik yaratan maddeleri yan veya son ürünlere dönüştürmedir (Samsunlu, 1987). Bu arıtım sistemlerinde en çok aktif çamur sistemi, havalandırılmalı lagünler stabilizasyon havuzları damıtmalı filtreler ve biyodiskler kullanılmaktadır.

Havalandırma havuzları ve aktif çamur uygulamaları gibi biyolojik arıtım işlemleri BOİ ve askıdaki katı maddelerin giderilmesinde genel olarak etkili olmakla beraber, rengin giderilmesinde etkili olamamaktadır. Oysa boyar maddeli atık sulardan rengin uzaklaştırılması kimyasal ve biyolojik oksijen ihtiyacının büyük bir kısmını oluşturan renksiz organik maddelerin uzaklaştırılmasından daha önemlidir (Banat et al., 1996).

2.7.3.2. Anaerobik Biyolojik Arıtım Sistemleri

Anaerobik arıtma sistemleri biyolojik ve fizikokimyasal arıtmalarda oluşan arıtma çamurlarının stabilizasyonunda uygulandığı gibi endüstriyel ve evsel nitelikli, askıda katı madde içeren veya içermeyen sıvı atıkların arıtımında da kullanılmaktadır (Online).

Atık su içerisindeki organik maddelerin anaerobik ortamda ayrışması en basit haliyle iki temel aşamada gerçekleşmektedir. İlk aşamada (hidroliz ve asit fermentasyonu), organik maddelerin asit bakterileri tarafından organik asitlere, alkollere ve CO₂'ye dönüşümü gerçekleşmektedir. İkinci aşama (metan oluşumu) ise asit bakterilerinin parçalama reaksiyonları sonucunda oluşan ürünlerin, metanojenler tarafından metan, CO₂ ve suya dönüştürülmesini içermektedir (Online).

Bu süreçler sonucu oluşan metan gazının kalorifik değeri yüksektir ve enerji kaynağı olarak kullanılabilir. Anaerobik arıtma esnasında yağlar, proteinler, karbonhidratlar, amino asitler ve organik asitler gibi kompleks veya monomer yapıda olan çeşitli organik maddeler parçalanabilmektedir. Bu farklı reaksiyonlar sonucunda oluşacak metan miktarları da farklılık göstermektedir. Örneğin; yağların ayrışması sonucunda yüksek metan yüzdesine sahip biyogaz elde edilebilirken, protein ve karbonhidratların parçalanmasında daha az miktarda biyogaz ve metan yüzdesi elde edilmektedir (Online).

2.7.4.İleri Arıtım Yöntemleri

2.7.4.1.İyon Değişirme

Atık sularındaki istenmeyen anyonik ve katyonik bileşiklerin uygun bir iyon değiştirici kullanılarak uzaklaştırılmasıdır. Dispers boyar maddeler için uygun olmayan bu yöntemin maliyetinin oldukça yüksek olmasının yanında, boyar maddelerin çok farklı kimyasal yapıya sahip olması bu yöntemin kullanımını sınırlar (Robinson et al., 2001)

2.7.4.2.Membran Filtrasyonu

Bu yöntemle boyar maddenin sürekli olarak arıtılması, konsantre edilmesi ve en önemlisi atık sudan ayrılması mümkün olmaktadır. Diğer yöntemlere göre en önemli üstünlüğü sistemin sıcaklığa, beklenmedik bir kimyasal çevreye ve mikrobiyal aktiviteye karşı dirençli olmasıdır. Ters osmoz

membranları çoğu iyonik türler için %90'nın üzerinde verim gösterir ve yüksek kalitede bir geçirgenlik sağlar. Boyar madde banyoları çıkış sularındaki boyar maddeler ve yardımcı kimyasallar tek bir basamakta giderilmiş olur. Ancak yüksek ozmotik basınç farklılığı ters osmoz uygulamalarını sınırlandırmaktadır. Nanofiltrasyon membranları negatif yüzeysel yüklerinden dolayı iyon seçicidirler. Membranların bu karakteristiğine bağlı olarak boyar maddeli atık sularda bulunan bir kısım yardımcı kimyasal membrandan geçebilmektedir. Membran teknolojileri, ayırmadan sonra kalan konsantre atığın bertaraf problemlerine neden olması, sermaye giderlerinin yüksek olması, membranın tıkanma olasılığı ve yenilenme gerekliliği gibi dezavantajlara da sahiptir (Kocaer ve Alkan 2002).

2.7.4.3.Ozonlama

Ozon uygulamaları 70'li yılların başında başlamıştır. Ozonlama ile dikkate değer boyutlarda renk giderimi sağlanabilmektedir. Ozonlama sonucu elde edilen renk giderimi boyar maddenin cinsine göre farklılık göstermektedir. Strickland ve Perkins (1995) tarafından yapılan çalışmada 30 dakikalık bir zaman süresince ozonlanan azoik, dispers/sülfür ve reaktif boyar madde içeren atık sularda başarılı bir renk giderimi sağlanırken, Vat boyar maddesi içeren atık su için aynı başarıyı gösterememiş ve renk giderimi %50 ile sınırlı kalmıştır. Boyar madde banyosu çıkış sularının ozonlandıktan sonra tekrar kullanılabilmesi tesis için kimyasal madde ve su tasarrufu sağlamakta, atık su arıtma tesisinin yükü azalmaktadır. Yüksek kararsızlığına bağlı olarak oldukça iyi bir yükseltgen olan ozon aynı zamanda tekstil yaş süreçlerinden kaynaklanan atık sularda bulunan yüzey aktif maddeler ve taşıyıcılar gibi diğer kirleticilerin giderilmesine de yardımcı olmaktadır. Ozonla oksidasyon, klorlu hidrokarbonların, fenollerin, pestisitlerin ve aromatik hidrokarbonların parçalanmasında da oldukça etkilidir. Boyar madde içeren atık sulara uygulanan dozaj, toplam renge bağlıdır ve giderilecek KOİ bir kalıntı ya da çamur oluşumuna veya toksik ara ürünlerin oluşumuna neden olmaz. Boyar madde içeren atık suların ozonlanmasında hız sınırlayıcı basamak ozonun gaz fazından

atık suya olan kütle transferidir. Azo boyar madde içeren atık suların ozonlama yöntemiyle arıtıldığı bir çalışmada ozon transfer hızının, başlangıç boyar madde konsantrasyonuna, uygulanan ozon dozlaması ve sıcaklığa bağlı olarak arttığı belirtilmiştir. Çalışmanın sonucunda ozonlamanın kimyasal oksijen ihtiyacını %27 ile %87 oranında düşürebildiği ve atık suyun biyolojik parçalanabilirliğini 11 ila 66 kez arttırabildiği vurgulanmıştır. Diğer önemli bir avantaj ise ozonun gaz durumunda uygulanabilir olması ve dolayısıyla diğer bazı yöntemlerin aksine atık çamur oluşmamasıdır. Boyar maddelerdeki kromofor grupları genellikle konjuge çift bağlı organik bileşiklerdir. Bu bağlar kırılarak daha küçük moleküller oluşturabilir ve renkte azalmaya neden olabilirler. Bu küçük moleküller atık suyun kanserojenik ya da toksik özelliklerini arttırabilmektedir. Bu durumun önlenmesinde ozonlama ilave bir arıtım yöntemi olarak da uygulanabilmektedir. Yarı ömrünün kısa oluşu (ortalama 20 dakika) ozonlamanın en büyük dezavantajıdır. Alkali şartlarda ozonun bozunması hız kazandığı için atık suyun pH'ı dikkatle izlenmelidir. Ozonlama yönteminin diğer bir dezavantajı kısa yarı ömrüne bağlı olarak ozonlamanın sürekli olması gerekliliği ve yüksek maliyettir (Kocaer ve Alkan, 2002).

2.7.4.4. Elektrokimyasal Yöntemler

Bu yöntem 1990'ların ortalarında geliştirilen yeni bir yöntemdir. Elektrokimyasal bir reaksiyonda yük, elektrod ile iletken sıvı içindeki reaktif türler arasındaki arayüzeyde transfer olur. Elektrokimyasal bir reaktör bir anot, bir katot, bir iletken elektrolit ve güç kaynağından oluşmaktadır. Katotta yük reaksiyona giren türlere geçerek oksidasyon durumunda azalmaya neden olur. Anotta ise yük reaktif türlerden elektroda geçerek oksidasyon durumunu arttırır. Oksidasyon durumundaki değişimler türlerin kimyasal özelliklerinin ve formlarının değişmesine yol açar (Kocaer ve Alkan, 2002).

Boyar madde gideriminde etkili bir şekilde kullanılabilirliği açısından yöntem bazı önemli avantajlara sahiptir. Kimyasal madde tüketimi çok azdır veya yoktur ve çamur oluşumu sözkonusu değildir. Oldukça etkili ve ekonomik

bir boyar madde giderimi sağlar, renk gideriminde ve dirençli kirleticilerin parçalanmasında yüksek verim gösterir. Organik bileşiklerin elektrokimyasal yöntemlerle arıtımında söz konusu bileşikler anot üzerinde su ve karbondioksit okside olmaktadır. Önceleri anot olarak grafit sıklıkla kullanılmakta idi ancak son yıllarda yapılan çalışmalar elektro-oksidasyon için ince tabaka halinde soy metallerle (Platin, rutenyum vb.) kaplanmış titanyum elektrodlarının kullanımı üzerinde yoğunlaşmıştır. Tekstil boyar maddesi içeren atık sularının elektrokimyasal olarak arıtıldığı bir çalışmada titanyum/platin anodu kullanılmış ve 18 dakikalık bir aktif arıtım süresinden sonra KOİ, BOİ ve renkteki azalmanın % 80'leri aştığı belirlenmiştir. Pelegrini et al., (1999) tarafından yapılan diğer bir çalışmada fotokimyasal yöntemin ardından uygulanan elektrokimyasal yöntemin verimi belirgin olarak arttırdığı belirlenmiştir. Bu kombine sürecin kullanılmasıyla 120 dakikalık bir reaksiyon süresinde C.I. Reaktif Mavi 19 boyar maddesinin rengi tamamen giderilmiş ve %50 oranında mineralizasyon sağlanmıştır (Kocaer ve Alkan, 2002).

Yöntemin en büyük dezavantajı tehlikeli bileşiklerin oluşma olasılığıdır. Naumczyk et al., (1996) tarafından yapılan çalışmada tekstil atık sularının elektrokimyasal arıtımı sürecinde oluşan kloroorganik bileşik miktarlarının oldukça yüksek olduğu tespit edilmiştir. Yüksek akım hızlarının renk gideriminde doğrudan bir azalmaya neden olması diğer bir dezavantajdır. Kullanılan elektrik maliyeti diğer yöntemlerdeki kimyasal madde giderleriyle kıyaslanabilir niteliktedir (Kocaer ve Alkan, 2002).

2.7.4.5.Adsorpsiyon

Biyosorpsiyon olayı ilk defa 1773 yılında Scheele ile 1777 yılında Abbe Fontane tarafından keşfedilmiştir. 1785 yılında Leutiz aktif kömürün bazı çözeltilerin rengini giderdiğini gözlemiştir. Biyosorpsiyon üzerine ilk araştırmalar 1814' de Saussure tarafından yapılmıştır. 1881 yılında Kayser biyosorpsiyon terimini ileri sürmüştür (Atar, 2008).

Biyosorpsiyon, sıvı ya da gaz fazında çözülmüş halde bulunan maddelerin katı bir yüzey üzerinde yüzey gerilimini düşürmek amacıyla kimyasal ve fiziksel kuvvetlerle tutulmaları işlemi olarak da tanımlanabilir. En iyi adsorplayıcılar yapısı deniz süngerini andıran geniş gözenekli yüzeye sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek olan adsorplayıcılara örnek olarak aktif kömürü, kil minerallerini, zeolitleri ve çeşitli metal filizlerini verebiliriz. Moleküler elekler (sentetik zeolitler), silika jeller, metal oksitleri ve bazı özel seramikler adsorplama gücü yüksek olan yapay adsorplayıcılardır (Atar, 2008).

Biyosorpsiyon atık arıtımında maliyet düşüklüğü ve çevre dostu olması nedeni ile tercih edilen ileri bir arıtım yöntemidir. Biyosorpsiyon renk giderimi oldukça etkin bir yöntemdir. En yaygın olarak kullanılan adsorbant madde aktif karbon olmakla birlikte toz karbon, sepiyolit ve uçucu kül örnek olarak gösterilebilir (Nas, 2006).

Biyosorpsiyon fiziksel, kimyasal veya değişim biyosorpsiyonu şeklinde olabilir. Biyosorpsiyonun verimi yüzey alanına, pH'a, sıcaklığa, adsorbantın yapısına ve karışım özelliğine göre değişir. Biyosorpsiyon işlemi amacıyla en yaygın kullanılan adsorbant aktif karbondur. Aktif karbonun asidik, bazik ve dispers boyar maddeler için uygun olduğu ancak direk boyar maddelerde renk gideriminde düşük verimli olduğu belirtilmiştir. Aktif karbonun pahalı ve rejenerasyonunun zor olması yeni adsorbant maddelerinin denenmesini gündeme getirmiştir. Bu amaçla silika, kil, şekerkamış posası, mısır, pirinç, kitin, uçucu kül ve kömür gibi bir takım düşük maliyetli adsorbantlar kullanılmıştır (Robinson et al., 2001; Nas, 2006).

2.8. Türkiye’de Su Kirliliği

Türkiye’de Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, su kalite kontrolüne yönelik, yasal ve teknik esasları kapsamaktadır. Yönetmelikte kıta içi su kaynaklarının kullanımına göre sınıflandırılması ve her sınıf için gerekli su kalitesi parametreleri incelenmiştir. Bu yönetmelikten yararlanarak, başlıca dört

ana su sınıfının kullanım ve kalite kriterleri belirlenerek Çizelge 2.3'de sunulmuştur. Çizelgede kalite sınıfı içme ve kullanma sularını, II. kalite sınıfı yüzme, balıkçılık, rekreasyon sularını, III. kalite sınıfı endüstride, tarımda, balıkçılıkta kullanılan suları, IV. kalite sınıfı ise soğutma suyu olarak kullanılan suları kapsamaktadır (Akın, 2008).

Bu yönetmelikte renk parametresi yeterli olarak yer almamaktadır. Sadece suyun renginin alıcı ortamın renginden farklı olmaması ve ekosistemde su içi yaşam için gerekli fotosentez aktivitesini %90'dan fazla etkilemeyecek kadar olması istenmektedir (Akın, 2008).

Avrupa birliği ülkelerindeki ithalatçıların gündeme getirdiği ISO 9000, ISO 14000 ve EKOTEKS 100 gibi standartlardan sonra işletmeler atık suların renklerini gidermeye zorlamaktadır. Ülkemizdeki bu boşluğu gidermek amacıyla Avrupa Birliği normları arasında yer alan uygulanması kolay bir renk parametresi (RES) önerilmiştir (Barlas 1999).

Çizelge 2.3. Kıta içi su kaynaklarının sınıflarına göre genel kalite kriterleri (Resmi Gazete, 19919).

Su kalite parametreleri	Su kalite sınıfları			
	1	2	3	4
A.Genel fiziksel ve inorganik kimyasal parametreler				
1.Sıcaklık(°C)	25	25	30	>30
2. pH	6.5-8.5	6.5-8.5	6.0-9.0	6.0-9.0 dışında
3.Çözünmüş oksijen (mg O ₂ /l)	8	6	3	>3
4.Oksijen doygunluğu (%)	90	70	40	>40
5.Klorür iyonu (mg Cl ⁻² /l)	200	200	400	>400
6.Sülfat iyonu (mg SO ₄ /l)	200	200	400	>400
7.Amonyum azotu (mg NH ₄ ⁺ -N/l)	0.2	0.1	2	>2
8.Nitrit azotu (mg NO ₂ -N/l)	0.002	0.01	0.05	>0.05
9.Nitrat azotu (mg NO ₃ ⁻ -N/l)	5	10	20	>50
10.Toplam fosfor (mg PO ₄ ⁻³ -P/l)	0.02	0.16	0.65	>0.65
11.Toplam çözünmüş madde (mg/l)	500	1500	5000	>5000
12.Renk(Pt-Co standardı)	5	50	300	>300
13.Sodyum(mg/l)	125	125	250	>250
B.Organik parametreler				
1.KOI (mg/l)	25	50	70	>70
2.BOI5 (mg/l)	4	8	20	>20
3. Organik karbon (mg/l)	5	8	12	>12
4. Emülsifiye yağ ve gres (mg/l)	0.02	0.3	0.5	>0.5
5. Alkil benzen sülfonat (mg/l)	0.05	0.2	1	>1.5
C. inorganik endüstriyel kirlenme parametreleri				
1. Civa (µg/l)	0.1	0.5	2	>2
2. Kadmium (µg/l)	3	5	10	>10
3. Kurşun (µg/l)	10	20	50	>50
4. Arsenik (µg/l)	20	50	100	>100
5. Bakır (µg/l)	20	50	200	>200
6. Krom (toplam) (µg/l)	20	50	200	>200
7. Krom (VI) (µg/l)	0	20	50	>50
8. Kobalt (µg/l)	10	20	200	>200
9. Nikel (µg/l)	20	50	200	>200
10. Çinko (µg/l)	200	500	2000	>2000
11. Siyanür (toplam) (µg/l)	10	50	100	>100
12. Florür (µg/l)	1000	1500	2000	>2000
13. Serbest klor (µg/l)	10	10	50	>50
14. Sülfür (µg/l)	2	2	10	>10
15. Demir (µg/l)	300	1000	5000	>5000
16. Manganyum (µg/l)	100	500	3000	>3000
D. Organik endüstriyel kirlenme parametreleri				
1. Fenolik maddeler (uçucu) (mg/l)	0.002	0.01	0.1	>0.1
2. Mineral yağlar ve türevleri (mg/l)	0.02	0.1	0.5	>0.5
3. Toplam pestisid (mg/l)	0.001	0.01	0.1	>0.1
E. Biyolojik parametreler				
1. Fekal koliform/ 100 ml	10	2000	20000	>20000

2.9. Biyosorpsiyon

Kimyasal maddelerin mikrobiyal kütle tarafından biyosorpsiyonu veya kütlede birikimi biyosorpsiyon olarak ifade edilmektedir (Robinson et al., 2001). Biyosorpsiyon kirleticilerin atık sularından uzaklaştırılması için ölü ya da inaktif biyosorbentlerle yapılan alternatif bir teknolojidir (Aksu, 2006). Biyosorpsiyonda kullanılan biyolojik malzemeye biyosorbent denir. Bu biyolojik materyaller; bakteriler, algler, mantarlar, küfler vb. canlılardır. Son yıllarda birçok biyokütle karakterize edilmiştir. Bu biyoküteller karboksil, sülfat, fosfat ve amino grupları gibi farklı fonksiyonel gruplar içermektedir. Bu biyoküteller arasında mikrobiyolojik üretim sonucu ortaya çıkanlar, şeker üretiminde ortaya çıkan atıklar, yengeç kabuğu, yemiş kabukları, çay yaprağı atıkları, pirinç kabukları, tarım ve fermentasyon atıkları vb maddeler de yer almaktadır (Aksu ve Çağatay, 2006).

Biyosorpsiyonda pasif ya da aktif giderim söz konusu olabilir. Pasif giderimde, biyosorbent yüzeyindeki bağlayıcı bölgelere kirleticinin bağlanması yüzey biyosorpsiyonu, kompleks ve şelat oluşumu gibi mekanizmalarla gerçekleşir. Aktif giderim ise kirletici maddenin hücre içine alınımı şeklinde olup mikro çökeltme, hücre zarından sitoplazmaya taşınım ve sitoplazmadaki protein, lipid gibi yapılara bağlanma veya vakuollerde birikme şeklinde olur ve biyobirikim olarak adlandırılır (Aksu, 2004).

2.10. Biyosorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Suda çözünebilen (hidrofilik) bir madde, suda çözünemeyen (hidrofobik) diğer bir maddeye göre daha az biyosorbe olmaktadır. Benzer şekilde hidrofobik ve hidrofilik olan iki gurubu içeren bir molekülün hidrofilik ucu tutunmayı sağlayacaktır. Molekül büyüklüğü de biyosorpsiyonu etkilemektedir. Biyosorbentin gözenek büyüklüğüne uygun büyüklükte olan molekül daha iyi biyosorbe olmaktadır. Çok bileşenli çözeltiler içerisinde bulunan madde, saf

olarak bulunduğu çözeltilerdeki durumuna göre genellikle daha az biyosorbe olur. Bunun nedeni aynı çözücüde birlikte bulunduğu diğer maddelerle olan biyosorbe olma rekabetidir. Biyosorpsiyonu etki eden faktörlerin başlıcaları; yüzey alanı, biyosorbentın partikül boyutu, çalkalama hızı, ortamın pH değeri ve sıcaklıktır (Nas, 2006).

2.10.1. Biyosorbentın Yüzey Alanı

Sorpsiyon bir yüzey olayıdır. Bu nedenle en fazla biyosorpsiyon miktarı spesifik yüzey alanı ile doğru orantılıdır. Spesifik yüzey alanı, toplam yüzey alanının biyosorpsiyonda kullanılabilir kısmı olarak tanımlanır. Bu nedenle belirli ağırlıktaki katı sorbentın sağlayacağı sorpsiyon kirletici miktarı, katının daha küçük parçalara ayrılmış ve poroz (gözenek) hali için daha büyüktür. Dolayısı ile sorpsiyon miktarı, katı biyosorbentın birim yüzey ağırlığı ve çok gözenekli olması ile artış gösterir. Biyosorbentın yüzey alanı genişledikçe adsorplanan miktarı da artmaktadır (Nas, 2006).

2.10.2. Biyosorbentın Partikül Boyutu

Bir adsorbat partikülünün büyüklüğü, sorpsiyon hızını etkiler. Yani biyosorpsiyon hızı, partikül boyutu azaldıkça artmaktadır. Sabit boyuttaki partiküllerin biyosorpsiyon hızı ve biyosorpsiyon oranı belli bir boyut aralığındaki sorbentın miktarı ile yaklaşık lineer olarak değişmektedir. Bu miktar çözeltilerdeki kalan safsızlık konsantrasyonunda büyük değişimler meydana getirmemektedir. Kalan safsızlık konsantrasyonundaki büyük farklar, sorpsiyon kapasitesi ve hızı için ikinci bir değişkeni işaret etmektedir. Atık su arıtımında kullanılan toz aktif karbonların biyosorpsiyon hızı granül aktif karbonların biyosorpsiyon hızından daha büyüktür (Nas, 2006).

2.10.3. pH Değeri

Biyosorpsiyonu etkileyen en önemli faktör ortamın pH değeridir. Biyosorpsiyonun meydana geldiği çözeltilinin pH değeri bir veya birkaç nedenden dolayı biyosorpsiyon miktarını etkilemektedir. Hidrojen (H^+) ve hidroksil (OH^-) iyonlarının kuvvetli bir şekilde biyosorbe olmalarından dolayı diğer iyonların biyosorpsiyonu çözeltilinin pH'ından etkilenmektedir. Asidik veya bazik bileşiğin iyonlaşması biyosorpsiyonu etkilemekte ve pH'da iyonlaşma derecesini kontrol etmese bile biyosorpsiyonu etkilemektedir. Biyosorpsiyon işleminde farklı iyonların farklı pH değerlerinde adsorblanması ancak spesifik pH değerlerinde önemli iken, anyonik iyonların biyosorpsiyonu ise düşük pH değerlerinde gerçekleşerek hemen hemen %100 iyon giderme verimine sahip olmaktadır. Genel olarak tipik organik kirleticilerin sudan biyosorpsiyonu azalan pH ile artmaktadır (Nas, 2006).

2.10.4. Biyosorpsiyon Sıcaklığı

Biyosorpsiyon reaksiyonları sıcaklığa bağlı olarak endotermik veya ekzotermik oluşuna göre değişir. Birçok reaksiyonda genellikle sıcaklık arttığında reaksiyon hızının arttığı ifade edilmektedir. Biyosorpsiyon işleminde ise sıcaklık önemli bir kriter olup, biyosorpsiyon hızını etkilemektedir (Nas, 2006).

2.10.5. Çalkalama Hızı

Biyosorpsiyon hızı, ortamın karıştırma hızına bağlı olarak ya film difüzyonu ya da por difüzyonu ile kontrol edilmektedir. Düşük karıştırma hızlarında partikül etrafındaki sıvı film kalınlığı fazla olacak ve film difüzyonu hızı biyosorpsiyonu sınırlayan etmen olacaktır. Eğer sistemde yeterli bir karışım sağlanır ise, film difüzyon hızı, hızı sınırlandıran etmen olan por difüzyon noktasına doğru artar. Genelde por difüzyonu yüksek hızda karıştırılan kesikli sistemlerde biyosorpsiyon hızını sınırlayıcı en önemli etmendir (Nas, 2006).

2.11. Biyosorpsiyonda Kullanılan Biyosorbentler

Biyosorbentler bakteri, fungus, alg, endüstriyel atık, bitki ya da hayvansal kökenli olabilir (Alluri et al., 2007; Asma Saeed et al., 2005; Gupta et al., 2000; Ivo et al., 2001; Muraleedharan et al., 1995; White and Gadd, 1995; Park, 2010). Çevre biyoteknolojisinin gelişmesiyle maya, bakteri ve fungus temelli biyosorbentlerin de kullanım alanları artmıştır (Tunali vd., 2006; Aksu, 2004). Biyosorbentler düşük ve yüksek biyosorpsiyon yapanlar olarak ikiye ayrılabilir. Düşük biyosorbentler su yosunu gibi çevreden direk toplanmış maddelerdir endüstri ürünleri ya da atıkları ve şarabı bira fermentasyonunda kullanılan mayalar bu gruptadır. Yüksek verimliliğe sahip biyosorbentler ise özel koşullarda üretilmektedir. Çok iyi biyosorpsiyon yapma yeteneğine sahip olup yenilenme özellikleri vardır (Aksu, 2004).

Biyosorpsiyonda daha çok ölü biyokütleler kullanılmaktadır ve canlı mikroorganizmalarla yapılan biyoakümülyasyona göre kullanım alanı daha geniştir (Volesky,1990; Park, 2010). Ayrıca mikroorganizmaların canlılığını korumak zordur, bazen toksik maddeler üretebilirler ve çevresel etmenlerden kolayca etkilenebilirler (Modak, 1995). Biyosorpsiyon çalışmalarda seçilen biyosorbentlerin özelliklerinden başlıcaları; endüstride kullanılan, ucuz, doğal yaşamda zor koşullara dayanıklı, çabuk büyüyen ve kültürasyonu kolay ve biyosorpsiyon yetenekleri olmasıdır (Volesky, 1995; Vieira and Volesky,2000). Çeşitli biyosorbentlerle boyar madde biyosorpsiyonuna yönelik çalışmalar Çizelge 2.4'te sunulmuştur.

Çizelge 2.4. Boyar madde biyosorpsiyonu çalışmalarında kullanılan biyosorbentlere örnekler

Çeşitli Biyosorbentler	Boyar Madde	Referans
Aktif çamur	Bazik Kırmızı 29 Bazik Mavi 54 Bazik Kırmızı 18	Chu and Chen (2002)
<i>Aspergillus niger</i>	Kongo Kırmızısı Sinazol Kırmızısı HF6BN Sinazol Sarısı HF2GR	Fu and Viraraghavan (2001); Khalaf (2008)
<i>Aspergillus foetidus</i>	Reaktif Siyah 5	Patel and Suresh (2008)
<i>Candida sp.</i>	Remazol Mavi	Aksu ve Dönmez (2003)
<i>Candida tropicalis</i>	Reaktif Mavi 21 Reaktif Kırmızı 141 Reaktif Mavi 221	Pajot et al. (2007)
<i>Citrus sinensis</i>	Rreaktif Sarı 42 Reaktif Kırmızı 45	Asgher and Bhatti (2010)
<i>Coriolus versicolor</i>	Bazik Yeşil 4 Poli R-478 Asit Mavi 74 Reaktif Mavi 19	Levin et al. (2004)
<i>Escherichia coli</i>	Reaktif Mavi 5 Reaktif Kırmızı 22 Reaktif Mor 2	Hu (1996)
<i>Fomitopsis carnea</i>	Orlamar Kırmızı BG Orlamar Kırmızı GTL Orlamar Mavi G	Mittal and Gupta(1996)
<i>Fomes sclerodermus</i>	Malaşit Yeşili	Papinutti et al. (2006)
<i>Ganoderma sp.</i>	Asit Kırmızı 27	Revankar and Lele (2007)

<i>Irpex lacteus</i>	Reaktif Turuncu 16 Remazol Brilliant Mavi	Svobodova et al. (2008)
<i>Kluyveromyces marxianus</i>	Remazol Siyah B Rem Turkuaz Mavi Remazol Kırmızı Rem	Bustard et al. (1998)
<i>Lentinula edodes</i>	Poli R-478	Hatvani and Mecs(2003)
<i>Myrothecium verrucaria</i>	Turuncu II	Brahimi-Horn et al. (1992)
<i>Phanerochaete chrysosporium</i>	Malaşit yeşili	Papinutti et al. (2006)
<i>Pleurotus ostreatus</i>	Dispers Turuncu 3 Dispers Sarı 3	Zhao and Hardin (2007)
<i>Rhizopus arrhizus</i>	Gamazol Turkuaz Mavi-G Direk Mavi 1 Direk Kırmızı 128	Aksu ve Çağatay (2006); Bayramoğlu ve Arica (2007)
<i>Rhizopus oryzae</i>	Reaktif Siyah 5 Sülfür Siyah 1	Polman (1996)
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	Remazol Mavi Asit Kırmızı 97 Reaktif Mavi 19 Reaktif Yeşil Reaktif Mavi 38 Reaktif Mavi 3	Aksu ve Dönmez (2003); Jadhav (2007); Kumari and Abraham (2007)
<i>Trametes versicolor</i>	Gri lanaset G	Romero et al. (2006)
<i>Trichophyton rubrum</i>	Remazol Tiefschwarz Remazol Mavi RR, Supranol Turkuaz GGL	Yeşiladalı et al, (2006)
<i>Trichosporon Beigelii</i>	Reaktif Mavi 171	Saratale et al. (2009)

2.12. Fungal Biyosorbentler ve Avantajları

Biyosorpsiyon bir yüzey reaksiyonu olduğu için biyosorpsiyonda kullanılacak biyosorbentin yüzey alanının özellikleri ve polaritesi önemli bir faktördür. Biyosorpsiyon kapasitesinde biyosorbentin iyonik yükü önemli rol oynamaktadır. Fungal biosorbentlerin yüzeylerinde metal, boyar madde gibi kirleticilerin bağlanabileceği çeşitli fonksiyonel gruplar bulundurduklarından biyosorbentler içinde önemli bir grup oluştururlar (Gadd, 1990.; Paknikar et al., 1993). Biyosorpsiyonda biyosorbent olarak kullanılan fungusların bu çeşitli fonksiyonel grupları dışında daha pek çok avantajları vardır. Bazı biyosorbentlerle karşılaştırıldıklarında örneğin bitki ya da alg biyosorbentlerine göre daha hızlı büyüyebilme yetenekleri vardır. Kültürleri çok kolay olmaktadır. Dahası, kolayca büyüdükleri için fermentasyon teknolojisinde kullanılırlar. Üretimlerinin kolay olması dışında büyüdükleri besiyerleri de pahalı değildir ve biyokütle üretimi fazla miktardadır (Viraraghavan vd, 1995). Bu şekilde fermentasyon teknolojisinde kullanılmaları da ekonomik avantaj sağlamaktadır.

2.13. Funguslarla Yapılan Biyosorpsiyon Çalışmaları

1980'li yıllarda yapılan kağıt ve kağıt hamuru atığının *Phanerochaete chrysosporium* ve *Tinctoporia* sp. fungusları ile renk-giderimi, renk giderimi çalışmalarının temelini oluşturmaktadır (Anjaneyulu, 2005; Erdoğan, 2008; Taspınar ve Kolankaya, 1998). Beyaz çürükçül funguslarla yapılmış ilk boyar madde renk giderimi çalışması 1983 yılında Glenn ve Gold tarafından yapılmıştır. Çalışmada *Phanerochaete chrysosporium* kullanılarak ligninolitik aktivite ile boyar madde giderimi çalışılmıştır. 1990 yılında ise literatürdeki ilk sülfonatlı azo boyar maddelerin giderimiyle ilgili çalışma yayınlanmıştır. Bu çalışmada da *Phanerochaete chrysosporium* kullanılmıştır (Cripps et al., 1990). Whlist, *P. chrysosporium* ile yaptığı çalışmaların yanı sıra *Trametes versicolor*, *Bjerkandera adusta*, *Pleurotus* sp. ve *Phlebis* sp. türleriyle de çeşitli giderim çalışmaları yapmıştır (Conneely et al., 1999; Heinfling et al., 1998; Kirby et al., 2000; Pointing et al., 2000; Swamy and Ramsay, 1999). Beyaz çürükçül

funguslar dışında antraquinon boyar maddesinin gideriminde topraktan izole edilmiş *Geotrichum candidum* türünün kullanıldığı literatürde belirtilmiştir (Kim et al., 1995). *Aspergillus niger* türü kullanılarak atık sulardan boyar madde arıtımı ile yapılmış pek çok çalışma vardır (Fu ve Viraraghavan, 2002). Bu biyosorbent ile Kongo Kırmızısı boyar maddesinin giderimini Fu and Viraraghavan (2001) çalışmıştır. *Fomes sclerodermus*, *Phanerochaete chrysosporium* türleriyle yapılan biyosorpsiyon çalışmasında Malaşit yeşili giderimi araştırılmıştır (Viraraghavan and Fu, 2001).

2.14. *Saccaromyces cerevisiae*

Mayalar, bitki özsu ve hayvan dokuları dahil, sıvı ya da nemli ortamlarda yaşayan bir hücreli mantarlardır. Mayalar, eşeysiz olarak ürerler. Eşeysiz üreme basit bir hücre bölünmesi ya da bir ana hücreden küçük tomurcuk hücrelerin kopmasıyla gerçekleşir.

İnsanlar, ekmeği kabartmak ve alkollü içki fermente etmek için binlerce yıldan beri mayaları kullanmışlardır. Bu işlemde yer alan mayaların, insanlar tarafından daha kontrollü bir şekilde kullanılmak üzere, çok yeni olarak saf kültürleri elde edilmiştir. Bir askomiset üyesi olan *Saccharomyces cerevisiae*, tomurcuklanan bir maya türüdür. Eski çağlardan beri bira, şarap ve ekmeğin yapımında kullanılmasında dolayı en önemli maya türü olduğu söylenebilir. Mayaların gelişebilmesi ve çoğalabilmesi için başta su olmak üzere karbon ve azot maddeleri, madensel maddeler ve vitaminler gereklidir. Mayalar karbonlu gıda maddelerini ortamda bulunan şeker kaynağından alır. *S. cerevisiae* da şekerden alkol ve karbondioksit oluşturur. Mayalar endüstride ekmeği kabartmak ve alkollü içkileri fermente etmek için kullanılırlar (Campbell and Reece, 2006).

Fungal biyosorbentlerden olan *S. cerevisiae* model bir mikroorganizmadır. Biyosorpsiyonda yüksek verim alındığı kanıtlanmıştır. Genetik manipülasyonları kolaydır ve genetik dizisi tamamen aydınlatılmıştır.

(Perego ve Howell, 1997). Moleküler biyoloji yöntemleri kullanılarak da *S.cerevisae*'nin metal biyosorpsiyonu mekanizması belirlenmiştir (Eide, 1998).

2.15. İmmobilizasyonun Tarihçesi

1916 yılında Nelsen ve Griffin, odun kömürü üzerine adsorbe edilmiş maya hücrelerinin sükrozun hidrolizini katalizleyebildiğini gözlemlemişlerdir. Daha sonrasında fizyolojik aktif proteinlerin kovalent bağlanmayla farklı taşıyıcılara immobilizasyonu üzerine çok çeşitli raporlar yayınlanmıştır. Grubhofer ve Schleith'in karboksipeptidaz, diastaz, pepsin ve ribonükleaz gibi çeşitli enzimleri diazolanmış poliaminostiren reçinesi üzerine kovalent bağlanmayla immobilize etmelerine kadar immobilizasyon pratikte kullanılmamıştır. 1956 yılında Mitz, katalazın DEAE-selüloz üzerine iyonik bağlanmayla immobilizasyonunu gerçekleştirmiştir. 1963 yılında Bernfeld ve Wan tripsin amilaz ve ribonükleazın, poliakrilamid jel içine tutuklanmasını sağlamış, 1964 yılında Quioco ve Richards karbosipeptidaz A'nın glutaraldehitte çapraz bağlanmasını gerçekleştirmiştir. Ayrıca, 1964 yılında Chang karbonik anhidrazın mikrokapsüllenmesini, 1971 yılında da Gregoriadis amiloglukozidaz içeren lipozomların hazırlanmasını gerçekleştirmiştir. Bu her iki çalışma da enzim terapisinde kullanılmaktadır. Bu sırada Katchalski-Katzir ve arkadaşlarının immobilize enzimlerin teorik olarak anlaşılmasında büyük yararları olmuştur. 1969 da Chibata ve arkadaşları, ilk defa immobilize enzimlerin endüstriyel uygulamalarında başarı sağlamış kişilerdir. Fungal aminoaçilazı DEAE Sephadex ile iyonik bağlanma yöntemiyle immobilize etmişler ve bu immobilize enzimi N-açıl-D,L amino asitleri hidrolizle, L-amino asitlere ve Naçıl-D-amino asitlere dönüştürmekte kullanmışlardır. 1973 yılında, Chibata ve arkadaşları tarafından mikrobiyal hücrelerin immobilizasyonunun ilk endüstriyel uygulamaları gerçekleştirilmiş, poliakrilamid jele tutuklanmış, yüksek aktivitede aspartaz içeren *Escherichia coli* hücreleri ile amonyum fumarattan L-aspartat üretiminde kullanılmıştır (Çabuk, 2001; Chibata, 1973).

Mikrobiyal hücrelerin immobilizasyonu üzerine pek çok literatür ve makaleler yayınlanmıştır. Buna rağmen, mikrobiyal hücrelerin bütün tiplerinin immobilizasyonu için uygulanabilen ideal genel bir yöntem geliştirilememiştir. Pratikte, her bir hücre tipinin immobilizasyonu için uygun yöntem ve şartları seçmek gerekir.

İmmobilize biyokütlenin istenen özellikleri aşağıda sıralanmıştır;

1. Suda çözünmemeli
2. Hidrofil karakterde olmalı (proteinin sulu ortamda teması kolaylaşır)
3. Gözenekli yapıda olmalı
4. Mekanik stabiliteye sahip olmalı
5. Kimyasal ve termal stabiliteye sahip olmalı
6. Özellikle kovalent bağlanmada kullanılacak taşıyıcılar reaktif gruplar içermeli
7. Mikroorganizmalara karşı dirençli olmalı
8. Ucuz olmalı
9. Zehirsiz olmalı
10. Rejenere edilebilmeli

İmmobilize biyokütlenin avantajları aşağıda sıralanmıştır;

1. İmmobilize biyomoleküller çözelti ortamından kolayca uzaklaştırılabilirler
2. Çevre koşullarına daha dayanıklı hale gelirler
3. Birçok defa ve uzun süre kullanılabilirler
4. Sürekli işlemlere uygulanabilirler
5. Serbest olanlara göre daha kararlıdır
6. Enzimlerde ürünün oluşumu kontrol altına alınabilir
7. Birbirini izleyen çok adımlı reaksiyonlar için uygundur
8. Otoliz (enzimin kendi kendini parçalaması) riskini azaltır

İmmobilize biyokütlenin bazı dezavantajları ise aşağıda sıralanmıştır;

1. Çeşitli enzimler tarafından istenmeyen reaksiyonlar katalizlenebilir
2. Taşıyıcıdan olabilecek sızıntılar kontaminasyona neden olabilir
3. Hücre membranı boyunca substrat ve ürün geçirgenliği sınırlanabilir

2.16. İmmobilizasyon Yöntemleri

Şimdiye kadar çok sayıda immobilizasyon yöntemi yayınlanmıştır. Bu teknikle üç kategori içinde sınıflandırılabilir (Chibata vd., 1986).

- Carrier-binding (taşıyıcıya bağlanma yöntemleri)
- Cross-linking (çapraz bağlama yöntemi)
- Entrapping (tutuklama yöntemi)

2.16.1. Taşıyıcıya Bağlama Yöntemi

Taşıyıcıya bağlama yöntemi, hücrelerin doğrudan suda çözünmeyen taşıyıcılara fiziksel biyosorpsiyonla, iyonik ya da kovalent bağlarla bağlanmasına dayanır. Taşıyıcı olarak;

- Suda çözünmeyen polisakkaritler, (seluloz, dekstran ve agaroz türevleri)
- Proteinler (jelatin ve albumin)
- Sentetik polimerler (iyon değiştirme reçineleri ve polivinilklorid)
- İnorganik maddeler (tuğla, kum, gözenekli cam) kullanılır (Chibata vd,1986).

İmmobilize hücrelerle yapılan ilk denemelerden birinde, süksinik asidin oksidasyonu için Dowex-1'e adsorbe edilen *E. coli* ve *Azotobacter agile* hücreleri kullanılmıştır. Biyosorpsiyon olayı aslında elektrostatik etkileşimlere (Van der Waals kuvvetleri) ve hücre ile taşıyıcı madde arasındaki iyonik ve hidrojen bağlarına dayandığı için hücrelerin taşıyıcılara biyosorpsiyonu çevresel

özelliklere bağlıdır. Yüksek operasyonel stabiliteli enzim preperasyonlarının elde edilmesi nedeniyle kovalent bağlama yöntemi enzimlerin immobilizasyonu için en çok kullanılan yöntemlerden biridir. Fakat bu immobilizasyon işlemi hücreler için yaygın olarak kullanılmaz. Bunun nedeni, içerdiği bağlanma ajanlarının toksisitesinin bazen hem enzim aktivitesinin hem de hücre canlılığının kaybolmasına sebep olmasıdır (Chibata vd, 1986).

Kovalent bağlanma, aktive edilmiş bir desteğe hücrelerin doğrudan bağlanmasıdır. Proteinlerin amino, karboksil, tiol, hidroksil, imidazol ya da fenol grupları gibi hücre yüzeyinin herhangi bir reaktif komponenti bağlanma için kullanılabilir. Kovalent bağlanmayı ortaya çıkarmak için genellikle taşıyıcının kimyasal modifikasyonu gereklidir. Bu immobilizasyonu açıklayan birçok araştırmada inorganik ve organik taşıyıcılar kullanılmıştır. Silika ve seramik kullanılmış olan büyük inorganik taşıyıcılardır. Navarro ve Durand aminopropiltrioksilan ile muamele edilip, glutaraldehit ile aktive edilmiş olan silika boncuklara *S. Carlsbergensis*'i immobilize etmişlerdir. Messing ve ark.'ları borosilikat camı ve zirkonia seramiklerine bir izosiyanat bağlama ajanı kullanarak *Serratia marcescens*, *S. carlsbergensis* ve *S. amorcae* hücrelerini bağlamışlardır (Chibata vd, 1986).

Organik taşıyıcılarla ilgili olarak; Jack ve Zajic hücrelerin karbodiimide maruz kalması kaçınılmaz olan iki basamaklı bir işlemle *Micrococcus luteus* hücrelerini agaroz boncuk karboksil gruplarına immobilize ettiler. Her ne kadar hücreler canlılığını yitirirse, bu hücrelerin ürokanik asit oluşturma aktivitesi alıkonuldu. Bu yöntemin dezavantajı, enzim reaksiyonu sırasında otolizi nedeniyle enzimlerin ortama sızmasıdır (Chibata vd, 1986).

2.16.2. Çapraz Bağlama Yöntemi

Hücreler glutaraldehit toluendiizosiyanat gibi yada çok fonksiyonlu reaktiflerle çapraz bağlanarak immobilize edilmektedir. İki fonksiyonlu reaktifler olan glutaraldehit ve toluen diizosiyanat ile hücre duvarları veya hücre membranlarını çapraz bağlayarak, yüksek aspartaz aktivitesine sahip *E. coli* hücrelerinin immobilizasyonu için bu yöntem kullanılmıştır (Chibata vd, 1986).

2.16.3. Tutuklama (Entrapping) Yöntemi

Polimer matriks içinde hücreleri direkt olarak yakalayan yöntem yaygın olarak incelenmiştir. Bu amaçla kollagen, jelatin, agar, alginat, karragenan, selüloz, triasetat, poliakrilamid jel, ve foto-cross linkable reçine gibi matriksler yaygın olarak kullanılanlardır (Chibata vd, 1986).

Çalışmamızda *Saccharomyces cerevisiae*'nin öğütülmüş *Pinus nigra* kozalakları üzerine immobilizasyonu yapıldı. Kullanılan immobilizasyon yöntemi yüzeyde tutmaya dayanmaktadır. Benzer şekilde hazırlanan bu biyosorbent ile sulu çözeltilerden Aynı biyosorbent ile Pb(II) iyonları giderimi bildirilmiştir (Çabuk vd., 2006).

Shin et al., (2002) çalışmalarında; buğday sapı, haşhaş lifi, haşhaş çekirdeği, hint keneviri, polietilen tetraflorit gibi doğal ve sentetik taşıyıcılara *Trametes versicolor*'u yüzey immobilizasyon tekniğini kullanarak immobilize etmiş ve bu materyal ile Amarant boyar maddesinin giderimini araştırmışlardır. Hint kenevirini hem üzerinde en iyi fungus büyümesiyle hem de boyar madde gideriminde kullanılan iyi biyosorbent olarak belirtmişlerdir (Rodríguez Couto, 2009). Yine literatürden immobilize biyokütleler ile renk gideriminin yapıldığı bazı çalışmalardan örnekler Çizelge 2.5'te sunulmuştur.

Çizelge 2.5. Boyar madde gideriminde kullanılan immobilize biyokütlelere örnekler

Taşıyıcı	Mikroorganizma	Boyar Madde	Referans
Naylon sünger	<i>Pycnopus cinnabarinus</i>	Remazol Brilliant Mavi R	Schliephake and Lonergan (1996)
Plastik disk	<i>Coriolus versicolor</i> <i>Phanerochaete Sordida</i>	Everzol Turkuaz Mavi G Bazik Mavi 22	Kapdan et al. (2000), Ge et al. (2004)
Mısır püskülü Poliüretan köpük Naylon sünger	<i>Phanerochaete chrysosporium</i>	Poli R-478	Rodríguez Couto et al. (2000)
Arpa kepeği	<i>Trametes versicolor</i>	Asit Fuksin Kongo Kırmızısı Indigo Karmin	Rodríguez Couto et al. (2002)
Çam ağacı kabuğu	<i>Irpex lacteus</i>	Remazol Brilliant Mavi R	Kasinath et al. (2003)
Luffa cylindrica süngeri	<i>Funalia trogii</i>	Reaktif Siyah 5	Mazmanci ve Ünyayar (2005)
Hint keneviri	<i>T. versicolor</i>	Halı boyar maddesi	Ramsay and Goode (2004)
Mısır püskülü	<i>Pleurotus pulmonarius</i>	Remazol Brilliant Blur Etilen Moru Metilen Moru Metilen Yeşili Brilliant Kresil Mavi	Tychanowicz et al. (2004)

Hindistan cevizi kabuğu	<i>Trametes hirsuta</i>	Lissamin Yeşili B	Rodríguez Couto and Sanromán (2005)
Buğday sapı	<i>Fomes sclerodermeus</i>	Malaşit Yeşili	Papinutti et al. (2006)
Portakal kabuğu	<i>Trametes hirsuta</i>	Indigo Karmin Bromofenol Mavi Metilen Turuncusu	Rodríguez Couto et al. (2006)
Pirinç kabuğu	<i>Schizophyllum sp.</i>	Kongo Kırmızısı	Li and Jia (2008)
Ayçiçeği tohumu kabuğu	<i>Trametes pubescens</i>	Reaktif Siyah 5	Rodríguez Couto et al. (2008)
Buğday sapı, haşhaş lifi, haşhaş çekirdeği, hint keneviri, polietilen tetraflorit	<i>T. versicolor</i>	Amaranth	Shin et al.(2002)

BÖLÜM 3

MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Mikroorganizmanın Kültürasyonu ve Biyosorbentin Hazırlanması

3.1.1.Çalışmada Kullanılan Mikroorganizma

Çalışmada Eskişehir şeker fabrikasının alkol ünitesinde endüstriyel ölçekte alkol üretiminde kullanılan *Saccharomyces cerevisiae* hücreleri kullanıldı. Kültürler +4°C yatkı malt agar besiyerinde muhafaza edilmektedir.

Çizelge 3.1. *S. cerevisiae* kültürünün büyümesi için gerekli malt sıvı besiyeri bileşenleri

Besiyeri Bileşenleri	Miktar (g/L)
Malt ekstrat	30
Pepton	0,75
Agar	15

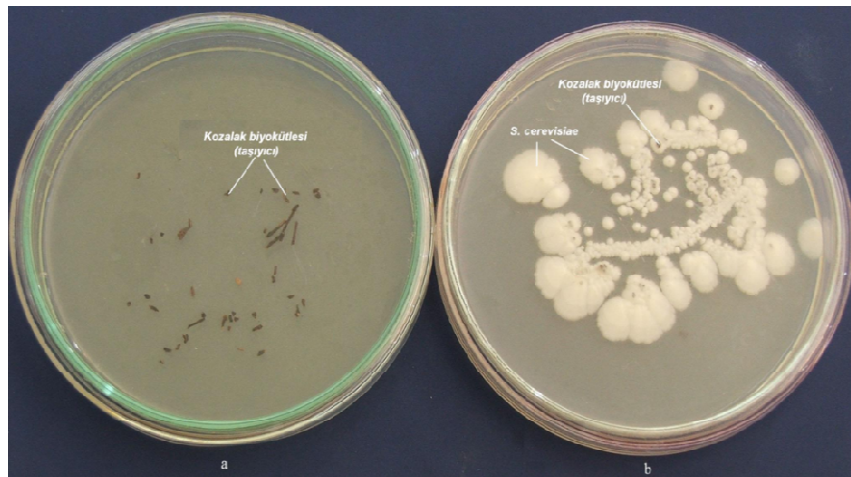
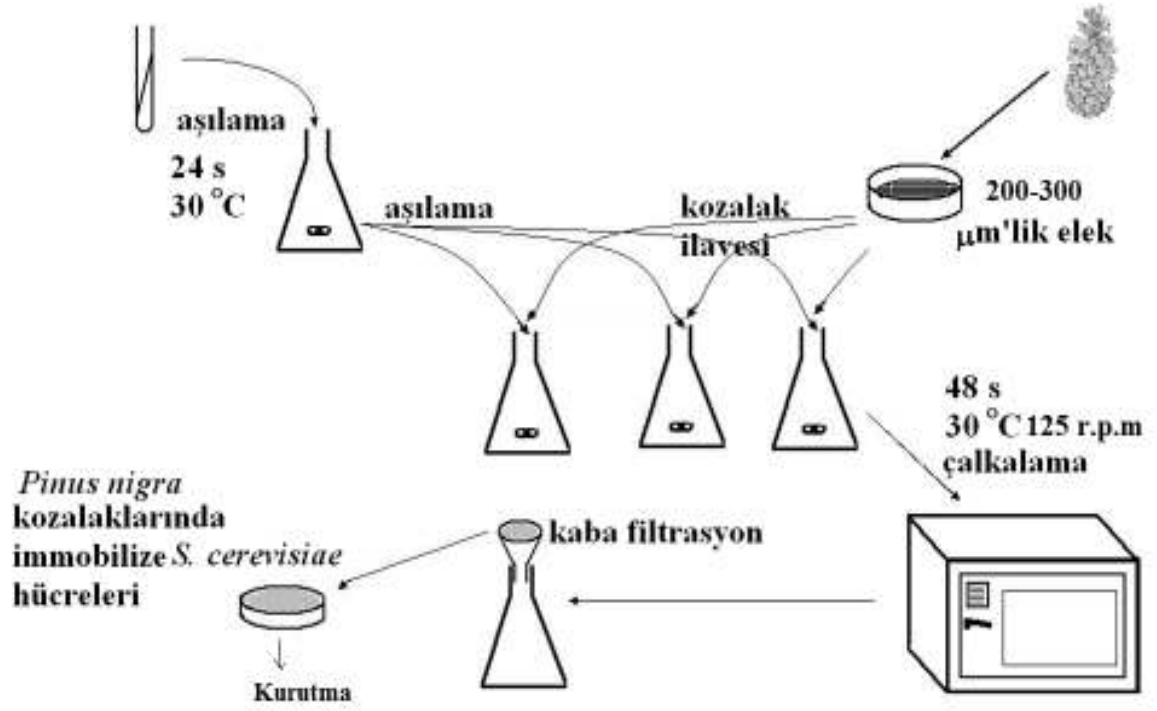
3.1.2. *S. cerevisiae*'nin *Pinus nigra* Kozalakları Üzerine İmmobilizasyonu

Araziden toplanan *Pinus nigra* kozalakları distile su ile ardışık yıkama işlemine tabi tutularak temizlendi. Kozalaklar 60°C'de etüvde üç gün süre ile bekletilerek kurutuldu. Daha sonra mekanik bir öğütücü yardımı ile öğütüldü ve 200-300 µm aralığındaki eleklerden geçirildi. Öğütülen *P.nigra* kozalakları otoklavda (121°C'de 15 dakika) steril edildi. Elde edilen steril kozalak parçacıkları immobilizasyon işleminde taşıyıcı olarak kullanıldı. 3.1.1.'de anlatıldığı biçimde muhafaza edilen *S. cerevisiae* kültürleri her bir çalışmadan

önce yatık malt agar besiyerinde 30 °C’de 48 saat süre ile geliştirilerek aktif hale getirildi. Çizelge 3.2.’deki gibi geliştirilen aşı kültürlerin üzerine steril malt broth ilave edilerek öze yardımı ile kazıma yapıldı. Yatık malt agar üzerinde gelişen maya hücrelerinin tamamının malt broth içerisine geçmesi sağlandı. 250 ml’lik Erlenmeyer şişelerine 100 mL hacimde ilave edilen malt broth besiyerlerine hazırlanan *P. nigra* kozalaklarından 0,5 g ilave edildi. Besiyerleri 121 °C’de 15 dakika steril edildikten sonra, süspansiyon haldeki aşı kültürden 5 ml eklenerek 48 saat süre ile 125 devir/dakika çalkalama hızında 30 °C’de inkübasyona bırakıldı. İnkübasyon süresinin bitiminde *P. nigra* kozalağı üzerinde gelişen maya hücreleri kurutma kağıdından süzülerek ayrıldı. Distile su ile birkaç kez yıkama işlemi uygulandı. Sıvı besiyeri tamamen uzaklaştığında biyokütle 60 °C’de etüvde bir gece bekletilerek kurutuldu. Kuru biyokütle 200-300 µm aralığındaki eleklerden geçirilerek kullanıma hazır hale getirildi.

İmmobilizasyonun başarılı olup olmadığını anlamak için 2 farklı kontrol grubu oluşturuldu. Birinci grup, maya hücreleri ilave edilen ortamda inkübasyon süresi sonunda sıvı besiyeri uzaklaştırıldıktan sonra *P. nigra* kozalak parçalarından bir miktar alınarak malt agar içeren petrilere aktarıldı. İkinci grup ise *S. cerevisiae* aşı kültürü ilave edilmeden *P. nigra* kozalak parçaları malt broth besiyerinde 125 devir/dakika’da 30 °C’de 48 saat süreyle inkübasyona bırakıldı. Her iki gruptan alınan *P. nigra* parçacıkları malt agar besiyeri içeren petrilere aktarıldı. 48 saat sürede, 30 °C’de statik etüvde bekletildi. İnkübasyon süresi sonunda *S. cerevisiae* ilave edilmeyen grupta üreme gözlemlenmezken, *S. cerevisiae* ilave edilen petride *S. cerevisiae* hücrelerinin ürediği gözlemlendi (Şekil.3.1.).

Çizelge 3.2. *Pinus nigra* kozalakları üzerine *S. cerevisiae* immobilizasyonu ile biyosorbentin hazırlanması



Şekil 3.1. *P. nigra* kozalakları üzerine immobilize *S. cerevisiae* kültürünün kontrol gruplarına ait fotoğraf

3.2. Stok Boyar madde Çözeltilerinin Hazırlanması

Çalışmada tekstil endüstrisinde kullanıldığı bilinen ve Sarar Tekstil Fabrikasından (Eskişehir) temin edilen Sarı 85, Mavi 13, Turuncu 13, Siyah 8, Kırmızı 3:1, Mavi 49, Mavi 72, Turuncu 12, Mor 1 olmak üzere dokuz boyar madde kullanıldı. Boyar maddelerin her birinden ayrı ayrı 1'er gr tartılarak 1000 mL saf suda çözüldü ve stok çözeltileri hazırlandı. Stok çözeltinin derişimi 1g/L olarak kabul edildi. Farklı konsantrasyondaki boyar madde çözeltileri stok çözeltinin seyreltilmesi ile hazırlanıp kullanıldı. Her bir boyar madde için spektrum taraması 190-900 nm dalga boyu aralığında Shimadzu 2550 UV-visible spektrofotometre ile yapıldı. Herbir boyar madde için en yüksek absorbans değerinin gözleendiği dalga boyları belirlendi (Çizelge 3.3). Çalışmanın ilerleyen aşamalarında her bir boyar madde için belirlenen dalga boylarında çalışıldı.

Çizelge 3.3. Her bir boyar madde için belirlenen en yüksek absorbans elde edilen dalga boyları

Boyar madde	Dalga boyu (nm)
Siyah 8	584
Kırmızı 3:1	534
Mavi 49	588
Mavi 72	629
Mavi 13	567,5
Turuncu 12	416
Turuncu 13	488,5
Sarı 85	421,5
Mor 1	528

3.3.Tarama çalışması

Sarar Tekstil Fabrikasından temin edilen Sarı 85, Mavi 13, Turuncu 13, Siyah 8, Kırmızı 3:1, Mavi 49, Mavi 72, Turuncu 12, Mor boyar maddeleri için 3.1.2’de anlatıldığı biçimde hazırlanan immobilize biyokütlenin biyosorpsiyon yeteneklerini belirlemek üzere bir tarama çalışması yapıldı. Tarama çalışması için her boyar maddeden 25 ml çalışma hacimde, 50 mg/l başlangıç boyar madde konsantrasyonuna sahip boyar maddelerin pH değerleri 0,1 N HCl kullanılarak 2 olacak şekilde ayarlandı. 0.02 g immobilize biyokütle ilave edilerek, 30 dakika süre ile, 20 °C sıcaklıkta 200 devir/dakika çalkalama hızında çoklu manyetik karıştırıcıda karıştırılarak tarama çalışması yapıldı. Çalışma sonucunda en yüksek biyosorpsiyon verimlerine Sarı 85, Mavi 13 ve Turuncu 13 boyar maddeleri ile ulaşıldı. Bu nedenle çalışmanın ilerleyen aşamalarına sadece bu 3 boyar madde ile devam edildi.

Çizege 3.4. Boyar maddelerin biyosorpsiyon verimleri

Boyar maddeler	Biyosorpsiyon verimi(%)
Siyah 8	11,22
Kırmızı 3:1	15,85
Mavi49	12,75
Mavi72	14,68
Turuncu13	17,34
Sarı85	25,95
Mavi 3	30,07
Mor 1	12,43
Turuncu12	9,65

3.4.Kesikli Sistemde Biyosorpsiyon Çalışmaları

Kesikli sistemde biyosorpsiyon çalışmaları 100mL hacimli beherlerde 25mL çalışma hacminde çoklu manyetik karıştırıcıda gerçekleştirildi. Boyar maddelerin biyosorpsiyonu için; başlangıç pH değeri, başlangıç boyar madde konsantrasyonu, çalkalama hızı, çalkalama süresi ve sıcaklık parametreleri açısından en uygun koşullar belirlendi. Denemeler en az 3 tekrarlı ve birbirinden bağımsız olarak yapıldı.

3.5.Boyar Maddelerin Biyosorpsiyonu için En Uygun Koşulların Belirlenmesi

3.5.1. pH Değerinin Boyar Madde Biyosorpsiyonu Üzerine Etkisi

Bu çalışmada ortam pH değerinin biyosorpsiyon üzerine etkisini belirlemek için başlangıç pH değeri 1,0 ile 7,0 arasında ayarlandı. Başlangıç pH değerinin ayarlanması için 0,1 N HCl ve 0,1 N NaOH kullanıldı.

Başlangıç pH değerinin etkisini belirleyebilmek için hazırlanan farklı pH değerlerindeki 25mL çalışma hacminde hazırlanan boyar maddelere 0,02 g immobilize biyokütle ilave edilerek manyetik karıştırıcıda 200 devir/dakika'da 20 °C'de 30 dakika süre ile karıştırıldı. Çalışma süresi bitiminde 7000 devir/dakika'da 10 dakika santrifüj edildi. Süpernatantlar belirlenen dalga boylarında spektrofotometrede okundu. Kontrol grubu olarak da içine biyokütle ilave edilmeyen diğer tüm koşulların sabit tutulduğu boyar madde çözeltileri kullanıldı.

3.5.2. Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonunun Biyosorpsiyonu Üzerine Etkisi

Başlangıç boyar madde konsantrasyonunun biyosorpsiyon üzerine etkisini belirlemek amacıyla Sarı 85, Mavi 13 ve Turuncu 13 boyar maddeleri için 10-200 mg/l aralığında değişen başlangıç boyar madde konsantrasyonları denendi. Hazırlanan boyar maddelere 0,02 g immobilize biyokütle ilave edildi ve manyetik karıştırıcıda 200 devir/dakika'da 20 °C'de 30 süreyle dakika

karıştırıldı. Süre bitiminde örnekler 7000 devir/dakika'da 10 dakika santrifüj edildi. Süpernatantlar belirlenen dalga boylarında spektrofotometrede okundu. Kontrol grubu olarak da biyokütle ilave edilmeyen ve diğer tüm koşulların sabit tutulduğu boyar madde çözeltileri kullanıldı.

Biyokütlenin biyosorpsiyon kapasitesinin hesaplanması;

$$q \text{ (mg/g)} = \frac{V (C_i - C_e)}{M}$$

q : Biyosorpsiyon kapasitesi (mg/g)

V : Örnek hacmi (l)

C_i : Başlangıç boyar madde konsantrasyonu (mg/l)

C_e : Denge boyar madde konsantrasyonu (mg/l)

M : Biyosorbent miktarı (g)

3.5.3. Çalkalama Hızının Boyar Madde Biyosorpsiyonu Üzerine Etkisi

Boyar madde biyosorpsiyon çalışmalarında çalkalama hızının da biyosorpsiyon kapasitesini etkilediği bilinmektedir. Bu çalışmada çalkalama hızının boyar madde biyosorpsiyonu üzerine etkisini belirlemek amacıyla Sarı 85, Mavi 13 ve Turuncu 13 boyar maddeleri için 100-500 devir/dakika aralığında değişen çalkalama hızları denendi. Boyar maddelere 0,02 g immobilize biyokütle ilave edilerek manyetik karıştırıcıda belirlenen devir/dakika'lerde 20 °C'de 30 süreyle dakika karıştırıldı. Çalışma süresi bitiminde 7000 devir/dakika'da 10 dakika santrifüj edildi. Süpernatantlar belirlenen dalga boylarında spektrofotometrede okundu. Kontrol grubu olarak da biyokütle ilave edilmeyen ve diğer tüm koşulların sabit tutulduğu boyar madde çözeltileri kullanıldı.

3.5.4. Sıcaklık Değerinin Boyar Madde Biyosorpsiyonu Üzerine Etkisi

Sıcaklık değerinin boyar madde biyosorpsiyonu üzerine etkisini belirleyebilmek için 20-40°C aralığında değişen sıcaklık değerleri denendi. Hazırlanan 25 ml çalışma hacminde boyar maddelere 0,02 g immobilize biyokütle ilave edilerek manyetik karıştırıcıda daha önce belirlenen optimum çalkalama hızında 30 dakika süre ile karıştırıldı. Çalışma süresi bitiminde 7000 devir/dakika'da 10 dakika santrifüj edildi. Süpernatantlar belirlenen dalga boylarında spektrofotometrede okundu. Kontrol grubu olarak da içine biyokütle ilave edilmeyen diğer tüm koşulların sabit tutulduğu boyar madde çözeltileri kullanıldı.

3.5.5. Karıştırma Süresinin Boyar Madde Biyosorpsiyonu Üzerine Etkisi

Karıştırma süresinin boyar madde biyosorpsiyon üzerine etkisini belirlemek amacıyla Sarı 85, Mavi 13 ve Turuncu 13 boyar maddeleri için 0-1440 dakika aralığında değişen süreler denendi. Hazırlanan boyar maddelere 0,02 g immobilize biyokütle ilave edildi ve manyetik karıştırıcıda daha önce belirlenen optimum koşullarda karıştırıldı. Süre bitiminde örnekler 7000 devir/dakika'da 10 dakika süreyle santrifüj edildi. Süpernatantlar belirlenen dalga boylarında spektrofotometrede okundu. Kontrol grubu olarak da biyokütle ilave edilmeyen ve diğer tüm koşulların sabit tutulduğu boyar madde çözeltileri kullanıldı.

3.5.6. Biyokütle Miktarının Boyar Madde Biyosorpsiyonu Üzerine Etkisi

Biyokütle miktarının boyar madde biyosorpsiyonu üzerine etkisini belirlemek amacıyla Sarı 85, Mavi 13 ve Turuncu 13 boyar maddeleri için 0,01-0,1 g aralığında değişen biyokütle miktarları denedi. Hazırlanan boyar maddelere belirlenen miktarlarda biyoküteller ilave edildi ve manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Süre bitiminde örnekler 7000 devir/dakika'da 10 dakika

süreyile santrifüj edildi. Süpernatantlar belirlenen dalga boylarında spektrofotometrede okundu. Kontrol grubu olarak da biyokütle ilave edilmeyen ve diğere tüm koşulların sabit tutulduğu boyar madde çözeltileri kullanıldı.

3.6. FT-IR Analizi

Çalışmada kullanılan immobilize biyokütlenin, boyar madde ile temas etmeden ve boyar madde ile karıştırıldıktan sonraki yapısal değişikliklerini anlayabilmek için FT-IR analizleri yapıldı. FT-IR analizi yapılacak örnekler 3 mg/500 mg oranında KBr ile karıştırıldı. Hazırlanan tabletlerin analizi Perkin Elmer FT-IR 100 spektrofotometresi ile gerçekleştirildi. FTIR analizleri Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü'nde yapıldı.

3.7. Sentetik Atık su Ortamında Biyosorpsiyon Uygulamaları

İmmobilize biyosorbentin sentetik atık suda biyosorpsiyon verimini belirlemek amacıyla sentetik atık su hazırlandı. Laowansiri (2011) tarafından önerilen atık su model olarak seçilmiştir (Çizelge 3.4). Tekstil endüstrisi atık sularında boyar madde ve diğere işlemlerde kullanılan kirleticilerin bulunduğu atıksuyu temsilen sentetik atık su hazırlandı. Sentetik atık su içine boyar madde konsantrasyonu 100 mg/l olacak şekilde Sarı 85, Mavi 13, Turuncu 13 boyar maddeleri ilave edildi. Ayrıca her üç boyar maddenin bulunduğu atık su karışımı hazırlandı. Hazırlanan 25 mL çalışma hacminde atık sulara 0,1 g immobilize biyokütle ilave edilerek manyetik karıştırıcıda 200 devir/dakika 'de Sarı 85 ve Turuncu 13 60 dakika, Mavi 13 boyar maddesi ve her üç boyar maddenin bulunduğu atık su karışımı 120 dakika süre ile karıştırıldı. Çalışma süresi bitiminde 7000 devir/dakika'de 10 dakika santrifüj edildi. Süpernatantlar belirlenen dalga boylarında spektrofotometrede okundu.

Çizelge 3.5. Kullanılan Sentetik Atık su bileşenleri (Laowansiri, 2011).

İçerik	Konsantrasyon (mg/l)
NaCl	150.00
(NH ₄) ₂ SO ₄	280.00
NH ₄ Cl	230.00
Na ₂ HPO ₄	380.00
Na ₂ HPO ₄ .12H ₂ O	123.00
MgSO ₄ .7H ₂ O	5.00
FeCl ₃	0,94
CoCl ₂ .6H ₂ O	0.88
H ₃ BO ₃	0.10
ZnSO ₄ .7H ₂ O	0.10
CuSO ₄ .5H ₂ O	0.05
NiSO ₄ .6H ₂ O	1.00
MnCl ₂ .4H ₂ O	5.00
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ .4H ₂ O	0.64
CaCl ₂ .2H ₂ O	5.00
Na ₂ HCO ₃	1500.00
Nişasta	1300.00

3.8. Toksikite Çalışmaları

Çevresel açıdan boyar maddelerin toksisitelerini değerlendirmek amacı ile hem renk giderimi öncesi hem de immobilize *Saccharomyces cerevisiae* biyokütlesi kullanılarak yapılan renk giderimi sonrası boyar maddeler ile toksisite değişimi sistematik olarak çalışıldı. Toksikite ölçümleri *Vibrio fischeri*'nin gerçekleştirdiği ışımının ölçümüne dayanan Microtox test cihazı Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Biyoloji Bölümü Su ve Atık su Analiz Laboratuvarı'nda yapıldı.

3.9. Zeta Potansiyeli Ölçümü

Zeta potansiyeli, bir sıvı içindeki katının, sıvı ile arasında oluşan elektriksel yüküdür. Koloidal sistemlerin önemli özelliklerinin anlaşılmasını, kontrol edilmesini ve partüküller üzerindeki elektriksel yükün ya da potansiyelin belirlenmesini sağlamaktadır.

Çalışmamızda daha önceden belirlenen pH değerlerinde distile suların pH değerleri ayarlandı ve içerisine en yüksek biyosorpsiyon kapasitesine ulaştığımız miktarda biyokütleden ilave edildi ve Zeta potansiyeli ölçüldü. Ölçümler Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü Polimer Araştırma Laboratuvarı'nda yapıldı.

BÖLÜM 4

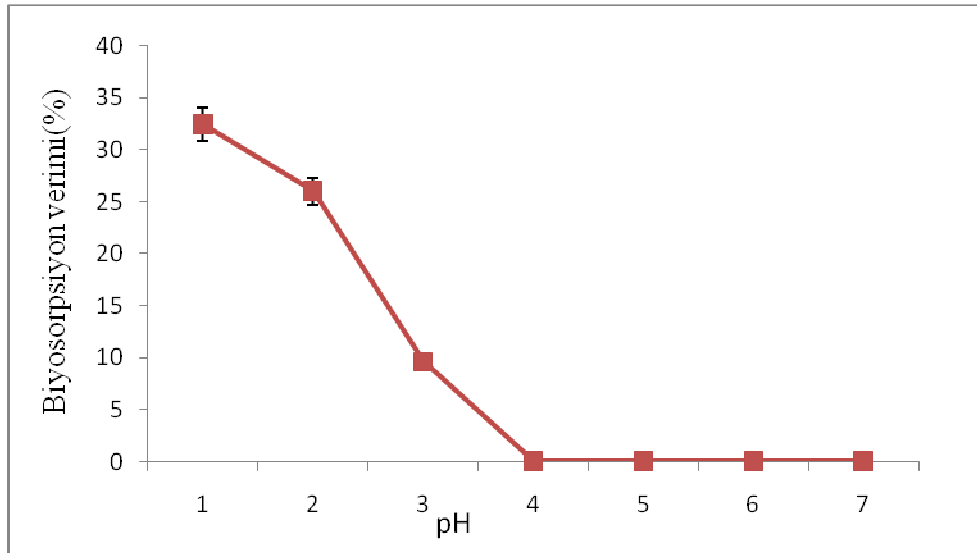
BULGULAR

4.1. Boyar maddelerin Biyosorpsiyonu için En Uygun Koşulların Belirlenmesi

4.1.1. pH Değerinin Boyar Madde Biyosorpsiyonu Üzerine Etkisi

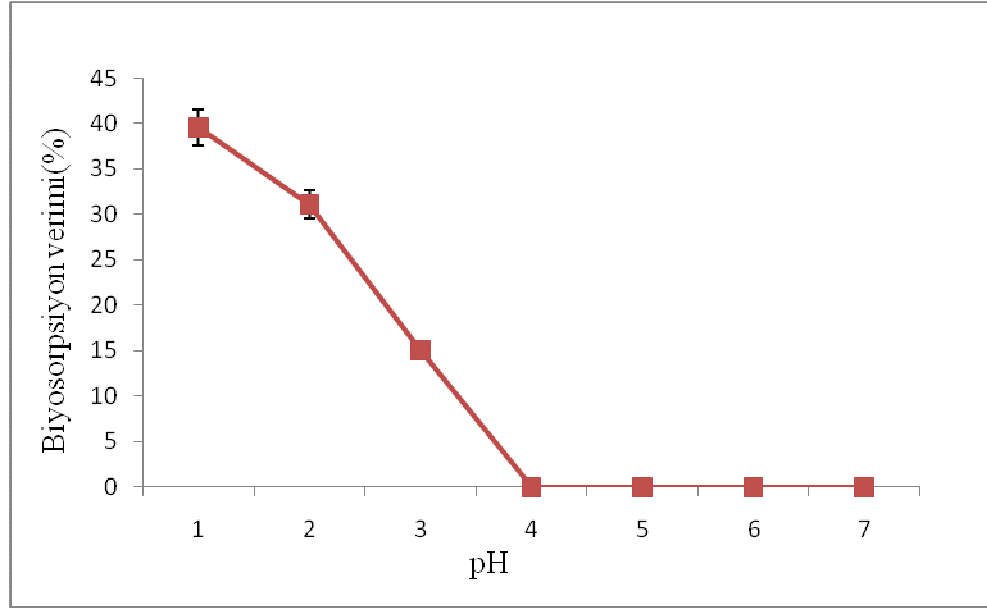
Pinus nigra kozalakları üzerinde immobilize *Saccharomyces cerevisiae* ile yapılan Sarı 85, Mavi 13 ve Turuncu 13 boyar maddeleri için renk giderim çalışmasında pH optimizasyonu 0,1-0,7 aralığında hazırlanan boyar madde çözeltileri ile yapıldı. En uygun pH değeri her üç boyar madde için de 2,0 olarak belirlendi. Elde edilen sonuçlar şekil 4.1, 4.2, 4.3' de gösterilmiştir.

4.1.1.1. pH Değerinin Sarı 85 Boyar Maddesi Biyosorpsiyonu Üzerine Etkisi



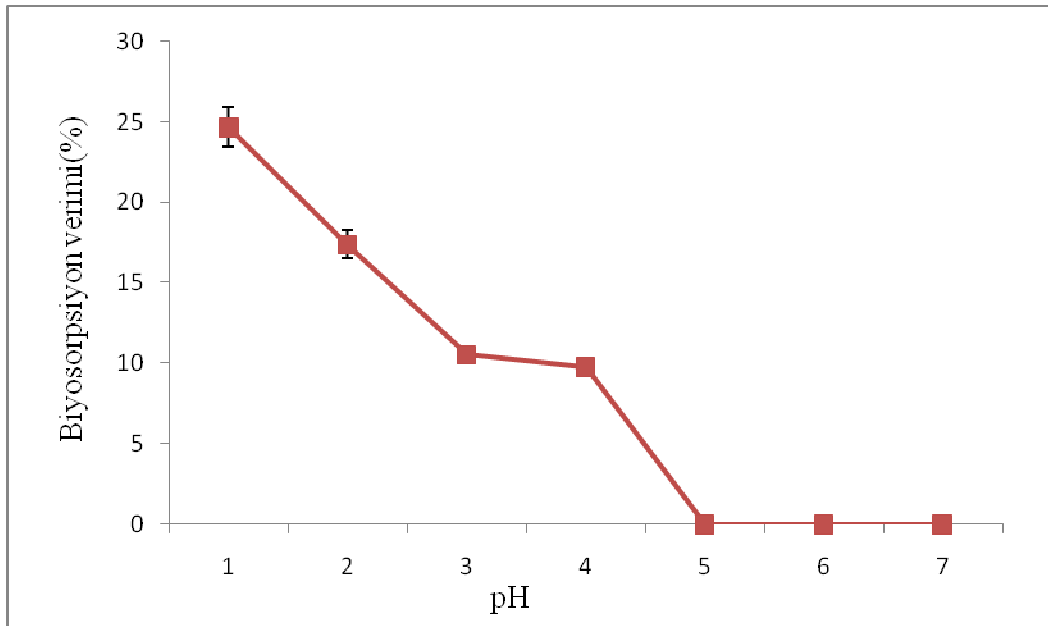
Şekil 4.1. Immobilize *S. cerevisiae* biyokütlesi ilavesiyle Sarı 85 boyar maddesinin biyosorpsiyonuna ortam pH değerinin etkisi. (Çalışma koşulları: başlangıç boyar madde konsantrasyonu 50 mg/l, çalkalama hızı 200 devir/dakika, sıcaklık 20 °C, süre 30 dakika, biyokütle miktarı 0,02 g)

4.1.1.2. pH Değerinin Mavi 13 Boyar Maddesi Biyosorpsiyonu Üzerine Etkisi



Şekil 4.2. İmmobilize *S. cerevisiae* biyokütlesi ilavesiyle Mavi 13 boyar maddesinin biyosorpsiyonuna ortam pH değerinin etkisi. (Çalışma koşulları: başlangıç boyar madde konsantrasyonu 50 mg/l, çalkalama hızı 200 devir/dakika, sıcaklık 20 °C, süre 30 dakika, biyokütle miktarı 0,02 g)

4.1.1.3.pH Değerinin Turuncu 13 Boyar Maddesi Biyosorpsiyonu Üzerine Etkisi

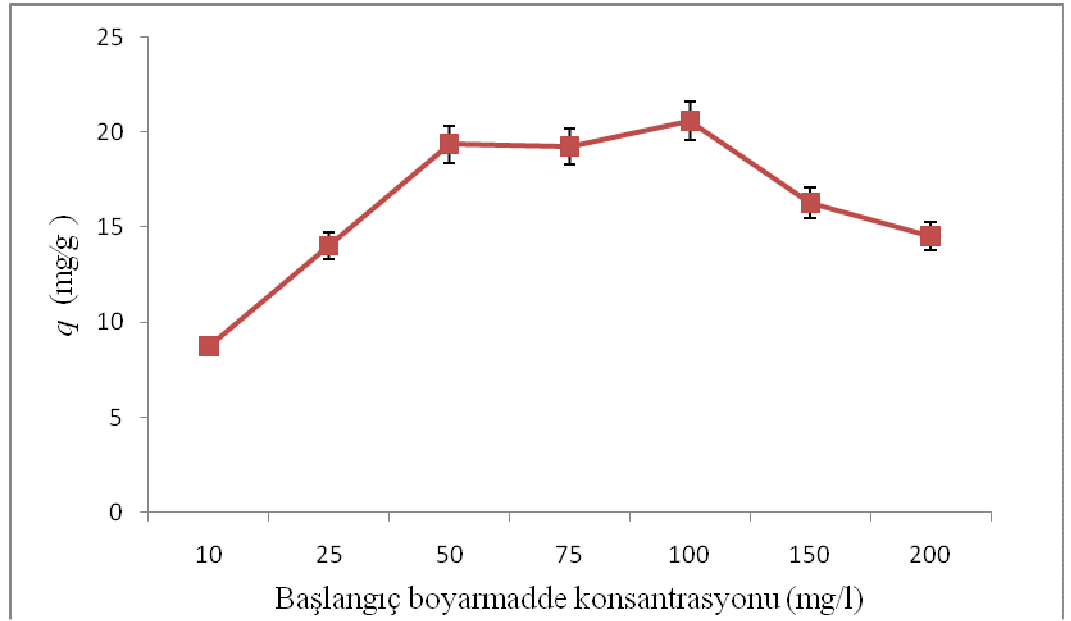


Şekil 4.3. İmmobilize *S. cerevisiae* biyokütlesi ilavesiyle Turuncu 13 boyar maddesinin biyosorpsiyonuna ortam pH değerinin etkisi. (Çalışma koşulları: başlangıç boyar madde konsantrasyonu 50 mg/l, çalkalama hızı 200 devir/dakika, sıcaklık 20 °C, süre 30 dakika, biyokütle miktarı 0,02 g)

4.1.2. Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonunun Biyosorpsiyon Üzerine Etkisi

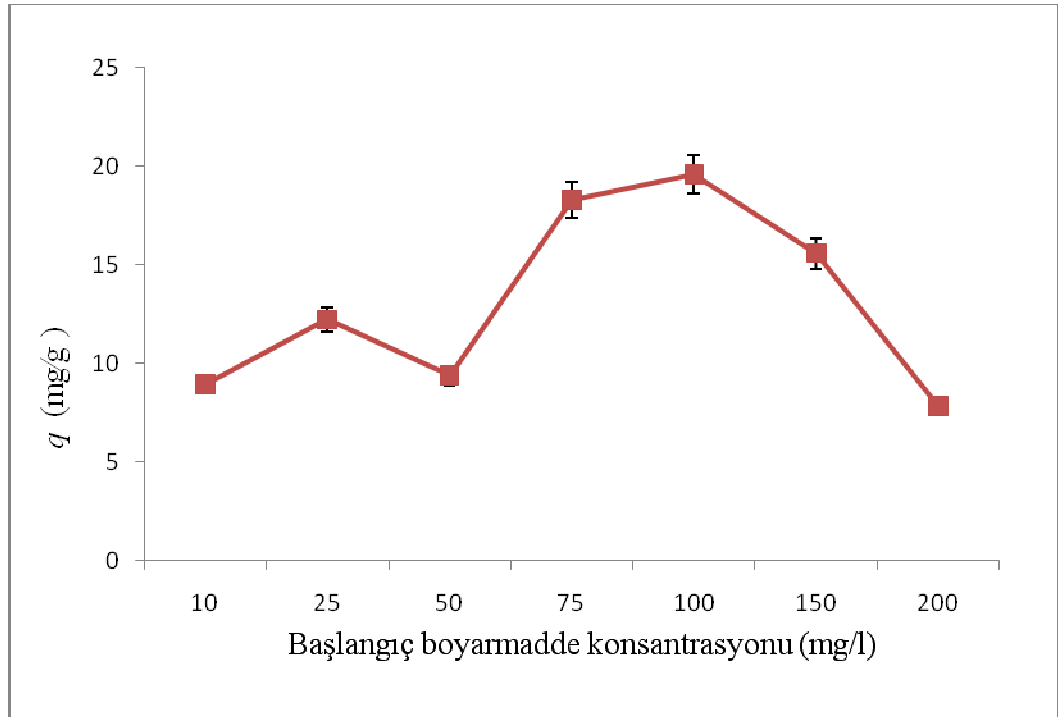
Başlangıç boyar madde konsantrasyonunun Sarı 85, Mavi 13 ve Turuncu 13 boyar maddelerinin biyosorpsiyonuna etkisi 10-200 mg/l aralığında incelendi. Çalışma sonuçları şekil 4.4, 4.5, 4.6'da verilmiştir.

4.1.2.1. Başlangıç Boyar madde Konsantrasyonunun Sarı 85 Boyar Maddesi Biyosorpsiyon Üzerine Etkisi



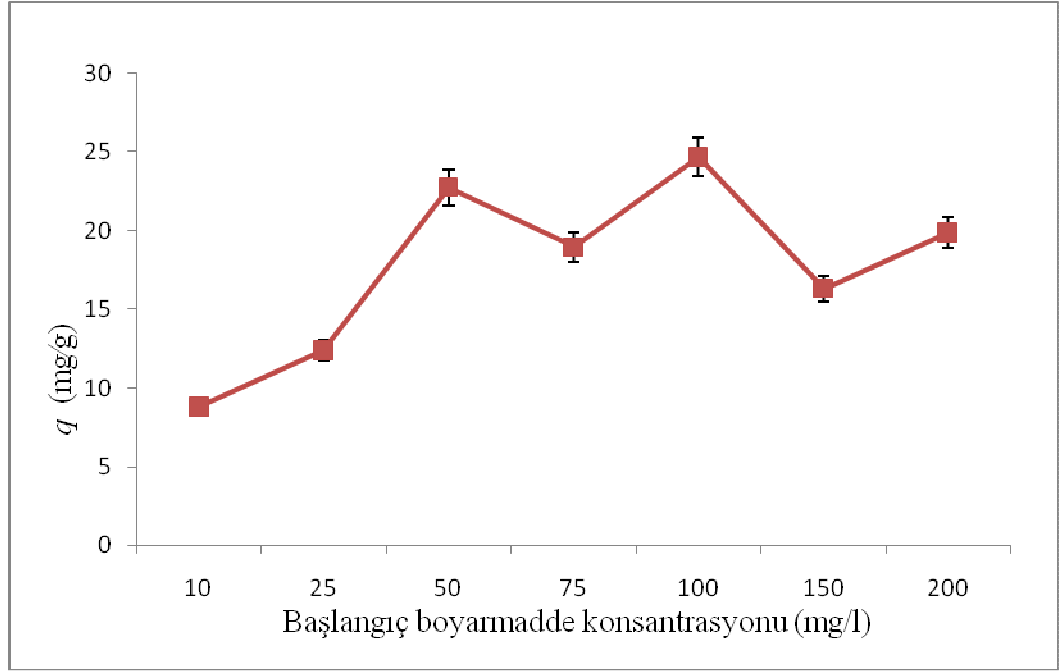
Şekil 4.4 İmmobilize *S. cerevisiae* biyokütlesi ilavesiyle Sarı 85 boyar maddesinin biyosorpsiyonuna başlangıç boyar madde konsantrasyonunun etkisi (Çalışma koşulları: pH 2,0, çalkalama hızı 200 devir/dakika, sıcaklık 20 °C, süre 30 dakika, biyokütle miktarı 0,02 g)

4.1.2.2. Başlangıç Boyar madde Konsantrasyonunun Mavi 13 Boyar Maddesi Biyosorpsiyonu Üzerine Etkisi



Şekil 4.5. İmmobilize *S. cerevisiae* biyokütlesi ilavesiyle Mavi 13 boyar maddesinin biyosorpsiyonuna başlangıç boyar madde konsantrasyonunun etkisi (Çalışma koşulları: pH 2,0, çalkalama hızı 200 devir/dakika, sıcaklık 20 °C, süre 30 dakika, biyokütle miktarı 0,02 g)

4.1.2.3. Başlangıç Boyar madde Konsantrasyonunun Turuncu 13 Boyar Maddesi Biyosorpsiyonu Üzerine Etkisi

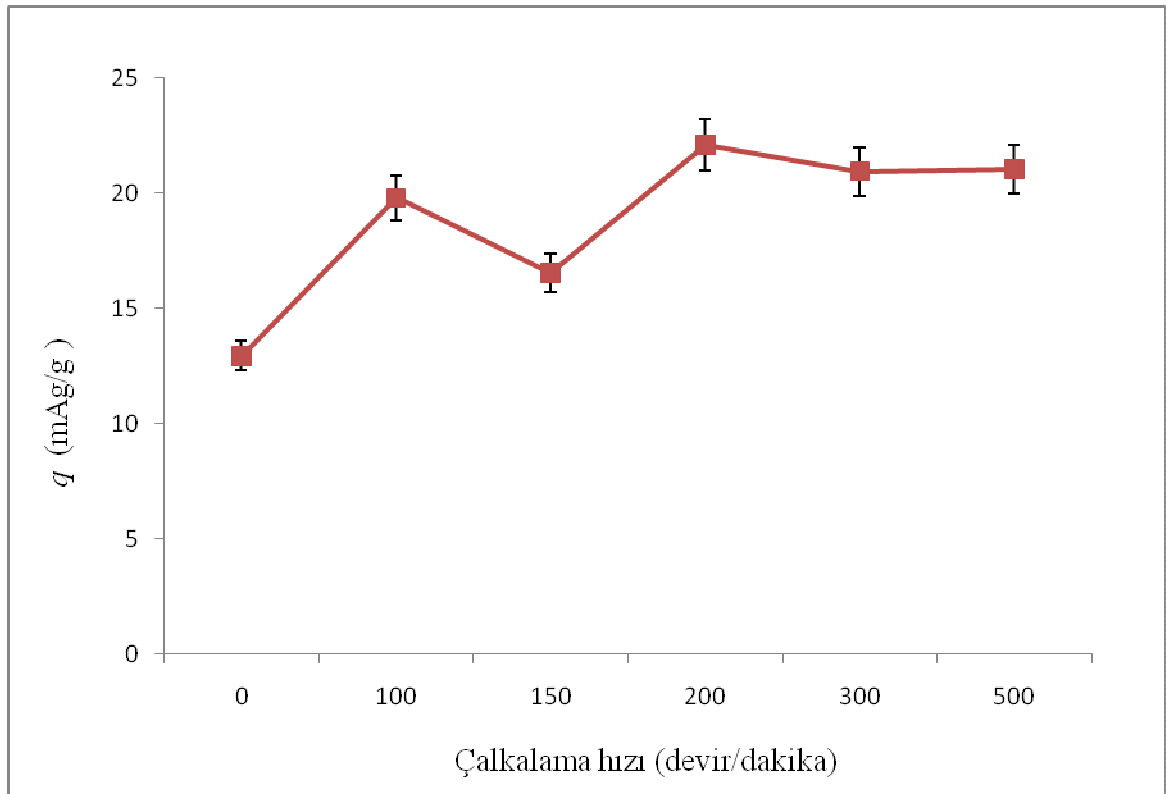


Şekil 4.6. İmmobilize *S. cerevisiae* biyokütlesi ilavesiyle Turuncu 13 boyar maddesinin biyosorpsiyonuna başlangıç boyar madde konsantrasyonunun etkisi (Çalışma koşulları: pH 2,0, çalkalama hızı 200 devir/dakika, sıcaklık 20 °C, süre 30 dakika, biyokütle miktarı 0,02 g)

4.1.3.Çalkalama Hızının Boyar Madde Biyosorpsiyonu Üzerine Etkisi

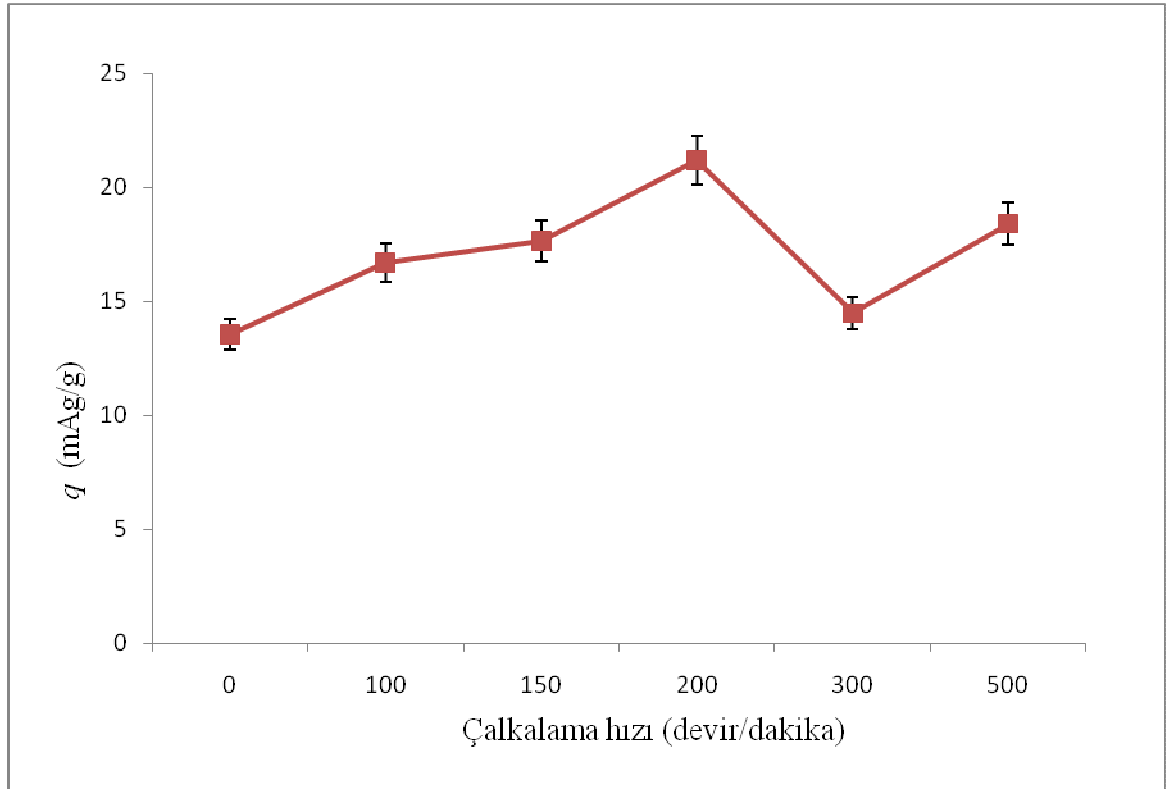
Çalışmada çalkalama hızının boyar madde biyosorpsiyonu üzerine etkisini belirlemek amacıyla Sarı 85, Mavi 13 ve Turuncu 13 boyar maddeleri için Statik-500 devir/dakika aralığında değişen çalkalama hızları denendi. Her boyar madde için optimum çalkalama hızı 200 devir/dakika seçildi. Çalışma sonuçları şekil 4.7, 4.8, 4.9'da verilmiştir.

4.1.3.1. Çalkalama Hızının Sarı 85 Boyar Maddesi Biyosorpsiyonu Üzerine Etkisi



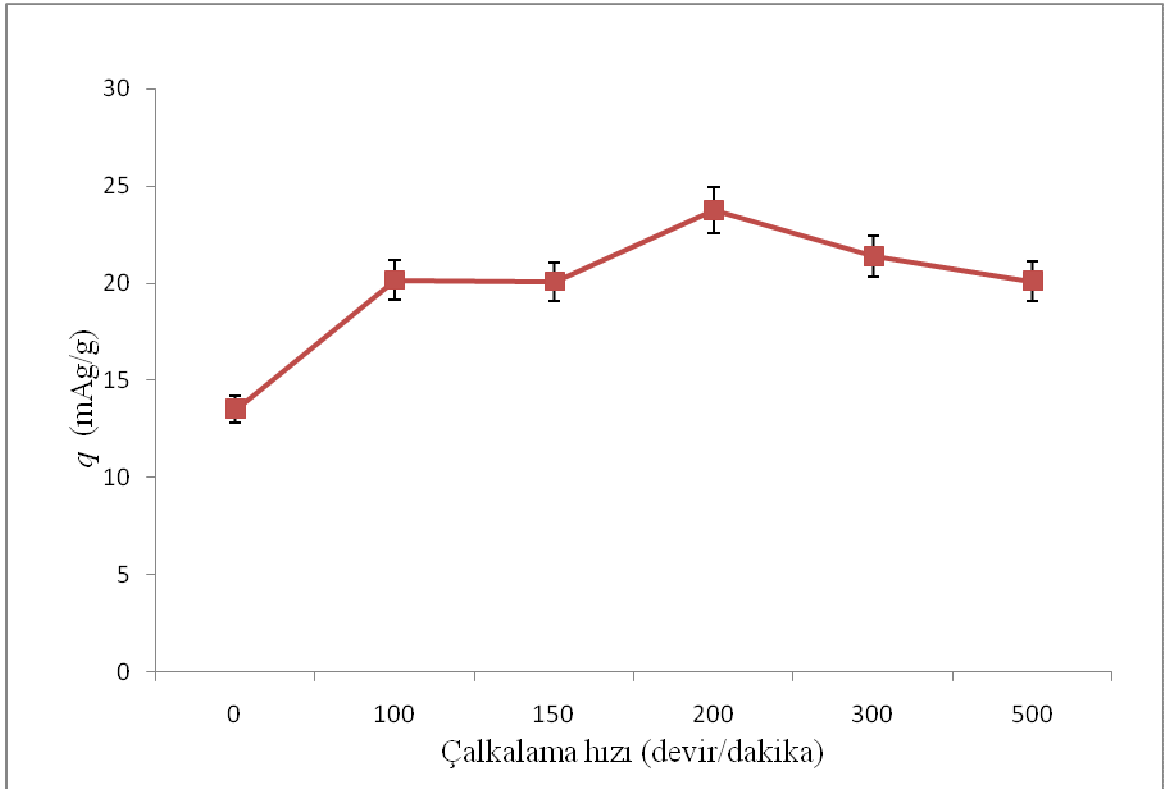
Şekil 4.7 İmmobilize *S. cerevisiae* biyokütlesi ilavesiyle Sarı 85 boyar maddesinin biyosorpsiyonuna çalkalama hızının etkisi (Çalışma koşulları: pH 2,0, başlangıç boyar madde konsantrasyonu 100 mg/l, sıcaklık 20 °C, süre 30 dakika, biyokütle miktarı 0,02 g)

4.1.3.2. Çalkalama Hızının Mavi 13 Boyar Maddesi Biyosorpsiyonu Üzerine Etkisi



Şekil 4.8 İmmobilize *S. cerevisiae* biyokütlesi ilavesiyle Mavi 13 boyar maddesinin biyosorpsiyonuna çalkalama hızının etkisi (Çalışma koşulları: pH 2,0, başlangıç boyar madde konsantrasyonu 100 mg/l, sıcaklık 20 °C, süre 30 dakika, biyokütle miktarı 0,02 g)

4.1.3.3. Çalkalama Hızının Turuncu 13 Boyar Maddesi Biyosorpsiyonu Üzerine Etkisi

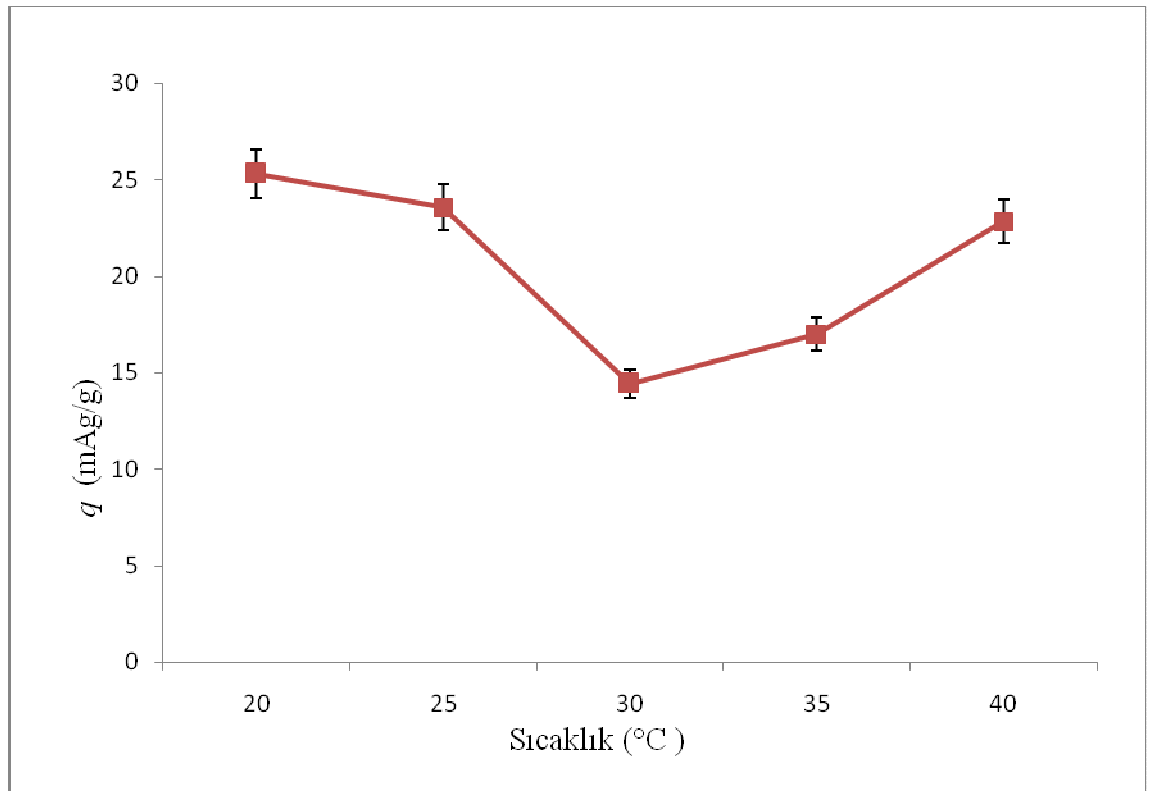


Şekil 4.9 İmmobilize *S. cerevisiae* biyokütlesi ilavesiyle Turuncu 13 boyar maddesinin biyosorpsiyonuna çalkalama hızının etkisi (Çalışma koşulları: pH 2,0, başlangıç boyar madde konsantrasyonu 100 mg/l, sıcaklık 20 °C, süre 30 dakika, biyokütle miktarı 0,02 g)

4.1.4.Sıcaklık Değerinin Boyar Madde Biyosorpsiyonu Üzerine Etkisi

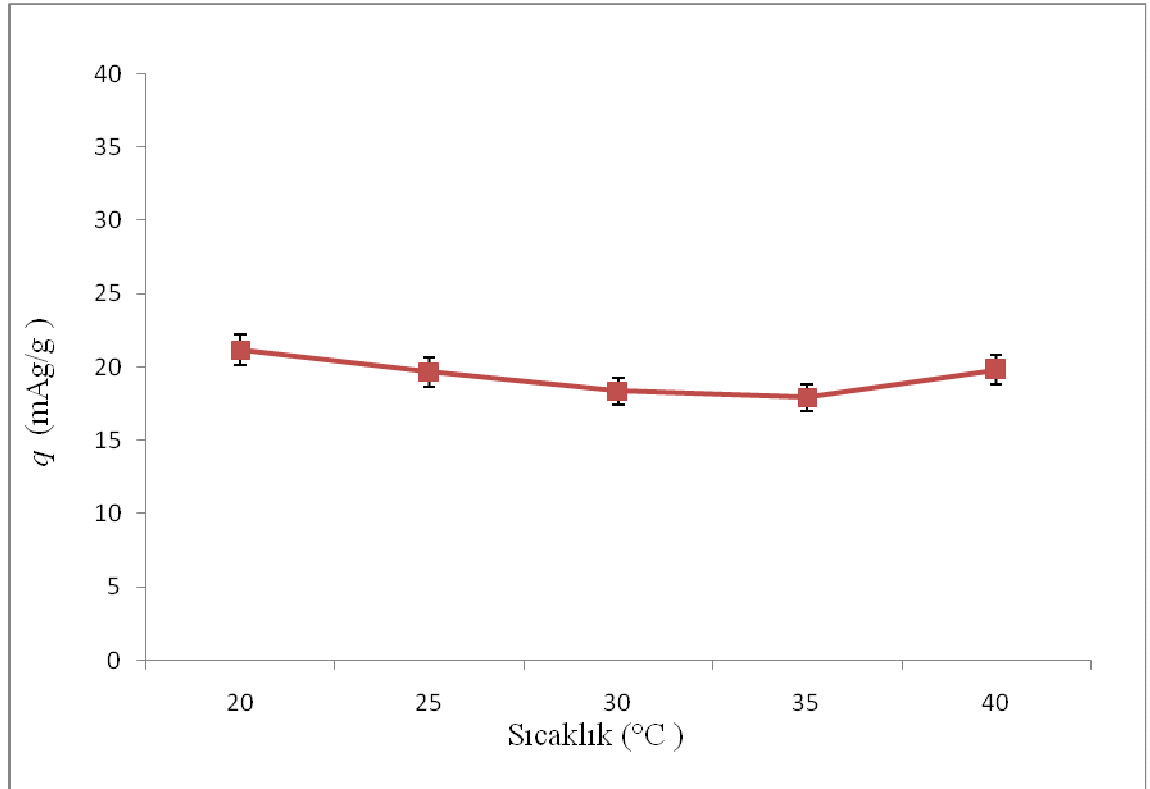
Sıcaklık değerinin boyar madde biyosorpsiyonu üzerine etkisini belirleyebilmek için 20°C-40°C aralığında değişen sıcaklık değerleri denendi. Sonuçlar Şekil 4.10, 4.11 ve 4.12’de verilmiştir.

4.1.4.1.Sıcaklık Değerinin Sarı 85 Boyar Maddesi Biyosorpsiyonu Üzerine Etkisi



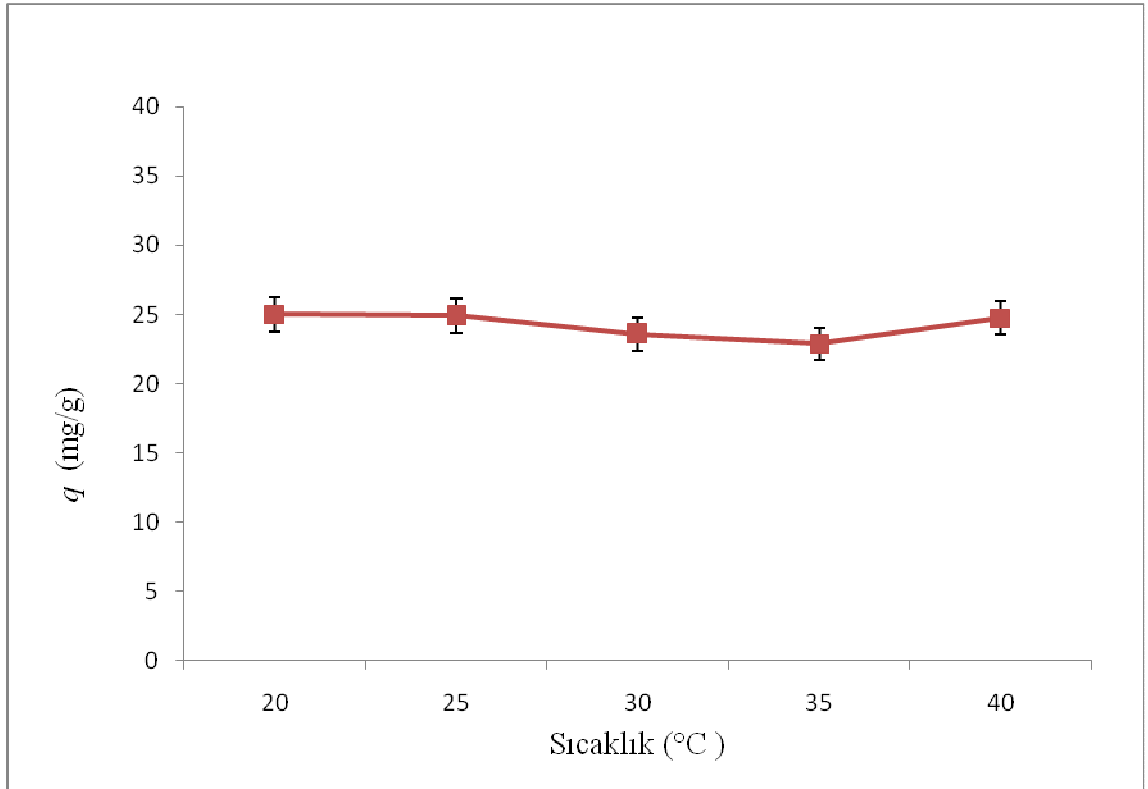
Şekil 4.10 İmmobilize *S. cerevisiae* biyokütlesi ilavesiyle Sarı 85 boyar maddesinin biyosorpsiyonuna sıcaklık değerinin etkisi (Çalışma koşulları: pH 2,0, başlangıç boyar madde konsantrasyonu 100 mg/l, çalkalama hızı 200 devir/dakika, süre 30 dakika, biyokütle miktarı 0,02 g)

4.1.4.2.Sıcaklık Değerinin Mavi 13 Boyar Maddesi Biyosorpsiyonu Üzerine Etkisi



Şekil 4.11. İmmobilize *S. cerevisiae* biyokütlesi ilavesiyle Mavi 13 boyar maddesinin biyosorpsiyonuna sıcaklık değerinin etkisi (Çalışma koşulları: pH 2,0, başlangıç boyar madde konsantrasyonu 100 mg/l, çalkalama hızı 200 devir/dakika, süre 30 dakika, biyokütle miktarı 0,02 g)

4.1.4.3.Sıcaklık Değerinin Turuncu 13 Boyar Maddesi Biyosorpsiyonu Üzerine Etkisi

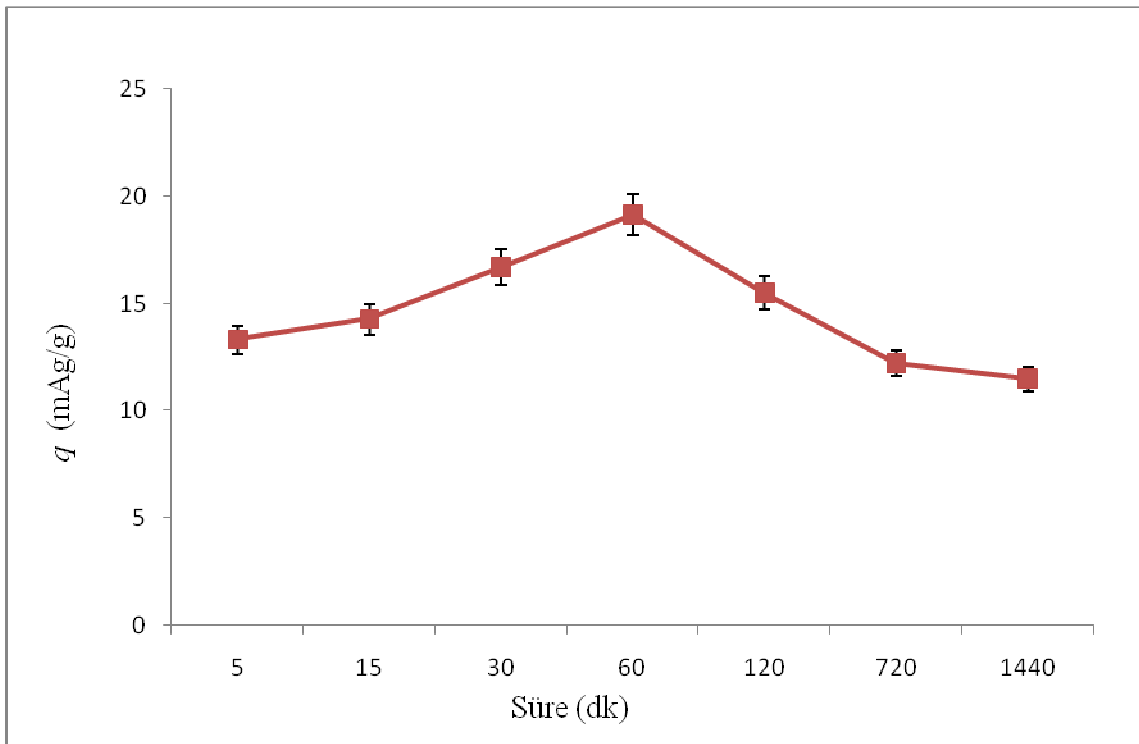


Şekil 4.12. İmmobilize *S. cerevisiae* biyokütlesi ilavesiyle Turuncu 13 boyar maddesinin biyosorpsiyonuna sıcaklık değerinin etkisi (Çalışma koşulları: pH 2,0, başlangıç boyar madde konsantrasyonu 100 mg/l, çalkalama hızı 200 devir/dakika., süre 30 dakika, biyokütle miktarı 0,02 g)

4.1.5. Karıştırma Süresinin Boyar Madde Biyosorpsiyonu Üzerine Etkisi

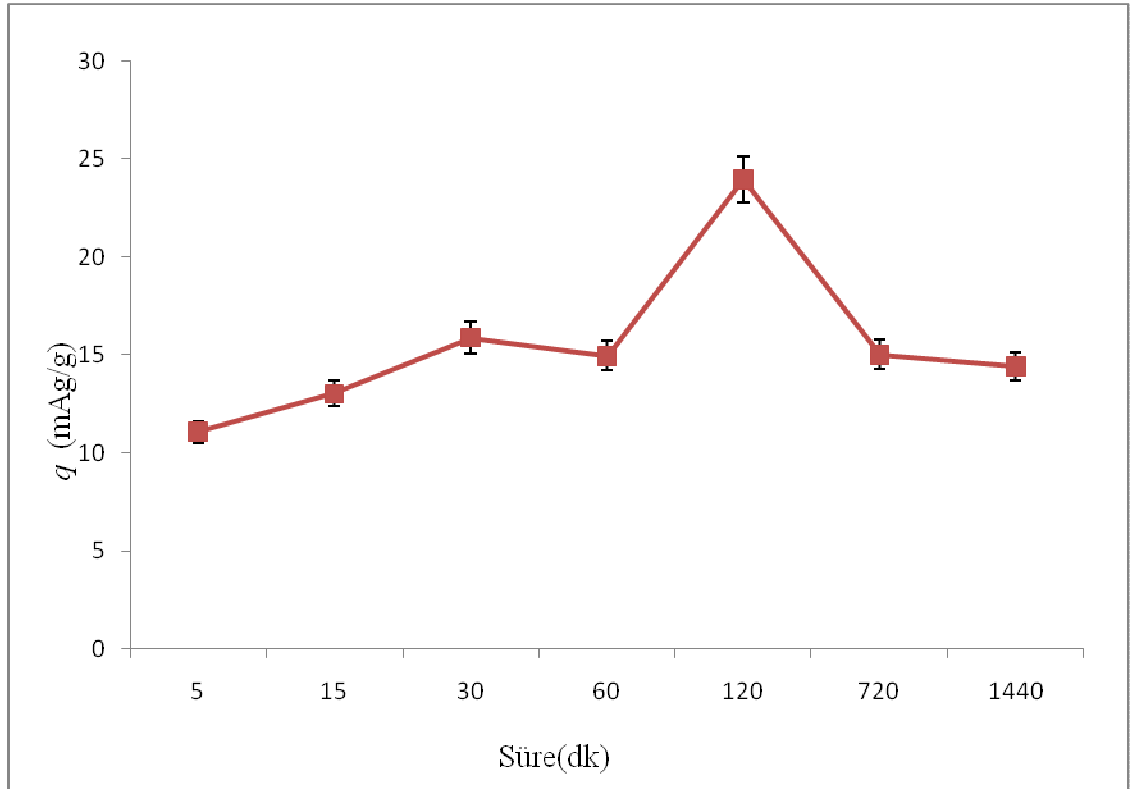
Karıştırma süresinin boyar madde biyosorpsiyon üzerine etkisini belirlemek amacıyla Sarı 85, Mavi 13 ve Turuncu 13 boyar maddeleri için 0-1440 dakika aralığında değişen süreler denendi. Sonuçlar Şekil 4.13, 4.14 ve 4.15’de verilmiştir.

4.1.5.1. Karıştırma Süresinin Sarı 85 Boyar Maddesi Biyosorpsiyonu Üzerine Etkisi



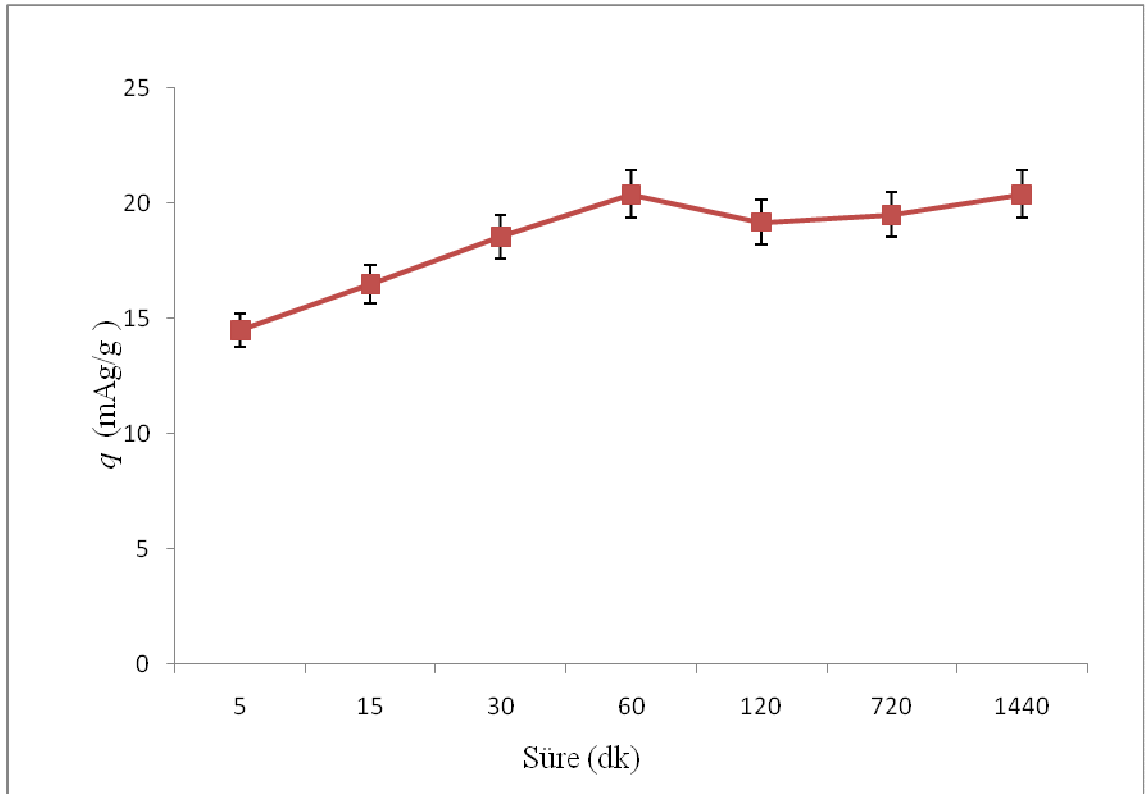
Şekil 4.13. İmmobilize *S. cerevisiae* biyokütlesi ilavesiyle Sarı 85 boyar maddesinin biyosorpsiyonuna Karıştırma süresinin etkisi (Çalışma koşulları: pH 2,0, başlangıç boyar madde konsantrasyonu 100 mg/l, çalkalama hızı 200 devir/dakika, sıcaklık 20 °C, biyokütle miktarı 0,02 g)

4.1.5.2.Karıştırma Süresinin Mavi 13 Boyar Maddesi Biyosorpsiyonu Üzerine Etkisi



Şekil 4.14. İmmobilize *S. cerevisiae* biyokütlesi ilavesiyle Mavi 13 boyar maddesinin biyosorpsiyonuna karıştırma süresinin etkisi (Çalışma koşulları: pH 2,0, başlangıç boyar madde konsantrasyonu 100 mg/l, çalkalama hızı 200 devir/dakika, sıcaklık 20 °C, biyokütle miktarı 0,02 g)

4.1.5.3. Karıştırma Süresinin Turuncu 13 Boyar Maddesi Biyosorpsiyonu Üzerine Etkisi

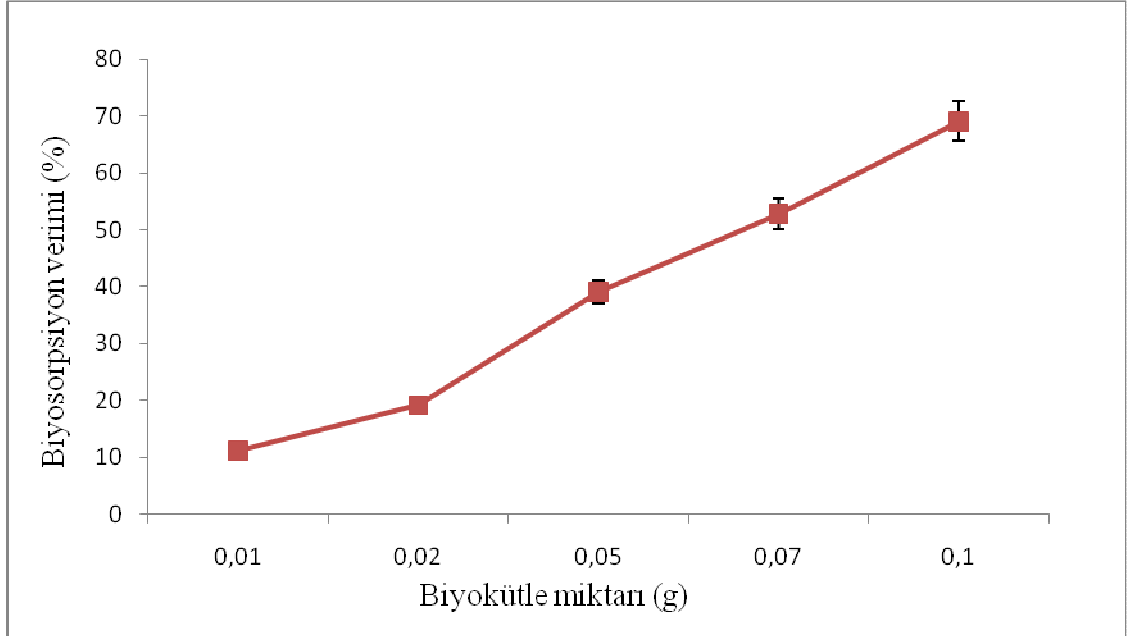


Şekil 4.15. İmmobilize *S. cerevisiae* biyokütlesi ilavesiyle Turuncu 13 boyar maddesinin biyosorpsiyonuna karıştırma süresinin etkisi (Çalışma koşulları: pH 2,0, başlangıç boyar madde konsantrasyonu 100 mg/l, çalkalama hızı 200 devir/dakika, sıcaklık 20 °C, biyokütle miktarı 0,02 g)

4.1.6. Biyokütle Miktarının Boyar Madde Biyosorpsiyonu Üzerine Etkisi

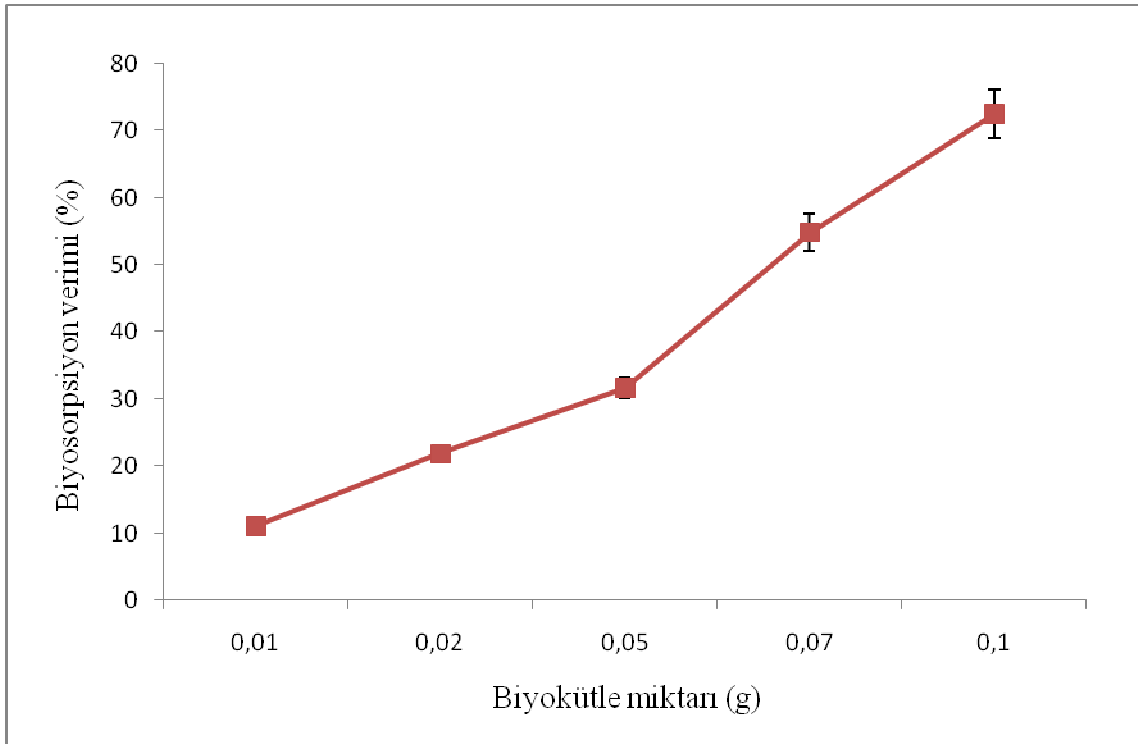
Biyokütle miktarının boyar madde biyosorpsiyon üzerine etkisini belirlemek amacıyla Sarı 85, Mavi 13 ve Turuncu 13 boyar maddeleri için 0.01-0.1g aralığında değişen biyokütle miktarları dendi. Sonuçlar Şekil 4.16, 4.17 ve 4.18'de verilmiştir.

4.1.6.1. Biyokütle Miktarının Sarı 85 Boyar Maddesi Biyosorpsiyonu Üzerine Etkisi



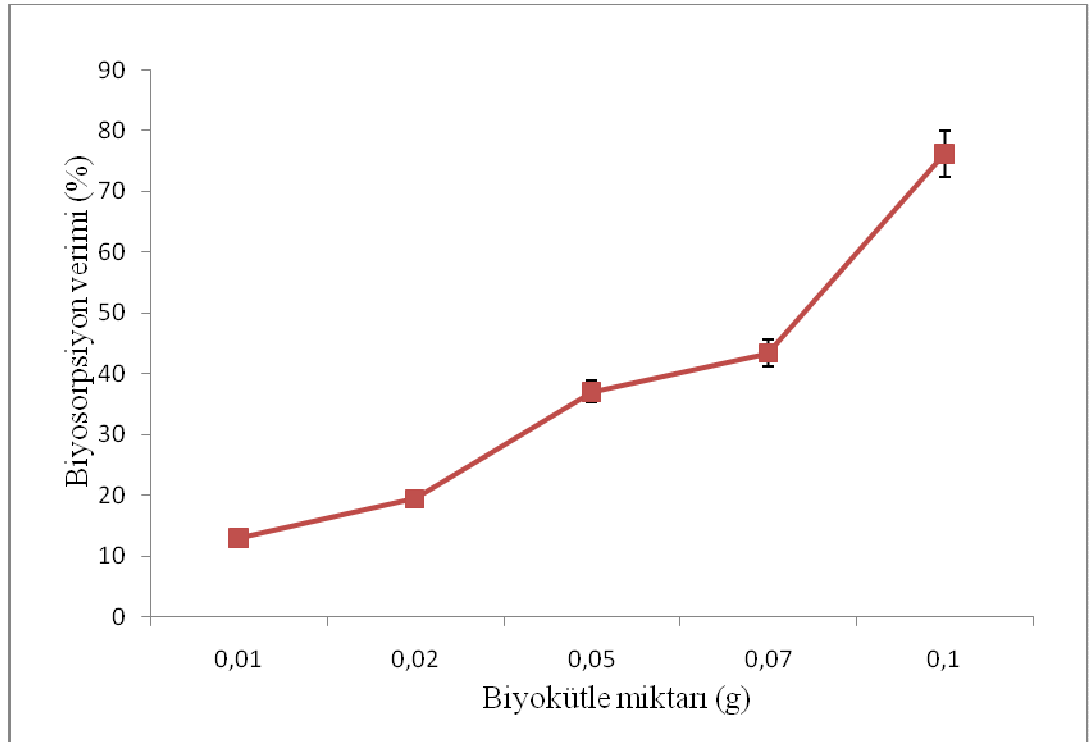
Şekil 4.16. İmmobilize *S. cerevisiae* biyokütlesi ilavesiyle Sarı 85 boyar maddesinin biyosorpsiyonuna biyokütle miktarının etkisi (Çalışma koşulları: pH 2,0, başlangıç boyar madde konsantrasyonu 100 mg/l, çalkalama hızı 200 devir/dakika, sıcaklık 20 °C, süre 60 dakika)

4.1.6.2. Biyokütle Miktarının Mavi 13 Boyar Maddesi Biyosorpsiyonu Üzerine Etkisi



Şekil 4.17. İmmobilize *S. cerevisiae* biyokütlesi ilavesiyle Mavi 13 boyar maddesinin biyosorpsiyonuna biyokütle miktarının etkisi (Çalışma koşulları: pH 2,0, başlangıç boyar madde konsantrasyonu 100 mg/l, çalkalama hızı 200 devir/dakika, sıcaklık 20 °C, süre 120 dakika)

4.1.6.3. Biyokütle Miktarının Turuncu 13 Boyar Maddesi Biyosorpsiyonu Üzerine Etkisi



Şekil 4.18. İmmobilize *S. cerevisiae* biyokütlesi ilavesiyle Turuncu 13 boyar maddesinin biyosorpsiyonuna biyokütle miktarının etkisi (Çalışma koşulları: pH 2,0, başlangıç boyar madde konsantrasyonu 100 mg/l, çalkalama hızı 200 devir/dakika, sıcaklık 20 °C, süre 60 dakika)

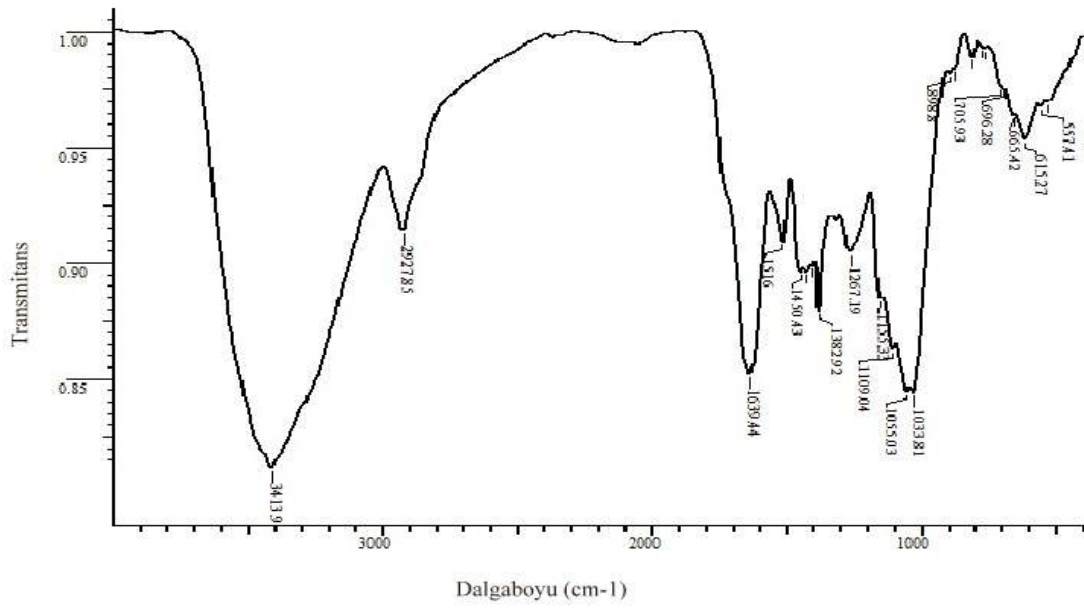
Çalışma sonucunda immobilize biyokütle ile Sarı 85, Mavi 13 ve Turuncu 13 boyar maddelerinin biyosorpsiyonu için en uygun koşullar belirlenmiştir. Belirlenen koşullar Çizelge 4.1.'deki gibidir;

Çizelge. 4.1. Sarı 85, Mavi 13 ve Turuncu 13 boyar maddelerinin biyosorpsiyonu için seçilen en uygun koşullar

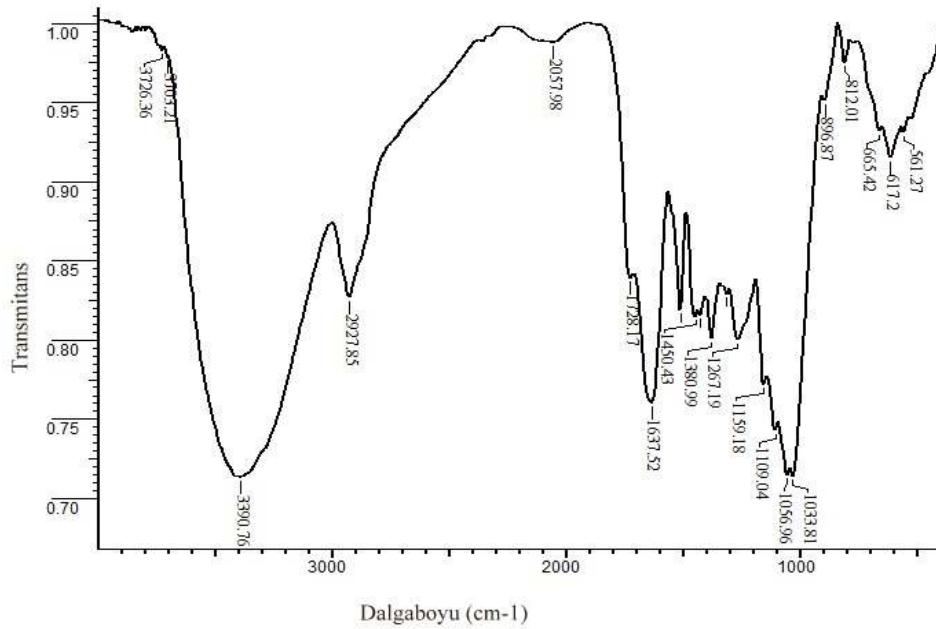
	Sarı 85	Mavi 13	Turuncu 13
pH	2,0	2,0	2,0
Başlangıç Boyar madde Konsantrasyonu	100 mg/l	100 mg/l	100 mg/l
Çalkalama Hızı	200 devir/dakika	200 devir/dakika	200 devir/dakika
Sıcaklık	20 °C	20 °C	20 °C
Karıştırma Süresi	60 dk	120 dk	60 dk
Biyokütle Miktarı	0,1 g	0,1 g	0,1 g
Yüzde Giderim	%72,55	%72,06	%76,34

4.2. FT-IR Analizi

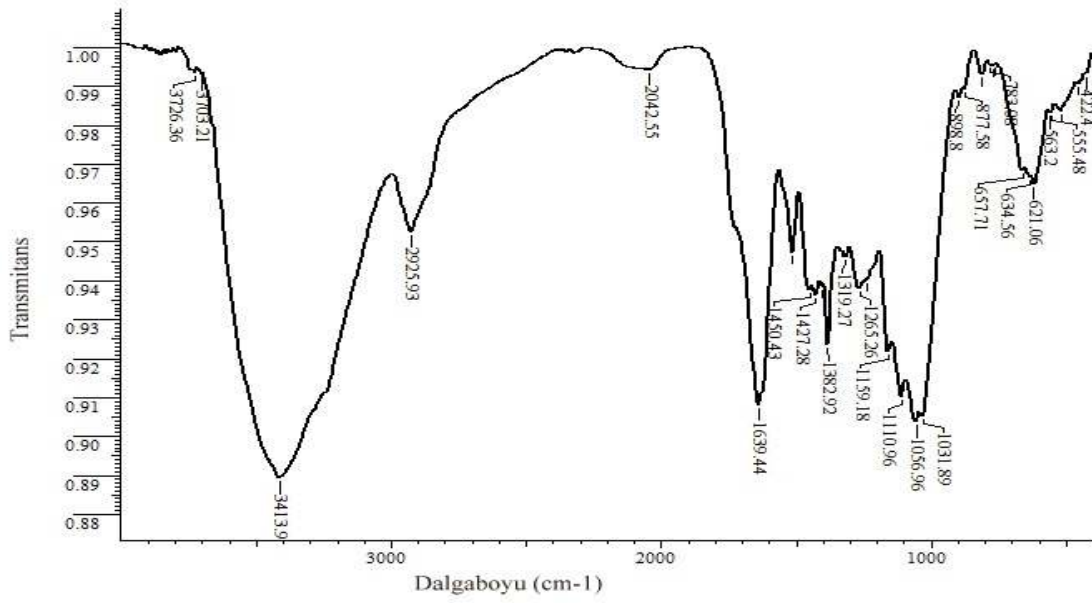
FT-IR analizleri pH'ın biyosorbentin üzerine etkisini, katyonik yüzey aktif madde ile modifikasyonun hücre yüzeyine etkisini ve boyar madde tutmada etkin olan grupları belirlemek için yapılmıştır. Sonuçlar Şekil 4.19- 4.22'te verilmiştir.



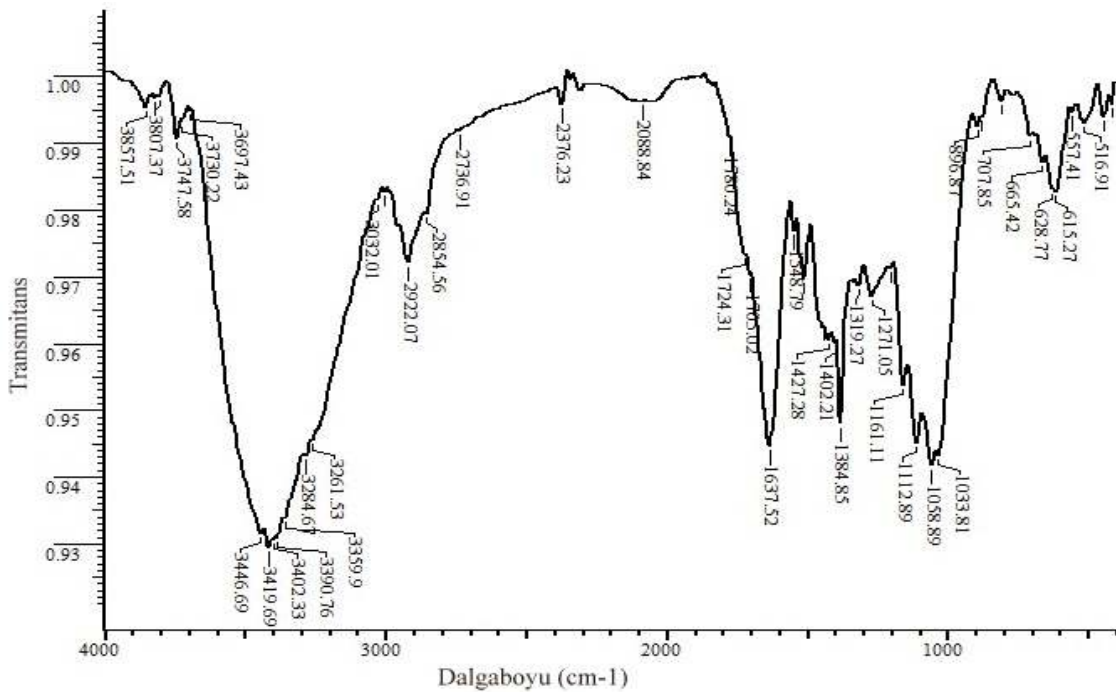
Şekil 4.19. Biyosorbent sisteminin FT-IR Spektrumu



Şekil 4.20. Sarı 85 boyarmaddesi yüklenmiş biyosorbent sisteminin FT-IR spektrumu



Şekil 4.21. Mavi 13 boyarmaddesi yüklenmiş biyosorbent sisteminin FT-IR spektrumu



Şekil 4.22. Turuncu 13 boyarmaddesi yüklenmiş biyosorbent sisteminin FT-IR spektrumu

4.3. Sentetik Atık su Ortamında Biyosorpsiyon Uygulamaları

Hazırlanan sentetik atık su ortamına Sarı 85, Mavi 13 ve Turuncu 13 boyar maddeleri ile 0,1 g immobilize biyokütle ilave edildi. Belirlenen optimum şartlar ile atık su ortamında biyosorpsiyon giderim yüzdesi belirlendi. Sonuçta sentetik atık su ortamında Sarı 85 boyar maddesi için %64.49, Mavi 13 boyar maddesi için %32.40 ve Turuncu 13 boyar maddesi içinse %53.92 verim elde edildi. Her 3 boyar maddenin sentetik atık suya ilavesiyle de % 28,5 giderim gözlemlendi.

Çizelge. 4.2. En uygun biyosorpsiyon koşulları ile boyar maddelerin ve sentetik atıksudaki boyar maddelerin giderim yüzdeleri

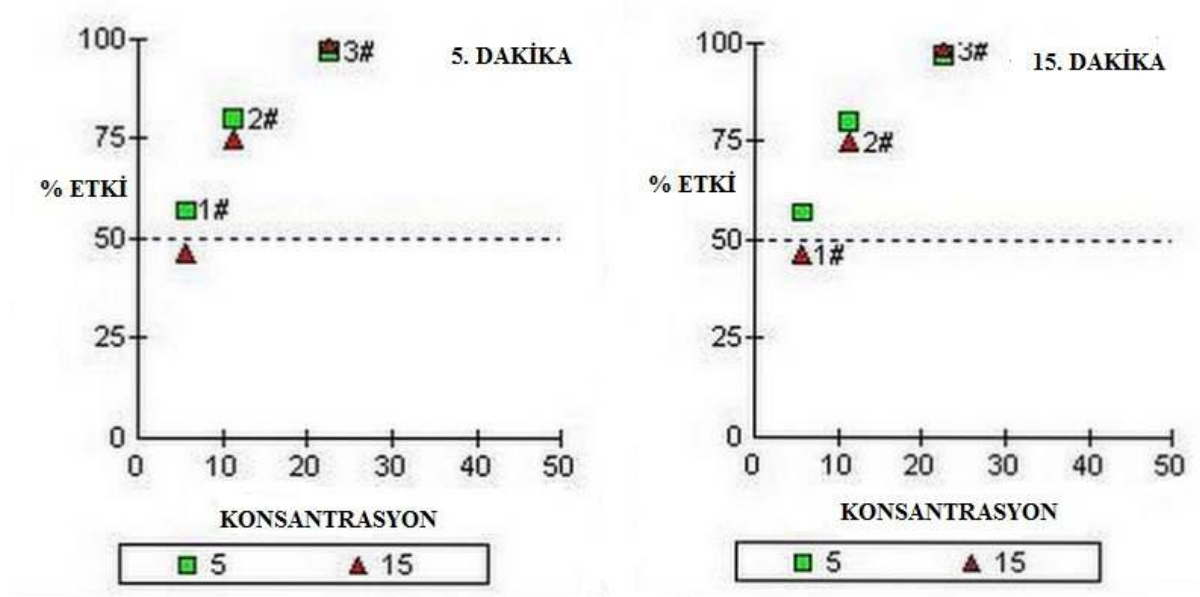
	Sarı 85	Mavi 13	Turuncu 13
% Giderim	72,55	72,06	76,34
Sentetik Atık Su % Giderim	64,49	32,40	53,92

4.4. Toksikite Çalışmaları

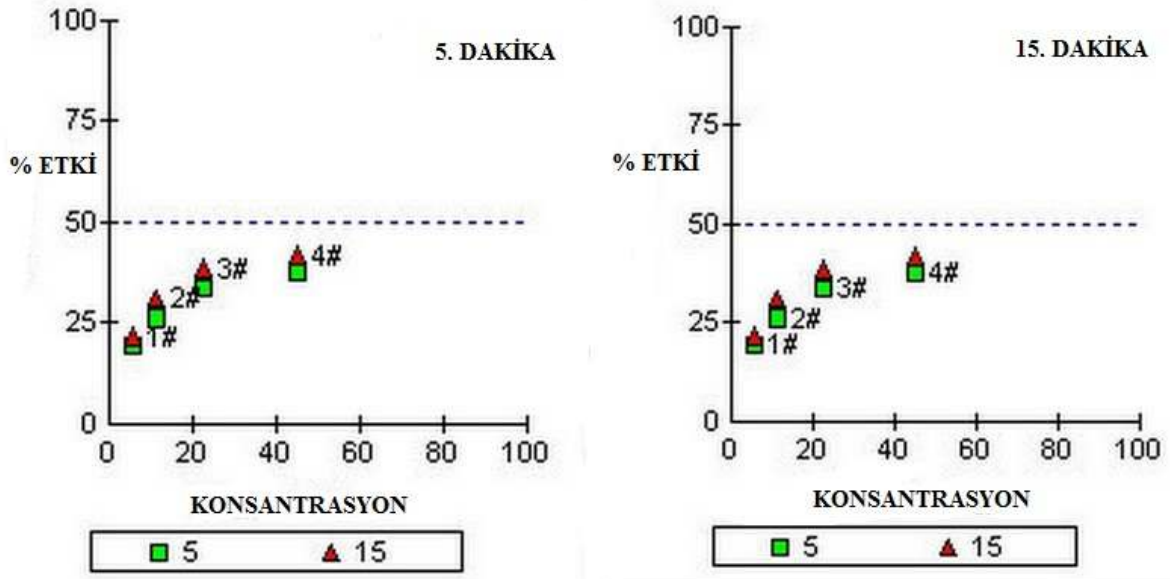
Renk giderimi öncesi ve immobilize *S. cerevisiae* biyokütlesi kullanılarak yapılan renk giderimi sonrası boyar maddeler ile yapılan toksisite ölçümleri sonuçları Çizelge 4.19-4.22' de verilmiştir.

Çizelge 4.3. Sarı 85, Mavi 13 ve Turuncu 13 boyar maddeleri ve biyokütleyle muamele edilen boyar maddelerin toksisite yüzdeleri

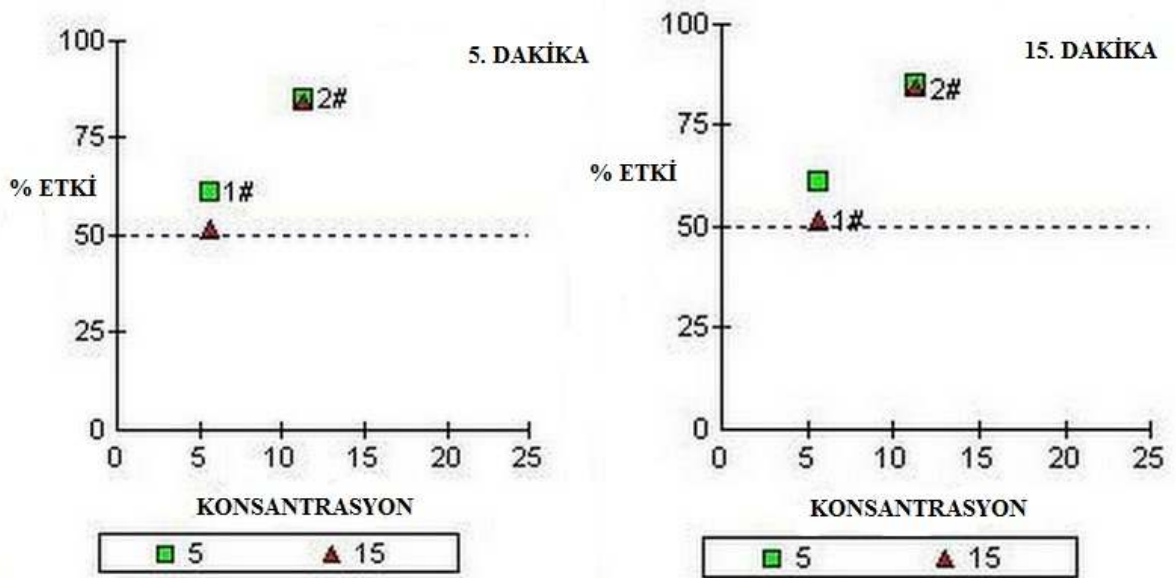
	5. dakika EC ₅₀		15. dakika EC ₅₀	
	Renk giderimi Öncesi (%)	Renk giderimi Sonrası (%)	Renk giderimi Öncesi (%)	Renk giderimi Sonrası (%)
Sarı 85	5	116	6	69
Mavi 13	4	61	5	47
Turuncu 13	64	112	60	173



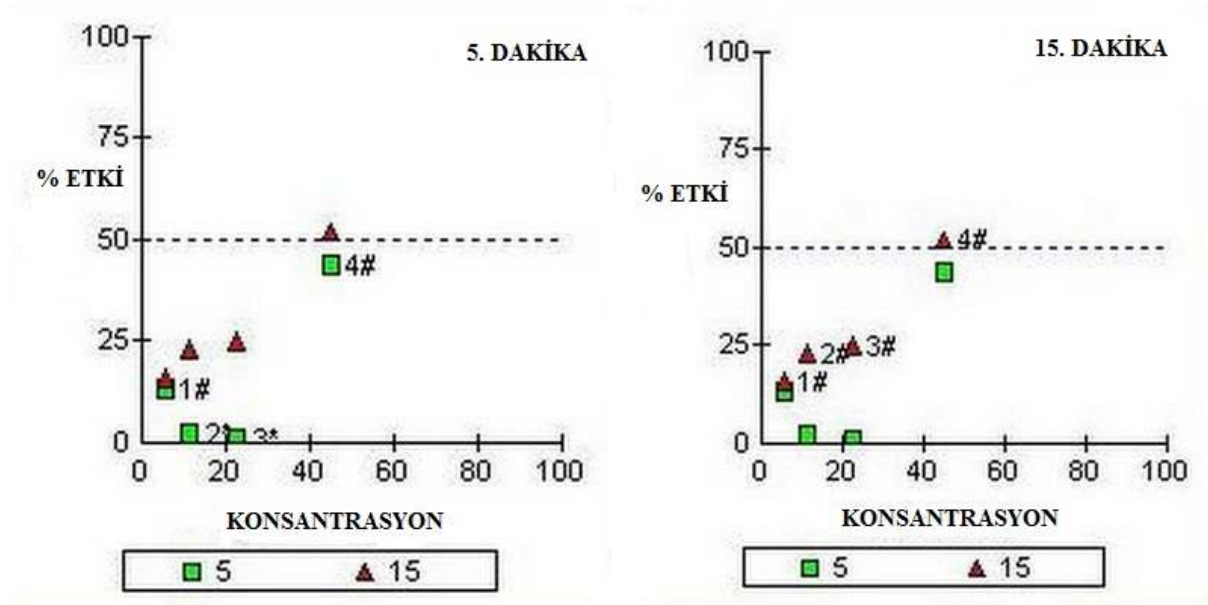
Şekil 4.23. Sarı 85 boyar maddesinin 5. Ve 15. dakika toksisite grafiği



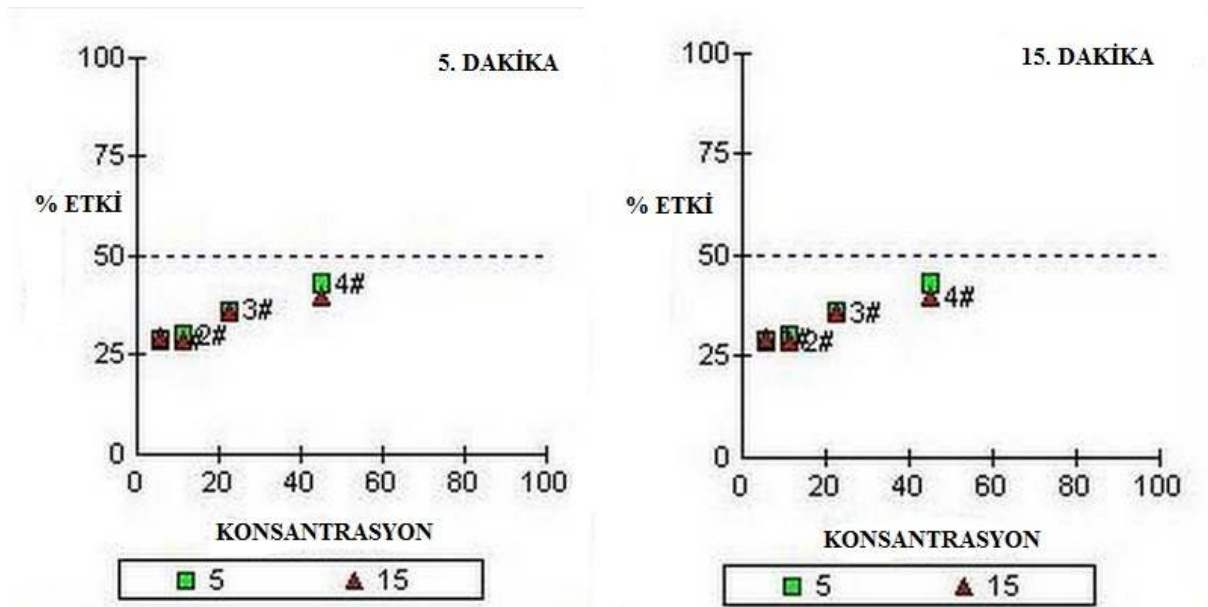
Şekil 4.24. Sarı 85 boyar maddesi yüklenmiş biyosorbent sisteminin 5. ve 15. dakika toksisite grafiği



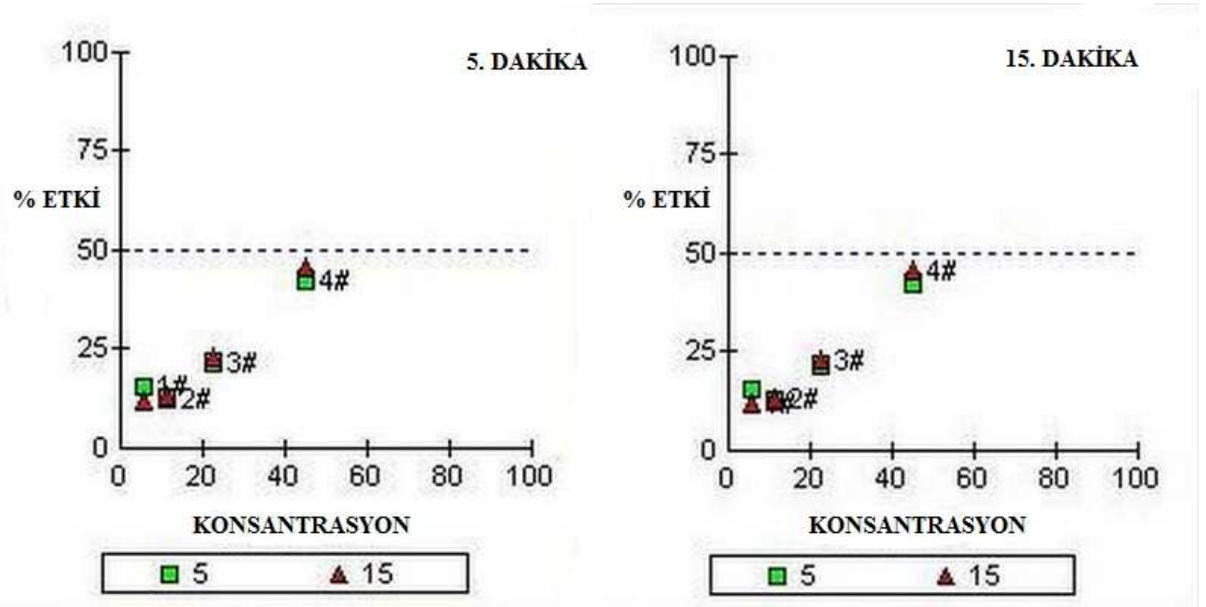
Şekil 4.25. Mavi 13 boyar maddesinin 5. Ve 15. dakika toksisite grafiği



Şekil 4.26. Mavi 13 boyar maddesi yüklenmiş biyosorbent sisteminin 5. ve 15. dakika toksisite grafiği



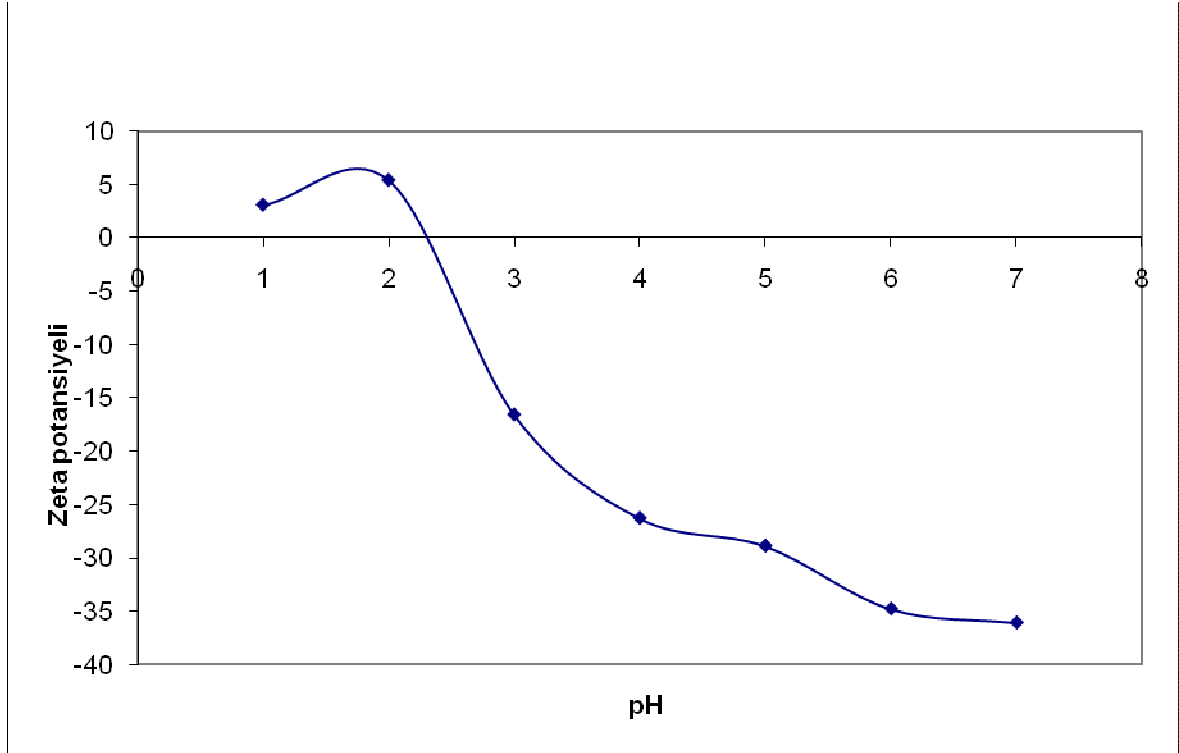
Şekil 4.27. Turuncu 13 boyar maddesinin 5. Ve 15. dakika toksisite grafiği



Şekil 4.28. Turuncu 13 boyar maddesi yüklenmiş biyosorbent sisteminin 5. ve 15. dakika toksisite grafiği

4.5. Zeta Potansiyeli Ölçümü

Şekil 4.29'da biyosorbent sisteminin farklı pH değerlerinde zeta potansiyeli değerleri verilmiştir. Elde edilen yüzey yükü sonuçlarına göre biyosorbentin izoelektronik noktası pH 2,5 civarındadır. En yüksek zeta potansiyeli değeri ise pH 2,0'dedir. Bu değer biyosorpsiyon için belirlenen en uygun pH değerini de desteklemektedir.



Şekil 4.29. Biyosorbent sisteminin farklı pH değerlerindeki zeta potansiyeli değerleri

BÖLÜM 5

TARTIŞMA VE SONUÇ

Kolay kullanılabilir olmaları, sentetik üretim maliyetinin düşük olması, kalıcı olmaları ve çeşitli renk seçeneklerine sahip olmalarıyla sentetik boyar maddeler giderek doğal boyaların yerini almaya başlamıştır. Bununla birlikte tekstil, matbaa, plastik, kozmetik ve yiyecek gibi pek çok sektörde kullanımları artmaktadır. (Aksu, 2004). Burada sözü edilen endüstrilerden elde edilen ürünlerin çeşitliliği ve yaygın kullanımları göz önünde bulundurulsa da üretim süreçlerinde oluşan atıkların genellikle renkli olmaları ve istenilmeyen bileşikler içermeleri nedeni ile çevresel kirleticiler olarak karşımıza çıkmaktadırlar. Renkli boyar maddeler alıcı ortamın içine ışığın girmesini engelleyerek fotik zonun azalmasında ya da tamamen kaybolmasına neden olarak fotosentetik aktiviteye engel olmaktadır (Robinson, et al., 2001). Ayrıca, özellikle reaktif boyar maddeler yapılarındaki aromatik aminler dolayısıyla canlılara karşı toksik, mutajen, kanserojen ve alerjen etki gösterebilmektedir (Radha, et al., 2008). Tüm bu istenilmeyen etkilerin yanı sıra alıcı ortamların rekreasyonel kullanımlarını olumsuz etkilemesi açısından da tekstil atık sularının alıcı ortamlarda bulunması istenilmemektedir. Son birkaç yıldır boyar maddelerin alıcı ortamlardan uzaklaştırılmalarıyla hatta alıcı ortama atılmadan renk giderimi yapılarak arıtılmaları üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Reaktif boyar maddeler azo boyalar temel alınarak kromofor bölgeleri vinil sülfat gibi farklı reaktif gruplarla bağlanmıştır. Bu nedenle diğer boyar maddelerden farklıdır ve elyafa kovalent bağlarla bağlanırlar ve tekstil endüstrisinde en sık kullanılan boyar maddelerdir (Clarke and Anliker, 1980; Sumathi and Manju, 2000). Uzaklaştırılması çok zor olan bu boyar maddeler kimyasal

koagülasyon/flokülasyon, ozonlama oksidasyon, biyosorpsiyon gibi teknikler uygulanarak giderilmeye çalışılmaktadır. Aktif karbon da boyar madde gideriminde kullanılan etkili bir biyosorbent olmasına rağmen maliyetinin yüksek olması kullanım alanlarını kısıtlamaktadır (El- Geundi, 1991; Choy et al., 1999; Al-Degs et al., 2000). Bu durum araştırmacıları küspe, turba kömürü, kitosan, pirinç kabuğu, ağaç, ökaliptüs kabukları ve toprak gibi etkili ve ucuz alternatif materyaller bulmaya yöneltmiştir (Juang et al., 1997; Ramakrishna and Viraraghavan, 1997; Morais, et al., 1999).

Biyosorpsiyon, ya da biyobiyosorpsiyon, canlı ya da ölü biyolojik materyal ile çözüldüğü metallerin ve yakın elementlerin ya da bileşiklerin biyosorpsiyon ya da kompleksasyon ile uzaklaştırılmasını tanımlamada kullanılan genel bir terimdir. Tüm biyolojik materyaller önemli biyosorpsiyon yeteneğine sahip olmakla birlikte, biyosorpsiyonun endüstriyel uygulamaları başlıca mikrobiyal sistemlerin doğrultusunda idare edilir. Biyosorpsiyon boyar maddelerin iyileştirilmesinde kullanılabilen etkili ve ekonomik bir yöntemdir (Zhou ve Zimmermann, 1993; Hu, 1996; Fu ve Viraraghavan, 2001).

Biyosorpsiyon çalışmalarında en önemli çevresel faktörlerinden bir tanesi ortamın pH değeridir. Çalışmamızda en uygun pH değerini belirlemek için pH 1,0-7,0 arasında boyar madde çözüldüğü hazırlanmış ve en uygun pH değerleri belirlenmiştir. Çalışmamızda Sarı 85, Mavi 13 ve Turuncu 13 boyar maddeleri için pH 1,0 değerinde en yüksek biyosorpsiyon kapasitesine ulaşıldığı gözlemlenmiştir. Ancak, çözüldüklerinin bu pH değerine ayarlanması için fazlaca asit harcanmakta ve bu da çözeltinin seyrelmesine neden olmaktadır. Bu nedenle boyar madde için en uygun pH değeri 2,0 olarak seçilmiştir. pH değeri arttıkça biyosorpsiyon kapasitesi azalmış ve her üç boyar madde için de pH 4,0' den sonra biyosorpsiyon aktivitesi gözlemlenmemiştir. Şekil Şekil 4.1, 4.2, 4.3' de görüldüğü gibi biyosorpsiyon kapasitesi en yüksek olan değer pH 1,0'dir. Ancak, pH 1,0'de hem boyarmaddenin hem de biyokütlenin yapısında değişiklikler oluşmaktadır. Çözeltinin pH'sı düştükçe H⁺ iyon konsantrasyonu artmakta ve boyar maddenin tutunacağı aktif bölgeler H⁺ ile rekabete girmekte ve aktif bölgeler protonlandıkça biyosorpsiyon kapasitesi düşmektedir. Ayrıca

yapılan zeta potansiyeli ölçümlerinde en yüksek değere pH 2,0'de ulaşılmıştır. Geliştirilen biyosorbent sisteminin izoelektrik noktası pH 2,5 olarak belirlenmiştir.

Literatürde çalışmalarında pH'ın biyosorpsiyon kapasitesi için çok önemli olduğu belirtilmiş ve hem boyar maddenin molekül yapısını hem de biyosorbenti etkilediği gözlemlenmiştir. (Viraraghavan, et al., 2001). Başka bir çalışmada *Candida sp.* biyosorbenti kullanılmış ve boyar madde giderimi için optimum pH değerleri araştırılmıştır. Sonuçları en yüksek renk gideriminin pH 1,5 da gerçekleştiğini göstermiştir. Biyosorpsiyon kapasitesi de pH arttıkça düşmüştür (De Angelis ve Rodrigues, 1987).

Hu; 11 farklı reaktif boyar maddenin *Aeromonas sp.* biyosorbenti ile giderimini çalışmış ve optimum renk gideriminin asidik pH değerlerinde olduğunu belirtmiştir. Düşük pH değerlerinde bakteri hücre duvarının pozitif yükü yüklediğini ve negatif yüklü olan boyar maddelerle etkileşime girdiğini öne sürmüştür (Hu, 1992).

Zhou ve Banks biyosorpsiyon sırasında humik asitin *Rhizopus arrhizus* tarafından arttırıldığını bunun da pH'ı azalttığını belirtmişlerdir. Düşük pH'da daha fazla humik asit hücre üzerindeki fonksiyonel grupları boşalttığını böylelikle humik asit varlığında daha çok biyosorpsiyon olduğunu önermişlerdir. Ayrıca düşük pH'da protonların yüksek miktarda olması sonucu humik asitin ve *R. arrhizus* yüzeyinin nötralleştiğini ve yine biyosorpsiyonu arttırdığı çalışmada gözlemlenmiştir (Zhou ve Banks, 1993).

Aksu ve Tezer *Rhizopus arrhizus*'la yaptıkları çalışmada Ramazol Siyah B boyar maddesinin gideriminde en yüksek aktivite gösteren pH'ın 2 olduğunu ve düşük pH'da negatif yüklü boyar madde anyonlarıyla pozitif yüklü hücre duvarları arasında elektrostatik bir etkileşimin varlığını belirtmişlerdir (Aksu ve Tezer, 2000).

pH ile ilgili tüm bu çalışmalar, biyosorpsiyon kapasitesi açısından pH'ın önemli olduğunu ortaya koymaktadır. pH'ın 2,0 olması hücre yüzeyindeki

bağlanma bölgelerinin protonlarla kaplanmasına neden olmuştur. Kullandığımız Sarı 85, Mavi 13 ve Turuncu 13 boyar maddeleri reaktif boyar madde olmaları sebebiyle negatif yüklüdür. Boyar madde biyosorbent arasındaki elektrostatik etki pH düştükçe artmaktadır. Dolayısıyla biyosorpsiyon kapasitesi de artmaktadır. pH arttıkça hücre yüzeyi negatif yükü yüklenmektedir. Sonuçta da boyar madde ile hücre duvarı arasında bir itme oluşmakta ve biyosorpsiyon kapasitesi azalmaktadır.

Boyar madde konsantrasyonunun renk giderimindeki etkisi genellikle boyar madde konsantrasyonu arttıkça biyosorpsiyon kapasitesinin artışı yönünde olmaktadır. Çalışmamızda Şekil 4.4, 4.5, 4.6'lara bakıldığında Sarı 85, Mavi 13 ve Turuncu 13 boyar maddeleri için başlangıç boyar madde konsantrasyonu 100 mg/l iken biyosorpsiyon kapasitesi en yüksektir. Başlangıç boyar madde konsantrasyonu arttıkça da biyosorpsiyon kapasitesi belli bir düzeye kadar artmakta daha sonra sabit kalmaktadır.

Jadhav et al., yaptığı çalışmada azo boyalardan metil kırmızısı boyar maddesinin gideriminde *Saccharomyces cerevisiae* MTCC463 biyosorbenti kullanılmıştır. Çalışmada 16. dakikada başlangıç boyar madde konsantrasyonu en yüksek 100 mg/l olarak gözlemlenmiştir. Biyosorpsiyon kapasitesinin en fazla noktaya ulaştığı ve boyar madde konsantrasyonu arttıkça biyosorpsiyon kapasitesinin belli bir süre sonra sabitlendiğini belirtilmiştir (Jadhav et al., 2007).

Farah et al., Astrazone Mavi bazik boyar maddesinin kuru *S. cerevisiae* ile giderimini araştırmışlardır. Başlangıç boyar madde konsantrasyonu etkisini incelerken 100-1000 mg/l arasındaki konsantrasyonları arasında çalıştıklarını ve biyosorbentin 2 saat süre sonunda 100 mg/l'de en yüksek konsantrasyon kapasitesine ulaştıklarını belirtmişlerdir. Biyosorpsiyon sürecinde negatif yüklü boyar madde molekülleri hücre duvarındaki pozitif yüklü fonksiyonel gruplara bağlandıkça bir süre sonra hücre yüzeyi negatif yüklü olur ve biyosorpsiyon kapasitesi sabit hale gelir (Gulnaz vd., 2004). Başlangıç boyar madde

konsantrasyonu arttıkça boyar madde giderim oranı da azalmaktadır. Bu durum konsantrasyonun artmasıyla hücre yüzeyindeki biyosorpsiyonda etkili olabilecek grupların doygunluğa ulaştığını göstermektedir. Sonuç olarak, boyar madde konsantrasyonundaki artış, biyosorpsiyon kapasitesini arttırmaktadır ve bir süre sonra da sabitlenmektedir (Aksu ve Dönmez, 2004).

En uygun biyosorpsiyon koşullarını belirlemek için yapılan çalışmalardan bir diğeri çalkalama hızının etkisinin incelenmesidir. Çalışmamızda statik koşullardan 500 devir/dakika'ya kadar değişen çalkalama hızlarında denemeler yapılmıştır. En yüksek verim elde edilen çalkalama hızı her üç boyar madde için 200 devir/dakika'dır. (Şekil 4.7, 4.8, 4.9)

Rigas ve Dritsa'nın yaptığı araştırmada basidiomycetes türleriyle Poly R-478 boyar maddesi gideriminde statik durumla çalkalanan durumlar karşılaştırılmıştır. Çalkalanan kültürlerde biyosorpsiyon verimi %50,3- 93,4 arasında değişirken statik kültürlerde verim %26,14-52,95 arasındadır (Rigas and Dritsa, 2006). Parshetti et al., çalkalama hızının biyosorpsiyonu ve dekolizasyonu etkilediğini ve çalkalama hızı varken biyosorpsiyonun 7 saat dekolizasyonun 20 gün statik durumdayken biyosorpsiyonun 15 saat dekolizasyonun ise 25 gün sürdüğünü belirtmişlerdir (Parshetti vd., 2007). Yeşilada vd., Astrazon Kırmızısı FBL boyar maddesinin *Funalia trogii* biyosorbentiyle giderimi çalışmasında en iyi biyosorpsiyon kapasitesinin 100-150 devir/dakika arasında olduğunu gözlemlemişlerdir (Yeşilada vd., 2002). Chu ve Chen Bazık Sarı 24 boyar maddesinin aktif çamur ile giderimi çalışmasında 300-600µm boyutlarındaki biyokütleden çalkalama hızını 40 devir/dakika'dan 160 devir/dakika'a arttırdıklarında boyar madde içine ilave ettikleri biyokütle kapasitesinin 18 mg/g'dan 53 mg/g' a kadar arttırdıklarını belirtmişlerdir (Chu ve Chen, 2002).

Boyar madde giderimi açısından literatürlerde de görüldüğü gibi statik koşullar ile çalkalamalı koşullar arasında önemli miktarda yüzde giderim farkı

bulunmaktadır. Bu durum boyar madde ile biyokütlenin çalkalamalı koşullarda temas etme oranının yüksek olması ile açıklanabilir.

Tekstil boyar maddeleri içeren atık sular, boyama işlemleri gereği, genellikle yüksek sıcaklıkta (50-90 °C) olmaktadır. Bilindiği gibi herhangi bir kirlilik içermese dahi bir atık suyun sıcaklığının yüksek olması alıcı ortamdaki oksijenin çözünürlüğünü olumsuz etkileyecektir. Tekstil endüstrisinde boyama işlemleri sırasında gerekli olan sıcaklık uygulamaları nedeni ile atık suların sıcaklığı alıcı ortamlardan genellikle çok yüksektir. Bu durum alıcı ortamdaki çözünmüş oksijen konsantrasyonunu düşürücü yönde etki göstermektedir. Çözünmüş oksijen konsantrasyonu 5 mg/l'nin altına düşerse başta balıklar olmak üzere canlı yaşamını olumsuz yönde etkilemektedir. Bu yüzden, sıcaklık biyosorpsiyon kapasitesini ve biyokütleyi etkileyen önemli etmenlerden birisidir (Viraraghavan ve Fu, 2001; Banat ve ark., 1996). Çalışmamda 20-45 °C arasındaki sıcaklıklar denenmiş ve her üç boyar madde için 20 °C uygun sıcaklık olarak seçilmiştir. Şekil 4.10, 4.11, 4.12 incelendiğinde en uygun değerin 20 °C derece olması çevresel alıcı ortamların genellikle bu sıcaklık değerlerinde ya da yakın değerlerde olması nedeni ile çevresel uygulamalar açısından elde edilen sıcaklık değerinin uygun olduğu söylenebilir. Ayrıca sıcaklık değeri 45 °C'ye kadar arttırıldığı durumlarda da biyosorpsiyon veriminde önemli bir değişim görülmemiştir. Bu durum, tekstil endüstrilerinin çıkış suları içinde geliştirilen renk giderim uygulamasının kullanılabilir olduğunu göstermektedir.

Zhou ve Banks *R.arrhizus* biyokütlesi ile humik asit biyosorpsiyonuna sıcaklığın etkisini incelemişlerdir. Düşük sıcaklıklarda biyosorpsiyon kapasitesinin daha fazla olduğunu, *R.arrhizus* ile humik asit arasında ekzotermik etkileşimle fiziksel biyosorpsiyon mekanizmasının düşük sıcaklıklarda daha baskın olduğunu belirtmişlerdir (Zhou ve Banks, 1993). Gallagher et al., Reaktif Brilliant Kırmızı boyar maddesinin *Rhizopus oryzae* biyokütlesi ile biyosorpsiyonunda fiziksel biyosorpsiyonun ve biyosorpsiyon kapasitesinin sıcaklık düşüştükçe arttığını belirtmişlerdir (Gallagher et al., 1997).

Aksu ve Karabayır'ın çalışmasında (2008) G Siyah RL boyar maddesinin farklı fungal biyosorbentle giderimi araştırılmış ve uygun sıcaklığı belirlemek için 25-45 °C sıcaklık değerleri arasında farklı boyar madde konsantrasyonlarında biyosorpsiyon kapasitesi en yüksek değerleri belirlenmiştir. *R. arrhizus* biyosorpsiyon dengesine 25 °C'de, *T. versicolor* 25 °C ve *A. niger* 35 °C'de ulaşmıştır. Sıcaklık arttıkça biyosorpsiyon kapasitesinde azalma gözlemlediklerini bildirmişlerdir. Bu durumu geliştirdikleri adsorpsiyon sürecinin eksotermik olmasına ve sıcaklık arttıkça boyar madde molekülleri ile biyosorbent fonksiyonel grupları arasındaki bağlar zayıflaması ile açıklamışlardır. Ayrıca belli bir dereceye kadar olan sıcaklık artışları boyar madde içindeki iyonların kinetik enerjisini artırır bu da iyonların difüzyon yeteneklerinin artmasına sebep olur (Bayramoglu and Arica, 2007).

Chang et al., çalışmasında azo boyar madde olan Reaktif Kırmızı 22 boyar maddesinin immobilize ve serbest *Pseudomonas luteola* biyosorbentini giderimi araştırılarak 20-45 °C aralığındaki sıcaklıklarda biyosorpsiyon kapasitesi gözlemlenmiştir. Çalışma sonucunda 45 °C'den sonra immobilize olmayan biyokütle tamamen canlılığını yitirmiştir. Buna karşın immobilize biyoküttelede az da olsa biyosorpsiyon sürecinin devam ettiği öngörülmüştür (Chang et al.,2000).

Karıştırma süresi boyar maddenin hücre yüzeyine bağlanma kapasitesi için önemli bir unsurdur. Iqbal ve Saeed kabak lifinin üzerine *Phanerochaete chrysosporium* immobilize ederek Ramazol Brilliant Mavi R boyar maddesinin giderimini araştırmışlardır. Çalışmada uygun pH 2,0 ve sıcaklık 30°C'dir. Biyosorpsiyon sürecinde 20. dakikada biyosorpsiyon %87,29 verimliliğe ulaşmış 40. dakikadan sonra da sistemin dengeye ulaştığını belirtmişlerdir (Iqbal ve Saeed, 2007).

Asgher ve Bhatti immobilize, serbest biyokütle ve ön işlem uygulanarak hazırlanmış biyosorbentler ile çeşitli reaktif azo boyar maddelerin giderimi üzerine araştırma yapmışlardır. Karıştırma süresi boyunca biyosorpsiyonun hızlı

ve yavaş olmak üzere iki süreçten oluştuğunu ve hızlı sürecin hücre yüzeyindeki boş fonksiyonel gruplardan kaynaklandığını belirtmişlerdir.

Deniz vd., (2011) *Pinus brutia* kozalakları ile Bazik Kırmızı 46 boyar maddesinin gideriminde 0-120 dakika aralığında değişen süreleri deneyerek yine biyosorpsiyonun 45. dakikaya kadar hızlı ve sonra da yavaşladığını ve dakikada sistemin 75. dakikada dengeye ulaştığını aynı nedenle belirtmişlerdir (Deniz vd., 2011).

Bu tez çalışmasında Sarı 85 ve Turuncu 13 boyar maddeleri için 60 dakika, Mavi 13 boyar maddesi için de 120 dakika en uygun süre seçilmiştir. Şekil 4.13, 4.14, 4.15'de görüldüğü gibi karıştırma süresi arttıkça biyosorpsiyon veriminde herhangi bir değişim gözlenmemiştir. Bu durum boyar maddenin yüzeyinde bulunan fonksiyonel grupların boyar madde molekülleriyle doymuş olup biyosorpsiyon süreci devamında da sistemin dengeye ulaşmasıyla açıklanabilir. Biyosorpsiyon sürecinde, boyar madde ile biyosorbent karşılaştığında ilk önce fiziksel ve kimyasal biyosorpsiyon süreçlerinin hızlı bir biçimde başladığı bilinmektedir. Bu durum grafik üzerinde hızlı bir artış olarak görülür. Daha sonra biyosorpsiyonda etkin yüzeylerin boyar madde ile kaplanması sonucunda bir denge durumu ile karşılaşılır. Denge koşullarına ne kadar kısa sürede ulaşırsa, bu uygulama süreci için kısa sürede yüksek verime ulaşmak anlamına gelecektir ki, çevresel uygulamalar açısından önemli bir üstünlük olarak değerlendirilecektir. Sunulan tez çalışmasında elde edilen sonuçlara benzer verilerin, literatürdeki diğer çalışmalarda da bildirildiği görülmektedir (Aksu,2004; Çabuk vd., 2006). Ayrıca karıştırma süresi arttıkça sistemde boyar madde molekülleri biyosorbent yüzeyindeki bütün bağlanma bölgelerine bağlanırlar ve hücre yüzeyi boyar madde molekülleri yüzünden negatif yükü yüklenmiş olacaktır bu da bağlanamayan boyar madde moleküllerine karşı itici bir güç oluşturarak sistemin denge halinde kalmasını sağlamış olabilir (Gedikli vd., 2010).

Biyosorpsiyon çalışmalarında, ortamdaki biyokütle miktarı artırıldıkça biyosorpsiyon veriminin de arttığı bilinmektedir. Çalışmada denenen her üç

boyar madde için daha önce belirlenen koşullar sabit tutulmak kaydı ile, artan biyokütle miktarları denenerek, biyokütle miktarının etkisi araştırılmıştır. Sarı 85, Mavi 13 ve Turuncu 13 boyar maddeleri için 0,1 g en uygun biyokütle miktarı seçildi. Şekil 4.16, 4.17, 4.18'e göre biyokütle miktarı arttıkça biyosorpsiyon kapasitesinin arttığı gözlemlendi. Bu da daha fazla biyokütle miktarı için boyar maddenin bağlanabileceği daha fazla fonksiyonel grubun var olmasıyla açıklanabilir.

Çalışmada kullanılan *Pinus nigra* kozalakları doğal bir biyosorbenttir. Olgun kozalakları oluşturan epidermal tabaka ve sklerankima hücreleri selüloz ve hemiselüloz, lignin, reçine ve tanenler içerir. Bu yüzden kozalaklar biyosorbent materyali olarak da kullanılabilir, ayrıca kozalaklar yüzey immobilizasyonu için de kullanışlıdır (Çabuk et al., 2006).

Aspergillus parasiticus biyokütlesiyle yapılan Reaktif Kırmızı 198 boyar maddesi gideriminde 0,4-4,0 g arası biyokütle miktarı denenmiş ve giderim %29,40 'den başlayarak 2,0 g biyokütleyle % 98,57'ye ulaşmıştır ve bağlanma bölgelerine maksimum miktarda boyar madde molekülü bağlanmıştır. Sonrasında biyokütle miktarı arttıkça sistem dengeye ulaşmıştır ve biyosorpsiyon kapasitesinde bir değişiklik olmamıştır (Akar, 2009).

Sarı 85, Mavi 13 ve Turuncu 13 boyar maddelerinin biyosorpsiyonu için belirlenen optimum koşullarda *Pinus nigra* kozalaklarında immobilize *S. cerevisiae* hücreleri ile oluşturulan biyosorbent sisteminin yüzeyindeki değişimleri belirleyebilmek için FT-IR analizleri yapılmıştır. Her bir boyar madde için biyosorpsiyon öncesinde biyosorbentin yüzeyindeki grupların durumu Şekil 4.19'de görülmektedir. Her bir boyar madde için ayrı ayrı biyosorbent ile temas sonrasında yüzeydeki, yapısal değişimler Şekil 4.20, 4.21,4.22'de ve Çizelge 5.1'de verilmiştir. Burada görülen ve biyosorpsiyonda rolü olabilecek ilgili biyomoleküllerin piklerindeki değişimler söz konusu boyar maddelerin biyosorpsiyondan sorumlu gruplar olabileceklerini düşündürmektedir.

Çizelge5.1. *Pinus nigra* kozalaklarında immobilize *S cerevisiae* biyosorbentinin Sarı 85, Mavi 13 ve Turuncu 13 boyar maddeleri ile muamele öncesi ve sonrasında yüzeydeki biyomoleküllerin değişimi

	Bant pozisyonu (cm ⁻¹)			
	Biyosorbent	Sarı 85 yüklenmiş biyosorbent	Mavi 13 yüklenmiş biyosorbent	Turuncu 13 yüklenmiş biyosorbent
-OH ve/veya -NH ₂ gerilme	3379	3419	3413	3419
C-H simetrik gerilme	2930	2927	2925	2922
Amid-I bant	1633	1637	1639	1637
CH ₃ eğilme	1452			1548
-CH eğilme	1382	1384	1382	1382
-SO ₃ gerilme	1267	1267	1265	1271
-S=O gerilme	1155	1159	1159	1161
-C-N gerilme	1035	1033	1031	1033
-C-H eğilme (aromatik)	898-615	896-561	898-555	896-516

Tez çalışmamızda en uygun biyosorpsiyon koşullarında uygulanarak sentetik atık sularda biyosorbentin biyosorpsiyon kapasitesi de araştırılmıştır. Giderim yüzdeleri Çizelge 8.1.'deki gibidir. Sentetik atık suya ilave edilen boyar maddelerin giderim yüzdeleri azalmıştır. Sebebi biyosorbent yüzeyine sentetik atık suda bulunan boyar madde dışında diğer kirleticiler de bağlanmış olmasıdır.

Çevresel alıcı ortamlarda boyar maddelerin oluşturduğu kirliliklerin ışık geçişi, sıcaklık artışı ve kirletici yük açısından sergilediği süreçler oldukça iyi bilinmektedir. Bu durumla birlikte boyar maddelerin kendilerinin ya da alıcı ortamda çeşitli mikroorganizmaların metabolik faaliyetleri sonucu oluşan boyar maddelerin yıkıma uğratılması sonucunda kalan bileşiklerin toksik etki oluşturması da önemli bir sorundur. Bu çalışma kapsamında denenen boyar maddelerin toksisitesi renk giderimi çalışması öncesinde belirlenmiştir. Renk giderimi çalışmasından sonra da toksisitedeki değişim takip edilmiştir. Toksikite çalışmaları Microtox yöntemi kullanılarak araştırılmıştır. Toksikite belirleme çalışmalarında pek çok standart yöntem kullanılabilir. Microtox hızlı ve güvenilir sonuçlar vermesi nedeni ile seçilmiştir.

Çalışmamızda yapılan toksisite testinde Sarı 85 boyar maddesinin EC_{50} değeri 5. dakikada % 5'ten %116'ya; 15. dakikada % 6'dan % 69'a, Mavi 13 boyar maddesi için EC_{50} değeri 5. dakikada % 4'ten %61'e; 15. dakikada % 5'ten % 47'ye, Turuncu 13 boyar maddesi içinse EC_{50} değeri 5. dakikada % 64'tende % 112'ye; 15. dakikada % 60'dan % 173'e yükselmiştir. Toksikitedeki bu değişim bize biyosorbent ile muamele edilmiş boyar maddelerin önemli ölçüde toksisitesinin azaldığını göstermiştir.

Kesikli sistemde yapılan biyosorpsiyon çalışmasında pH değerinin her bir boyar madde için optimum pH'ı 2,0 başlangıç boyar madde konsantrasyonunun her bir boyar madde için optimum değeri 100 mg/l, çalkalama hızının her bir boyar madde için optimum değeri 200 devir/dakika,

sıcaklığın her bir boyar madde için optimum değeri 20°C, karıştırma süresinin Sarı 85 ve Turuncu 13 boyar maddeleri için optimum değeri 60 dakika, Mavi 13 boyar maddesi için 120 dakika ve biyokütle miktarları her bir boyar madde için de 0,1 g olarak belirlenmiştir. Belirlenen optimum koşullarda *P. nigra* kozalaklarında immobilize *S. cerevisiae* hücreleri ile geliştirilen biyosorbent sistemi ile elde edilen yüzde biyosorpsiyon verimleri sarı 85 için 72,55, mavi 13 için 72,06 ve turuncu 13 için 76,34 olarak belirlenmiştir. Belirlenen optimum koşullarda sadece *P. nigra* kozalakları ile yapılan çalışmada ise sarı 85 için 32,60, mavi 13 için 43,70 ve turuncu 13 için 38,60 yüzde biyosorpsiyon verim değerlerine ulaşılmıştır. Elde edilen bu sonuçlara göre geliştirilen immobilize biyosorbent sisteminde taşıyıcı olarak seçilen *P. nigra* kozalaklarının da biyosorbent olarak kullanım potansiyeline sahip olduğu, bununla birlikte immobilize sistemin daha etkin bir biyosorbent olduğu görülmektedir.

Çalışmada elde edilen sonuçlara göre *P. nigra* kozalakları üzerinde immobilize edilen *Saccharomyces cerevisiae* hücreleri ile Sarı 85, Mavi 13 ve Turuncu 13 boyar maddeleri başta olmak üzere tekstil endüstrisinde kullanılan boyar maddelerin giderimi için alternatif bir biyosorbent geliştirilmiştir. Elde edilen optimum koşullarda seçilen boyar maddeler için toksisitedeki azalma ve sentetik atık su uygulamalarından elde edilen başarılı olarak nitelendirilebilecek sonuçlar doğrultusunda çevresel uygulamalar içinde önemli bir biyosorbent geliştirildiği söylenebilir.

KAYNAKLARI DİZİNİ

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

Akın., A.B., 2008, Farklı yöntemlerle hazırlanmış aktif çamur biyosorbentleriyle reaktif boyar maddelerin gideriminde biyosorpsiyon hız ve verimliliklerinin karşılaştırılması, Yüksek lisans tezi, Hacettepe Üniversitesi, 154 s.

Aksu, Z., and Tezer, S., 2000, Equilibrium and kinetic modelling of biosorption of Remazol Siyah B by *R. arrhizus* in a batch system: effect of temperature. *Process Biochem*, 36, 431–9.

Aksu, Z., and Donmez, G., 2003, A comparative study on the biosorption characteristics of some yeasts for Remazole Mavi reaktif dye, *Chemosphere*, 50, 1075–1083.

Aksu, Z., 2004, Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review, *Process Biochem*, 40, 997-1026.

Aksu, Z., and Cagatay, S.S., 2006, Investigation of biosorption of Gemazol Turquoise Mavi-G reaktif dye by dried *Rhizopus arrhizus* in batch and continuous systems, *Sep Purif Technol*, 48, 24–35.

Aksu, Z., and Karabayır, G., 2008, Comparison of biosorption properties of different kinds of fungi for the removal of Gryfalan Siyah RL metal-complex dye., *Bioresource Technology* 99, 7730–7741.

KAYNAKLARI DİZİNİ (Devamı)

Alluri, H.K., Ronda, S.R., Settalluri, V.S., and Singh, J., 2007, Biosorption: An eco-friendly alternative for heavy metal removal., *Biotechnol*, 25, 2924–31.

Al-Degs, Y., Khraisheh, M.A.M., Allen, S.J., and Ahmad, M.N., 2000. Effect of carbon surface chemistry on the removal of reaktif dyes from textile effluent. *Water Res.* 34, 927.

Anjaneyulu, Y., Chary, N.S., and Raj, D.S.S., 2005, Decolourization of industrial effluents – available methods and emerging technologies a review, *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology* 4, 245–273.

Arceivala, S.J., 2002, Wastewater treatment for pollution control, (Çeviri: Balman, A.H., Balman, V.)

Asgher, M., and Bhatti, H.N., 2010, Mechanistic and kinetic evaluation of biosorption of reaktif azo dyes by free, immobilized and chemically treated *Citrus sinensis* waste biomass, *Ecological Engineering*, 36, 1660–1665.

Asma Saeed, M., Akhter, W., and Iqbal, M., 2005, Removal and recovery of heavy metals from aqueous solution using papaya wood as a new biosorbent., *Sep Purif Technol*, 45, 25–31.

Atar, E., 2008, Sulu Çözeltiden anorganik tekstil boyar maddelerinin *Bacillus amyloliquefaciens* ile biyosorpsiyonunun incelenmesi, Yüksek lisans tezi, Dumlupınar Üniversitesi, 52s.

KAYNAKLARI DİZİNİ (Devamı)

Banat, I.M., Nigam, P., Singh, D., and Marchant, R., 1996, Microbial decolourization of textile-dye containing effluents: a review, *Bioresour Technol*, 58, 217–27.

Barlas, B., 2000, Endüstriyel Atık sular için Renk Parametresi Önerisi, Türkiye’de Çevre Kirlenmesi Öncelikleri Sempozyumu III, 14–15 Ekim, Tübitak, Gebze YTE, s. 213 – 220.

Başer, İ., ve İnanıcı, Y., 1990, Boyar madde Kimyası, Marmara Üniversitesi Basımevi, 216 s.

Bayramoglu, G., Arica, 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*. *J. Hazard. Mater*, 143, 135–143.

Brahimi-Horn, M.C., Lim, K.K., Liang, S.L., and Mou, D.G., 1992, Binding of textile azo dyes by *Mirothecium verrucaria* Turuncu II, 10B (Mavi) and R (red) azo dye uptake for textile wastewater decolourization. *J Ind Microbiol*, 10, 245–61.

Bustard, M., McMullan, G., and McHale, A.P., 1998, Biosorption of textile dyes by biomass derived from *Kluveromyces marxianus* IMB3, *Bioprocess Eng.* 19, 427–30.

Campbell, N. and A., Reece, J. B., 2006, *Biyoloji* 6. baskı, Palme yayıncılık, Ankara, 626 – 627p.

KAYNAKLARI DİZİNİ (Devamı)

Chang, J., Chou, C., and Chen, S., 2000, Decolorization of azo dyes with immobilized *Pseudomonas luteola*., Process Biochem., 36, 757-763.

Chibata, I., Tosa, T., and Sato, T., 1986, Methods of cell immobilization, Manual of Industrial Microbiology and Biotechnology, 18, 217-229

Chu, H.C., Chen, and K.M., 2002, Reuse of activated sludge biomass: II. The rate processes for the adsorption of basic dyes on biomass, Process Biochem, 37, 1129-34.

Choy, K.K.H., McKay, G., and Porter, J.F., 1999. Sorption of acid dyes from effluents using activated carbon. Res. Conser. Recyc. 27, 57-71.

Chung K.T., Stevens Jr S.E., Cerniglia C.E., 1992, The reduction of Azo Dyes by the intestinal microflora, Critical Reviews in Microbiology, Volume:18, Issue:3, 175-190

Clarke, E.A., and Anliker, R., 1980. Organic dyes and pigments. In: Handbook of Environmental Chemistry, Anthropogenic

Conneely, A., Smyth, W.F., and McMullan, G., 1999, Metabolism of the phthalocyanine textile dye remazol turquoise Mavi by *Phanerochaete chrysosporium*, FEMS Microbiol Lett, 179, 333-337

KAYNAKLARI DİZİNİ (Devamı)

Cripps, C., Bumpus, J.A., and Aust, S.D., 1990, Biodegradation of azo and heterocyclic dyes by *Phanerochaete chrysosporium*, Appl Environ Microbiol, 56, 1114–1118.

Çabuk, A., 2001, Sıkılaştırılmış yatak biyoreaktörde immobilize bakteriyal biyokütle kullanılarak atık sulardan ağır metal giderimi, Yüksek Lisans tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, 110s.

Çabuk, A., Akar, T., Tunali, S., and Gedikli, S., 2006, 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

De Angelis, F.E., and Rodrigues, G.S., 1987. Azo dyes removal from industrial effluents using yeast biomass, Arquivos De Biologia E. Tecnologia 30, 301-309.

Demir, A., Kanat A., ve Debik E., 2000, Atık su arıtımında fiziksel, kimyasal ve biyolojik metodlar, Yıldık Teknik Üniversitesi, 175s.

Deniz, F., Karaman, S., and Saygideger, S.D., 2011, Biosorption of a model bazik dye onto *Pinus brutia* Ten.: Evaluating of equilibrium, kinetic and thermodynamic data, Desalination, 270 , 199–205.

Eide, D.J., 1998, The molecular biology of metal ion transport in *S. cerevisiae*, Annu. Rev. Nutr., 18, 441–469.

KAYNAKLARI DİZİNİ (Devamı)

El-Geundi, M.S., 1991, Color removal from textile effluents by adsorption techniques, *Water Res*, 25, 271–273

Erdoğan, E.A., 2008, Lignin ve tekstil boyalarının *Streptomyces* sp. suşları kullanılarak parçalanmasının araştırılması., Yüksek lisans tezi, Mersin Üniversitesi, 94s.

Ertuğrul,S., Dönmez G., 2009, Tekstil atık suyu kaynaklı bakterilerin boya ve boyar madde arıtımında kullanımı, *Cilt: 1 Sayı: 2*, 075-082

Farah, Y., J., El-Gendy, N., S., Farahat A., L., 2007, Biosorption of Astrazone Mavi bazik dye from an aqueous solution using dried biomass of Baker's yeast, *Journal of Hazardous Materials* 148,402–408

Fernandes, A., Mora, A., Magrinho, M., Lopes, A. and Gonçalves, I., 2004, Electrochemical degradation of C. I. Acid Turuncu 7. *Dyes and Pigments*, 61, 287–296.

Figueiredo, S.A., Boaventura, R.A., and Loureiro, J.M., 2000, Color removal with natural adsorbents: modeling simulation and experimental, *University of Porto Portugal*, 131-132 p.

Forgacs, E., Cserhá'ti, T., and Oros, G., 2004, Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review, *Environment International*, 30, 953– 971.

KAYNAKLARI DİZİNİ (Devamı)

Fu, Y., and Viraraghavan, T., 2001, Fungal Decolorization of Dye Wastewaters: a review, *Biores. Technol.*, 79, 251-262.

Fu, Y., and Viraraghavan, T., 2002. Dye biosorption sites in *Aspergillus niger*. *Bioresour. Technol.* 82, 139–145.

Gadd, G.M., 1990, Biosorption, chemistry and industry, 13, 421-426.

Gallagher, K.A., Healy, M.G., and Allen, S.J., 1997, Biosorption of synthetic dye and metal ions from aqueous effluents using fungal biomass, *Global Environmental Biotechnology*, 27–50.

Garg, V.K., Gupta, R., Yadav, A.B., and Kumar, R., 2003, Dye removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust, *Bioresour. Technol.* 89, 121–124.

Ge, Y., Yan, L., and Qinge, K., 2004, Effect of environment factors on dye decolorization by *P. Sordida* ATCC90872 in a aerated reactor, *Process Biochem.* 39, 1401–5.

Gedikli, S., 2008, Çeşitli makrofungus izolatlarının lakkaz üretim yetenekleri açısından değerlendirilmesi ve dekolorizasyon uygulamalarında kullanılabilirliği, Yüksek lisans tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, 125s.,

Gedikli, S., Aytar, P., Çabuk, A., Ünal, A., and Kolankaya, N., 2010, Lakkaz enzimi ile kot boyar maddesinin dekolorizasyonu, *Anadolu University Journal Of Science And Technology –C, Life Sciences and Biotechnology*, 1-1, 59-70

KAYNAKLARI DİZİNİ (Devamı)

Glenn, J.K., and Gold, M.H., 1983 Decolorization of several polymeric dyes by the lignin-degrading basidiomycete *Phanerochaete chrysosporium*, Appl Environ Microbiol, 45, 1741–1747

Gomes, J.R., 2002, Estrutura e propriedades dos corantes. Barbosa e Xavier Lda., Braga, Portugal, 12-16.

Gulnaz, O., Kaya, A., Matyar, F., and Arikan, B., 2004, Sorption of bazik dyes from aqueous solution by activated sludge, J. Hazard. Mater, B 108, 183–188.

Gupta, R., Ahuja, P., Khan, S., and Saxena, R.K., 2000, Microbial biosorbents: Meeting challenges of heavy metal pollution in aqueous solutions, Current Sci, 78, 967–73.

Gupta, V.K., and Suhas, 2009, Application of low-cost adsorbents for dye removal—a review, J. Environ. Manage, 90, 2313–2342.

Hai, F. I., Yamamoto K. and Fukushi K., 2007, Hybrid treatment systems for dye wastewater. Crit. Rev. Environ. Sci. Technol., 37, 315-377.

Hatvani, N., and Mecs, I., 2003, Effects of certain heavy metals on the growth, dye decolourization, and enzyme activity of *Lentinus edodes*, Ecotoxicol Environ Biosaf, 55, 199–203.

Heinfling, A., Martinez, M.J., Martinez, A.T., Bergbauer, M., and Szewzyk, U., 1998, Purification and characterization of peroxidases from the dye-decolorizing fungus *Bjerkandera adusta*, FEMS Microbiol Letts, 165, 43–50.

KAYNAKLARI DİZİNİ (Devamı)

Hu, T.L., 1992, Sorption of reaktif dyes by *Aeromonas* biomass, Water Sci Technol, 26, 357–66.

Hu, T.L., 1996, Removal of reaktif dyes from aqueous solution by different bacterial genera, Water Sci. Technol, 34, 89–95.

Iqbal, M., and Saeed, A., 2007, Biosorption of reaktif dye by loofa sponge-immobilized fungal biomass of *Phanerochaete chrysosporium*, Process Biochemistry 42, 1160–1164.

Ivo, A.H., Schneider, J.R., and Ross, W., 2001, Biosorption of metals onto plant biomass: Exchange adsorption or surface precipitation, Int J Miner Process, 62, 111–20.

Jadhav, J.P., Parshetti, G.K., Kalme, S.D., and Govindwar, S.P., 2007, Decolourization of azo dye methyl red by *Saccharomyces cerevisiae* MTCC463, Chemosphere 68, 394-400.

Juang, R.S., Tseng, R.L., Wu, F.C., and Lee, S.H., 1997, Adsorption behavior of reaktif dyes from aqueous solutions on chitosan, J. Chem. Technol. Biotechnol, 70, 391– 399.

Kalemtaş G., 2002, Tekstilde kullanılan bazı reaktif boyaların fungal dekolorizasyonu, Yüksek lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

KAYNAKLARI DİZİNİ (Devamı)

Kapdan, I.K., Kargia, F., McMullanb, G., and Marchant, R., 2000, Effect of environmental conditions on biological decolourization of textile dyestuff by *C. versicolor*, *Enzyme Microb Technol*, 26, 381–7.

Kapoor, A., and Viraraghavan, T., 1995, Fungal biosorption – an alternative treatment option for heavy metal bearing waste water: A review, *Bioresour. Technol.*, 53, 195-206.

Kasinath, A., Novotny, C., Svobodova, K., Patel, K.C., and Sasek, V., 2003, Decolorization of synthetic dye by *Irpex lacteus* in liquid cultures and packed-bed bioreactor, *Enzyme Microb Technol*, 32, 167–73.

Kestioğlu, K., ve Yalılı, M., 2006, Yüksek KOİ İçerikli Tekstil Atık Sularının Kimyasal Çökeltim ve Biyosorpsiyon Yöntemleriyle Arıtılabilirliği, *Ekoloji*, 59, 27-31.

Khalaf, M.A., 2008, Biosorption of reaktif dye from textile wastewater by non-viable biomass of *Aspergillus niger* and *Spirogyra sp.*, *Bioresour Technol*, 99, 6631–4.

Kim, S.J., Ishikawa, K., Hirai, M., and Shoda, M., 1995, Characteristics of a newly isolated fungus, *Geotrichum candidum* Dec 1, which decolorizes various dyes, *J Ferment Bioeng*, 79, 601–607.

Kirby, N., Marchant, R., and McMullan, G., 2000, Decolourisation of synthetic textile dyes by *Phlebia tremellosa*, *FEMS Microbiol Lett*, 188, 93–96.

KAYNAKLARI DİZİNİ (Devamı)

Kocaer,F.,O.ve Alkan, U.,2002, Boyar madde içeren tekstil atık sularının arıtım alternatifleri, Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, Cilt 7, Sayı 1.

Kök, K., 1998, Endüstriyel Atık Sular ve Uygulanabilecek Kontrol ve Yöntemler. I. Atık Su Sempozyumu, Kayseri, 96-101.

Kumari, K., and Abraham, T.E., 2007, Biosorption of anionic textile dyes by nonviable biomass of fungi and yeast, Bioresour. Technol., 98, 1704–1710.

Kuruoğlu, H., E., 2006, *Aspergillus oryzae* ile procoin blau boyar maddesinin renk giderimi, Yüksek lisans tezi, Öersin Üniversitesi, 98 s.

Laowansiri, S., 2011, Kinetic and efficiency of reaktif dye sorption by plant biomass, Research journal of applied sciences, 6(1), 15-19.

Levin, L., Papinutti, L., and Forchiassin, F., 2004, Evaluation of Argentinean white rot fungi for their ability to produce lignin-modifying enzymes and decolorize industrial dyes, Biores. Technol., 94, 169–176.

Li, X., and Jia, R., 2008, Decolorization and biosorption for Congo red by system rice hull *Schizophyllum sp.* F17 under solid-state condition in a continuous flow packed-bed bioreactor, Bioresource Technol., 99, 6885–92.

KAYNAKLARI DİZİNİ (Devamı)

Maas, R., Chaudhari, S., 2005, Adsorption and biological decolorization of azo dye reaktif red 2 in semicontinuous anaerobic reactors, *Process Biochem*, 40, 699–705.

Mazmanci, M.A., and Ünyayar, A., 2005, Decolourisation of Reaktif Siyah 5 by *Funalia trogii* immobilised on *Luffa cylindrica* sponge, *Process Biochem*, 4, 337–42.

Mercimek, H., 2007, *Trametes versicolor*'ın tekstil boyalarının gideriminde kullanım olanakları, Yüksek lisans tezi, Çukurova Üniversitesi, 64s.

Mishra, G., and Tripathy, M., 1993, A critical review of the treatment for decolorization of textile effluent, *Colourage*, 40, 35-38.

Mittal, A.K., and Gupta, S.K., 1996, Biosorption of cationic dyes by dead macro fungus *Fomitopsis carnea*: batch studies, *Water Sci Technol*, 34, 157–81.

Modak, J. M., and Natarajan, K. A., 1995, Biosorption of metals using nonliving biomass-a review. *Miner. Metall. Proc.*, 12, 189-196.

Morais, L.C., Freitas, O.M., Goncalves, E.P., Vasconcelos, L.T., and Gonzalez Beca, C.G., 1999, Reaktif dyes removal from wastewaters by adsorption on eucalyptus bark: variables that define the process, *Water Res.* 33, 979–988.

Muraleedharan, T.R., Iyengar, L., and Venkobachar, C., 1995, Screening of Tropical Wood-Rotting Mushrooms for Copper Biosorption. *Appl Environ Microb.*, 61, 3507–8.

KAYNAKLARI DİZİNİ (Devamı)

Naumczyk, J., Szyprkiewicz, L., and Zilio-Grandi, F., 1996, Electrochemical treatment of textile wastewaters, *Water, Science and Technology*, 34(11), 17-24.

Nas, M., Z., 2006, Tekstil boyalarının sulu çözeltilerden biyosorpsiyon yöntemiyle giderimi, Yüksek lisans tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, 90s.

Özer, A., Akkaya, G., and Turabik M., 2005, Biosorption of Acid Red 274 (AR 274) on *Enteromorpha prolifera* in a batch system, *Journal of Hazardous Materials B126*, 119–127

Paknikar, K.M., Palnitkar, U.S., Puranik, P.R., Torma, A.E., Apel, M.L., and Brierely, C.L., 1993, *The Minerals, Metals & Materials Society, Biohydrometallurgical Technologies*, Vol 2, 229–236.

Pandey, A., Singh, P., and Iyengar, L., 2006, Bacterial decolorization and degradation of azo dyes, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 59, 73–84

Pajot, H. F., de Figueroa, L. I. C., and Farina, J. I., 2007, Dye-decolorizing activity in isolated yeasts from the ecoregion of Las Yungas, *Enzyme Microb. Tech.*, 40, 1503–1511.

Papinutti, V.L., and Forchiassin, F., 2004, Modification of malachite green by *Fomes sclerodermeus* and reduction of toxicity to *Phanerochaete chrysosporium*, *FEMS Microbiol Lett*, 231, 205–9.

KAYNAKLARI DİZİNİ (Devamı)

Papinutti, L., Mouso, N., and Forchiassin, F., 2006, Removal and degradation of the fungicide dye malachite green from aqueous solution using the system wheat bran *Fomes sclerodermeus*, *Enzyme Microb Technol*, 39, 848–53.

Park, D., Yun, Y., S., and Park, J.,M., 2010, The past present, and future trends of biosorption, *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 15, 86-102.

Parshetti, G.K., Kalme, S.D., and Gomare, S.S., 2007, Biodegradation of reaktif Mavi-25 by *Aspergillus ochraceus* NCIM-1146, *J Biotechnol*, 98, 3638–42.

Patel, R., and Suresh, S., 2008, Kinetic equilibrium studies on the biosorption of reaktif siyah 5 dye by *Aspergillus foetidus*, *Bioresour Technol*, 99, 51–8.

Pelegri, R., Zamora, P.P., Andrade, A.R., Reyes, J. and Duran, N., 1999, Electrochemically assisted photocatalytic degradation of reaktif dyes, *Applied Catalysis B: Environmental*, 22, 83-90.

Perkins, W.S., Walsh, W.K., Reed I.E. and Namboodri, C.G., 1995, A Demonstration of Reuse of Spent Dyebath Water Following Color Removal with Ozone, *Textile Chemist and Colorist*, 28(1), 31-37.

Perego, U.P., and Howell, S.B., 1997, Molecular mechanisms controlling sensitivity to toxic metal ions in yeast, *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 147, 312–318.

Pointing, S.B., Bucher, V.V.C., and Vrijmoed, L.L.P., 2000, Dye decolorization by sub-tropical basidiomycetous fungi and the effect of metals on decolorizing ability, *World J Microbiol Biotechnol*, 16, 199–205.

KAYNAKLARI DİZİNİ (Devamı)

Polman, J.K., and Breckenridge, C.R., 1996, Biomass-mediated binding and recovery of textile dyes from waste effluents. *Text Chem Colour*, 28, 31–5.

Radha, K.V., Regupathi, A., Arunagiri, T., and Murugesan, T., 2005, Decolorization studies of synthetic dyes using *Phanerochaete chrysosporium* and their kinetics, *Process Biochem.* 40, 3337–3343.

Ramakrishna, K.R., and Viraraghavan, T., 1997, Dye removal using low cost adsorbents, *Water Sci. Technol.*, 36, 189–196.

Ramsay, J.A., and Goode, C., 2004, Decoloration of a carpet dye effluent using *Trametes versicolor*, *Biotechnol Lett*, 26, 97-201.

Resmi Gazete, Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, 4 Eylül 1988, Sayı: 19919.

Revankar, M. S., and Lele, S. S., 2007, Synthetic dye decolorization by white rot fungus, *Ganoderma sp.* WR-1, *Biores. Technol.*, 98, 775–780.

Rigas, F., and Dritsa, V., 2006, Decolourisation of a polymeric dye by selected fungal strains in liquid cultures, *Enzyme Microb Technol*, 39, 120–4.

Rodriguez Couto, S., Rivela, I., Muñoz, M.R., and Sanromán, A., 2000, Ligninolytic enzymes production and the ability of decolourisation of Poly R-478 in packed-bed bioreactors by *Phanerochaete chrysosporium*, *Bioprocess Eng*, 23, 287–93.

Rodriguez Couto, S., Dominguez, A., and Sanromán, A., 2002, Production of manganese-dependent peroxidase in a new solid-state bioreactor by

KAYNAKLARI DİZİNİ (Devamı)

Phanerochaete chrysosporium grown on wood shavings, Application to the decolorization of synthetic dyes, *Folia Microbiol*, 47, 417–21.

Rodriguez Couto S., Herrera F.L.T., 2006, Industrial and biotechnological applications of laccase, *Biotechnology Advances*, 24:500-513

Rodriguez Couto, S., Osmá, J.F., and Toca Herrera, J.L., 2008, Effective-cost production of laccase: reutilisation of a natural adsorbent, 4th European Meeting on Oxizymes, Helsinki (Finland), 16–18 Junio.

Rodríguez Couto, S., and Sanroman, M.A., 2005, Coconut flesh: a novel raw material for laccase production by *Trametes hirsuta* under solid-state conditions, Application to Lissamine Green B decolourization, *J Food Eng*, 71, 208–13.

Rodriguez Couto, S., 2009, Dye removal by immobilised fungi, *Biotechnology Advances*, 27, 227–235.

Romero, S., Blázquez, P., Caminal, G., Font, X., Sarra, M., and Gabarrell, X., 2006, Different approaches to improving the textile dye degradation capacity of *Trametes versicolor*, *Biochem Eng*, 31, 42–7.

Robinson, T., McMullan, G., Marchant, and R., Nigam, P., 2001, Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment Technologies with a proposed alternative, *Bioresour Technol*, 77, 247– 55.

Rys, P., and Zollinger, H., 1972, *Fundamentals of The Chemistry and Application of Dyes*, Willey, London, 3-21, 160-183, 83.

KAYNAKLARI DİZİNİ (Devamı)

Sabit, C., 2001, Tekstil endüstrisinde kullanılan boyar maddeler ve boyama yöntemleri, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Dergisi.

Samsunlu, A., 1987, Kullanılmış suların arıtılması, Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, 378s.

Safarikova, M., Ptackova, L., Kibrikova, I., and Safarik, I., 2005, Biosorption of water-soluble dyes on magnetically modified *Saccharomyces cerevisiae* subsp. *uvarum* cells, Chemosphere 59, 831–835.

Saratale, R. G., Saratale, G. D., Chang, J. S., and Govindwar, S. P., 2009, Decolorization and biodegradation of textile dye Navy Mavi HER by *Trichosporon beigelii* NCIM-3326, J. Hazard.Mater. 166, 1421–1428.

Schliephaje, K., and Lonergan, G.T., 1996, Laccase variation during dye decolorisation in a 200 L packed-bed bioreactor, Biotechnol Lett, 18, 881–6.

Shin, M., Nguyen, T., and Ramsay, J., 2002, Evaluation of support materials for the surface immobilization and decoloration of amaranth by *Trametes versicolor.*, Appl Microbiol Biotechnol, 60, 218–23.

Sumathi, S., and Manju, B.S., 2000, Uptake of reaktif textile dyes by *Aspergillus foetidus*. Enzyme Microbiol. Technol. 27, 347–352.

Strickland, A.F. and Perkins, W.S., 1995, Decolorization of Continuous Dyeing Wastewater by Ozonation, Textile Chemist and Colorist, 27(5), 11-15.

KAYNAKLARI DİZİNİ (Devamı)

Svobodova, K., Majcherczyk, A., Novotny, C., and Kues, U., 2008, Implication of mycelium-associated laccase from *Irpex lacteus* in the decolourization of synthetic dyes, *Bioresour Technol*, 99, 463–71.

Swamy, J., and Ramsay, J.A., 1999, The evaluation of white rot fungi in the decoloration of textile dyes, *Enz Microbiol Technol*, 24, 130–137.

Şen, S., ve Demirer, G.N., 2003, Anaerobic Treatment of Real Textile Wastewater With a Fluidized Bedreactor, *Water Research*, 37, 1868-1878.

Şenel, Ü., 2006, Tekstil endüstrisinde kullanılan sentetik boyar maddelerin mutajenik etkilerinin umu-testi ile araştırılması, Doktora tezi, İstanbul Üniversitesi, 104 s

Taspınar, A., Kolankaya, N.,1998, Optimization of enzymatic chlorine removal from Kraft pulp, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* [Bull. Environ. Contam. Toxicol.]. Vol. 61, no. 1, pp. 15-21.

Tunali, S., Çabuk, A., and Akar T., 2006, Removal of lead and copper ions from aqueous solutions by bacterial strain isolated from soil, *Chemical Engineering Journal*, 115, 203–211.

Tychanowicz, G.K., Zilly, A., Marques de Souza, C.G., and Peralta, R.M., 2004, Decolourisation of industrial dyes by solid-state cultures of *Pleurotus pulmonarius*, *Process Biochem*, 39, 855–9.

KAYNAKLARI DİZİNİ (Devamı)

Willetts J.R.M., Ashbolt N.J., Moosbrugger R.E. and Aslam M.R., 2000, *Water Science Technology*, 42, 309-316

White, C.W.S.C, and Gadd G.M., 1995, The Role of Microorganisms in Biosorption of Toxic Metals and Radionuclides. *Int Biodeter Biodegr.*, 35, 17–40.

Vandevivere, P.C., Bianchi, R. and Versraete, W., 1998, Treatment and Reuse of Wastewater From The Textile Wet – Processing Industry: Review of Emerging Technologies. *Chem. Technol. Biotechnol.*, 72, 289-302.

Vieira, R. H. S. F., and Volesky B., 2000, Biosorption: a solution to pollution?, *Int. Microbiol.*, 3, 17-24.

Vijayaraghavan, K., and Yun Y., S., 2008, Bacterial biosorbents and biosorption, *Biotechnology Advances* 26, 266–291

Volesky, B., 1990, *Biosorption of heavy metals*. CRCPress, Florida, USA.

Volesky, B. and Holan, Z. R. , 1995, Biosorption of heavy metals, *Biotechnol. Progr.*, 11, 235-250.

Vursavuş, E., 1999, Boyar maddeleri açıklanması ve seçiminde kullanılan test yöntemleri, Yüksek lisans tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

KAYNAKLARI DİZİNİ (Devamı)

Yeşilada Ö., and Fıskın K., 1995, Decolorization of Alcoholic Waste Water by White Rot Fungi *Coriolus versicolor*, *Funalia trogii* and *P. Chrysosporium*, ME 446. Tr.J. of Biology, 19, 191-200.

Yeşilada, Ö., Sing, S., and Asma, D., 2002, Decolourization of textile dye Astrazon Red FBL by *Funalia trogii* pellets, Bioresour Technol., 81, 155–7.

Yeşildali, S. K., Pekin, G., Bermek, H., Arsla-Alaton, I., Orhon, D., and Tamerler, C., 2006, Bioremediation of textile azo dyes by *Trichophyton rubrum* LSK-27, World J. Microbiol. Biotechnol., 22, 1027–1031.

Zhou, J.L., and Banks, C.J., 1993, Mechanism of humic acid colour removal from natural waters by fungal biomass biosorption, Chemosphere, 27, 607–20.

Zhou, W., and Zimmermann, W., 1993. Decolorization of industrial effluents containing reaktif dyes by actinomycetes. FEMS Microbiol. Letts. 107, 157–162.

Zhao, X., and Hardin, I.R., 2007, HPLC and spectrophotometric analysis of biodegradation of azo dyes by *Pleurotus ostreatus*, Dyes Pigm., 73, 322–5.

Xian-Chun, J., Gao-Qiang, L., Zheng-Hong X., and Wen-Yi T., 2006, Decolorization of a dye industry effluent by *Aspergillus fumigatus* XC6, Microbiol Biotechnol., 74, 239–243.