

Doğal ve Ön İşlem Uygulanmış *Saccharomyces cerevisiae* Biyokütelleri ile Sulu
Çözeltilerdeki Bazı Tekstil Boyarmaddelerinin Renk Giderimi Koşullarının
Araştırılması

Elif Sinem Bireller

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Biyoloji Anabilim Dalı

Haziran 2011

Investigation of the Decolorization Conditions of Some Textile Dyes in Aqueous
Solutions by Pretreated and Untreated Biomass of *Saccharomyces cerevisiae*

Elif Sinem Bireller

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Biology

June 2011

Doğal ve Ön İşlem Uygulanmış *Saccharomyces cerevisiae* Biyokütleleri ile Sulu
Çözeltilerdeki Bazı Tekstil Boyarmaddelerinin Renk Giderimi Koşullarının Araştırılması

Elif Sinem Bireller

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

Haziran 2011

ONAY

Biyoloji Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Elif Sinem BİRELLER' in YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “Doğal ve Ön İşlem Uygulanmış *Saccharomyces cerevisiae* Biyokütleleri ile Sulu Çözeltilerdeki Bazı Tekstil Boyarmaddelerinin Renk Giderimi Koşullarının Araştırılması” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin 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 : Doç. Dr. Tamer AKAR

Üye : Yrd. Doç. Dr. Elif APOHAN

Üye : Yrd. Doç. Dr. Mesut ŞAM

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

Prof. Dr. Nimetullah BURNAK

Enstitü Müdürü

ÖZET

Bu çalışmada çevre kirliliği ve insan sağlığını tehdit eden tekstil endüstrisinde kullanılan bazı boyarmaddelerin biyolojik arıtım koşulları araştırılmıştır. Bu amaçla, biyosorbent olarak *Saccharomyces cerevisiae* biyokütlesi kullanılarak sulu çözeltilerdeki Red 3:1, Orange 13 ve Violet 1 tekstil boyarmaddelerinin renk giderimi çalışılmıştır.

Öncelikle, renk giderimi çalışması için en uygun koşullar araştırılmıştır. Bu amaçla; pH, başlangıç boyarmadde konsantrasyonu, çalkalama hızı, süre, sıcaklık ve eklenen biyokütle miktarı parametreleri optimize edilmiştir.

Sonraki aşamada biyosorbente bazı kimyasal ve fiziksel ön işlemler uygulanmıştır. Ön işlem uygulanmış biyosorbent, belirlenen optimum koşullarda boyarmaddelerin renk giderimi için denenmiş ve sonuçlar değerlendirilmiştir.

Son olarak kuru biyokütlenin ve ön işlem uygulanmış biyokütlenin FT-IR spektrumları değerlendirilmiş, işlem görmemiş biyokütlenin sentetik atık sularda uygulanabilirliği denenmiş ve toksisite testleri yapılmıştır.

Çalışma sonunda Red 3:1 boyarmaddesinin kuru biyokütle ile renk giderimi verimi % 96,29, hidrojenperoksit çözeltisi ile biyokütleyle ön işlem uygulanması sonucu renk giderimi verimi % 97,31 olarak bulunmuştur. Orange 13 boyarmaddesi ile yapılan çalışmada kuru biyokütle kullanılarak yapılan renk giderimi verimi % 93,49, dimetilsülfoksit ve fosforik asit çözelti ile ön işlem uygulanmış biyokütle ile yapılan çalışmada % 94,71 renk giderimi görülmüştür. Violet 1 boyarmaddesinin renk giderimi çalışmasında kuru biyokütle kullanılarak renk giderimi verimi % 95,72, dimetilsülfoksit ve fosforik asit çözelti ile biyokütleyle uygulanan ön işlem sonucu elde edilen renk giderimi verimi % 98,01'dir.

Anahtar Kelimeler: Boyarmadde, biyosorpsiyon, *Saccharomyces cerevisiae*.

SUMMARY

In this study, we aimed to remove dyes of textile industries on biological methods which threaten environment and human health. Based on this aim, *Saccharomyces cerevisiae* was used to remove Red 3:1, Orange 13 and Violet 1 as a biosorbent in aqueous solutions.

First of all, the most convenient conditions were found for the removal dyes study. pH, initial dye concentration, agitation, contact time, temperature and amount of biomass were performed for optimization studies. Second of all, some chemical and physical treatments were put into effect on the biomass. Pretreated biomass was studied for removal dyes on optimum condition which was achieved before.

Once at for all, untreated biomass and pretreated biomass were analyzed with FT-IR spectroscopy. Moreover, untreated biomass was analyzed in synthetic wastewater and run toxicity test.

At the end of the study, biosorption performance was found 96.29 % by untreated biomass and was found 97.31 % by pretreated biomass with hydrogen peroxide solution for Red 3:1. Performance was found 93.49 % by untreated biomass and 94.71 % by pretreated biomass with dimethyl sulfoxide and phosphoric acid solution for Orange 13. Biosorption performance was found 95.72 % by untreated biomass and was found 98.01 % by pretreated biomass with dimethyl sulfoxide and phosphoric acid solution.

Keywords: Dye stuff, biosorption, *Saccharomyces cerevisiae*.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarımın yürütülmesi ve sonuçlandırılması sürecinde ilgi, imkan ve yardımlarını esirgemeyen başta danışman hocam Doç. Dr. Ahmet ÇABUK'a;

Çalışmamın başarılı olmasında katkısı olan hocam Doç. Dr. Tamer AKAR'a;

Gerektiğinde laboratuvar olanaklarından yararlandığım hocam Prof. Dr. Semra İLHAN'a;

Çalışmamın temel taşları olan boyarmaddelerin ve mikroorganizmanın temin edildiği Sarar Tekstil ve Eskişehir Şeker Fabrikası'na;

Desteklerini esirgemeyen başta Serap GEDİKLİ ve Pınar AYTAR olmak üzere biyoteknoloji laboratuvarı çalışanlarına ve değerli arkadaşım Hitit Üniversitesi Arş. Gör. Burçin ÖZÇELİK'e;

Hayatımın her anında olduğu gibi yüksek lisans ve tez çalışması dönemimde de bana sabır gösteren, cesaret ve güven veren Cantekin TURAN ve aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Elif Sinem BİRELLER

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	4
2.1. Boya ve Boyarmadde Kavramı	4
2.2. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması	4
2.2.1. Boyarmaddelerin Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırılması	4
2.2.2. Kimyasal Yapılarına Göre Boyarmaddeler	5
2.2.3. Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırma	5
2.3. Boyarmaddelerin Özellikleri	6
2.3.1. Asidik Boyarmaddeler	6
2.3.2. Bazik Boyarmaddeler	7
2.3.3. Direkt Boyarmaddeler	7
2.3.4. Mordant Boyarmaddeler	7
2.3.5. Reaktif Boyarmaddeler	7
2.3.6. Metal Kompleks Boyarmaddeler	8
2.3.7. Disperse Boyarmaddeler	8
2.3.8. Pigment Boyarmaddeler	8
2.3.9. Vat Boyarmaddeler	8
2.3.10. Anyonik ve İngrain Boyarmaddeler	9
2.3.11. Sülfür Boyarmaddeler	9
2.3.12. Solvent Boyarmaddeler	9
2.3.13. Florasan renklendiriciler	9

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
2.3.14. Diğer Sınıflar	10
2.4. Biyosorpsiyon	10
2.4.1. Biyosorbentler	12
2.4.2. Modifiye edilen biyosorbentler ve uygulamaları	13
2.4.2.1. Kimyasal olarak modifiye edilen biyosorbentler	13
2.4.2.2. Genetik olarak modifiye edilmiş biyosorbentler	14
2.4.2.3. İmmobilize biyosorbentler ve uygulamaları	14
2.5. Renk Giderim Teknikleri	16
2.5.1. Kimyasal Yöntemler	18
2.5.1.1. Oksidasyon	18
2.5.2. Fiziksel Yöntemler	19
2.5.2.1. Adsorpsiyon	19
2.5.2.2. Membran filtrasyonu	19
2.5.2.3. İyon değişimi	20
2.5.2.4. Aktif karbon	21
2.5.2.5. Odun cipsi	21
2.5.2.6. Uçucu kül ve kömür	21
2.5.2.7. Radyasyon	21
2.5.3. Biyolojik yöntemler	22
2.5.3.1. Bakteriyal renk giderimi	22
2.4.3.2. Fungal renk giderimi	26
2.5. Tekstil Atık Sularının Karakteristiği	34
2.6. Boyarmadde İçeren Atık Suların Çevre Üzerine Etkileri	34
3. MATERYAL VE YÖNTEM	36
3.1 Mikroorganizmaların Kültürasyonu ve Besiyerinin Hazırlanması	36
3.1.1 Çalışmada Kullanılan Mikroorganizmalar	36
3.1.2 Mikroorganizmaların Üretimi	36

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

3.1.3 Mikroorganizmaların Kurutulması ve Kullanıma Hazır Duruma Getirilmesi	36
3.2. Renk Giderimi ve Tarama Çalışmaları	37
3.3 Boyarmaddelerin Renk Giderimi için Uygun Koşulların Belirlenmesi	38
3.3.1. Başlangıç pH değerinin renk giderimine etkisi	38
3.3.2. Başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun renk giderimine etkisi	39
3.3.3. Çalkalama hızının renk giderimine etkisi	39
3.3.4. Sürenin renk giderimine etkisi	40
3.3.5. Sıcaklık değerinin renk giderimine etkisi	40
3.3.6. Biyokütle miktarının renk giderimine etkisi	40
3.4. Ön İşlem Uygulanmış <i>S. cerevisiae</i> Biyokütlesinin Elde Edilmesi	41
3.4.1. Fiziksel ön işlem uygulaması	41
3.4.1.1. Otoklav uygulaması	41
3.4.2. Kimyasal ön işlem uygulamaları	41
3.4.2.1. %15'lik formaldehit çözeltisi ile ön işlem uygulaması	41
3.4.2.2. %10'luk asetik asit çözeltisi ile ön işlem uygulaması	42
3.4.2.3. %50'lik dimetil sülfoksit çözeltisi ile ön işlem uygulaması	42
3.4.2.4. %10'luk hidrojenperoksit çözeltisi ile ön işlem uygulaması	42
3.4.2.5. Karışık (Fosforik asit ve Dimetil sülfoksit) çözelti ile ön işlem uygulaması	42
3.4.3. Ön işlem uygulanan biyokütlelerin kullanıma hazır duruma getirilmesi ve kurutulması	43
3.4.4. Ön işlem uygulanan biyokütlelerin renk gideriminde kullanılması	43
3.5. Sentetik Atık Su Uygulaması	43
3.6. FT-IR spekturumu	44
3.7. Toksikite Çalışmaları	45
4. BULGULAR	46
4.1. Renk Giderimi ve Tarama Çalışmaları	46

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
4.2. Red 3:1 Boyarmaddesinin Renk Giderimi İçin Uygun Koşulların	
Belirlenmesi	47
4.2.1. Başlangıç pH değerinin renk giderimine etkisi	47
4.2.2. Başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun renk giderimine etkisi	48
4.2.3. Çalkalama hızının renk giderimine etkisi	49
4.2.4. Sürenin renk giderimine etkisi	50
4.2.5. Sıcaklık değerinin renk giderimine etkisi	51
4.2.6. Biyokütle miktarının renk giderimine etkisi	52
4.3. Orange 13 Boyarmaddesinin Renk Giderimi İçin Uygun Koşulların	
Belirlenmesi	53
4.3.1. Başlangıç pH değerinin renk giderimine etkisi	53
4.3.2. Başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun renk giderimine etkisi	54
4.3.3. Çalkalama hızının renk giderimine etkisi	55
4.3.4. Sürenin renk giderimine etkisi	56
4.3.5. Sıcaklık değerinin renk giderimine etkisi	57
4.3.6. Biyokütle miktarının renk giderimine etkisi	58
4.4. Violet 1 Boyarmaddesinin Renk Giderimi İçin Uygun Koşulların	
Belirlenmesi	59
4.4.1. Başlangıç pH değerinin renk giderimine etkisi	59
4.4.2. Başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun renk giderimine etkisi	60
4.4.3. Çalkalama hızının renk giderimine etkisi	61
4.4.4. Sürenin renk giderimine etkisi	62
4.4.5. Sıcaklık değerinin renk giderimine etkisi	63
4.4.6. Biyokütle miktarının renk giderimine etkisi	64
4.5. Renk Giderimi Çalışmasında Ön İşlem Uygulaması Sonuçları	65
4.6. Sentetik Atıksu Uygulaması	65
4.7. FT-IR Spektrumu	66
4.8. Toksikite Çalışmaları	70

İÇİNDEKİLER (devam)**Sayfa**

5. TARTIŞMA VE SONUÇ	74
6. KAYNAKLAR DİZİNİ	83

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.2.1. Red 3:1 boyarmaddesi renk gideriminde ortam pH' sının etkisi	47
4.2.2. Red 3:1 boyarmaddesi renk gideriminde boyarmadde konsantrasyonunun etkisi	48
4.2.3. Red 3:1 boyarmaddesi renk gideriminde çalkalama hızının etkisi	49
4.2.4. Red 3:1 boyarmaddesi renk gideriminde sürenin etkisi	50
4.2.5. Red 3:1 boyarmaddesi renk gideriminde sıcaklığın etkisi	51
4.2.6. Red 3:1 boyarmaddesi renk gideriminde biyokütle miktarının etkisi ...	52
4.3.1. Orange 13 boyarmaddesi renk gideriminde ortam pH' sının etkisi	53
4.3.2. Orange 13 boyarmaddesi renk gideriminde boyarmadde konsantrasyonunun etkisi	54
4.3.3. Orange 13 boyarmaddesi renk gideriminde çalkalama hızının etkisi ...	55
4.3.4. Orange 13 boyarmaddesi renk gideriminde sürenin etkisi	56
4.3.5. Orange 13 boyarmaddesi renk gideriminde sıcaklığın etkisi	57
4.3.6. Orange 13 boyarmaddesi renk gideriminde biyokütle miktarının etkisi	58
4.4.1. Violet 1 boyarmaddesi renk gideriminde ortam pH' sının etkisi	59
4.4.2. Violet 1 boyarmaddesi renk gideriminde boyarmadde konsantrasyonunun etkisi	60
4.4.3. Violet 1 boyarmaddesi renk gideriminde çalkalama hızının etkisi	61
4.4.4. Violet 1 boyarmaddesi renk gideriminde sürenin etkisi	62
4.4.5. Violet 1 boyarmaddesi renk gideriminde sıcaklığın etkisi	63
4.4.6. Violet 1 boyarmaddesi renk gideriminde biyokütle miktarının etkisi ...	64
4.5. Renk gideriminde biyokütle ve ön işlem uygulamaları sonucu elde edilen % verimler	65
4.7.1. FT-IR spektrumları	67
4.7.2. FT-IR spektrumları	68
4.7.3. FT-IR spektrumları	69
4.8.1. Red 3:1 toksisite testi a) renk giderimi öncesi 5. dakika, b) renk giderimi sonrası 5. dakika, c) renk giderimi öncesi 15. dakika, d) renk giderimi sonrası 15. dakika.	71
4.8.2. Orange 13 toksisite testi a) renk giderimi öncesi 5. dakika, b) renk giderimi sonrası 5. dakika, c) renk giderimi öncesi 15. dakika, d) renk giderimi sonrası 15. dakika.	72
4.8.3. Violet 1 toksisite testi a) renk giderimi öncesi 5. dakika, b) renk giderimi sonrası 5. dakika, c) renk giderimi öncesi 15. dakika, d) renk giderimi sonrası 15. dakika.	73

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>		<u>Sayfa</u>
3.2.	Çalışmada kullanılan boyarmaddelerin en yüksek absorbans verdiği dalga boyları	37
3.5.	Sentetik atık su bileşimi	44
4.1.	Boyarmaddeler ve yapılan tarama çalışmasında okunan absorbans değerleri	46
4.6.	Sentetik atık su uygulamaları sonucu elde edilen % biyosorpsiyon verimleri	66
4.8.	<i>Saccharomyces cerevisea</i> ile yapılan toksisite testi EC ₅₀ değerleri	70

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Evsel, endüstriyel, tarımsal ve diğer kullanımlar sonucunda kirlenmiş ve özellikleri kısmen ya da tamamen değişmiş sular ile maden ocakları ve cevher hazırlama tesislerinden kaynaklanan sular ve yapılaşmış kaplamalı ve kaplamasız şehir bölgelerinden, cadde otopark ve benzeri alanlardan yağışların yüzey veya yüzey altına sızması sonucunda gelen sular atık su olarak tanımlanır (Üçpınar, 2003).

Endüstriyel atık suları gıda, tekstil, kağıt ve selüloz, kimya petrol, kömür madenleri, metal, sentetik kauçuk/plastik ve diğer işletmelerden çıkan sular olarak düşünülebilir. Tekstil endüstrisi diğer endüstriyel sektörlere kıyasla deşarj hacmi ve çıkış suyu kompozisyonu göz önüne alındığında çevreyi en çok kirleten endüstri olarak nitelendirilmektedir (Uzal ve ark., 2005; Şen and Demirer, 2003). Tekstil endüstrisi başta olmak üzere endüstriyel atık sular akarsu, deniz ve diğer alıcı ortamlara bırakılmadan önce çeşitli yöntemlerle arıtılmalıdır (Uğurlu, 2003).

Sayıları her geçen gün artış göstermekte olan tekstil endüstrilerinin, sentetik kompleks organik boyaları renk verici madde olarak kullanımları da buna paralel olarak artış göstermektedir. Tekstil endüstrileri, renklendirme malzemesi olan sentetik kompleks organik boyaları gün geçtikçe artan miktarda kullanmaktadırlar (O'Neill et al., 1999). Bu nedenle, arıtımı zor olabilen atıklar meydana gelmektedir (Ganish et al., 1994). Mevcut tekstil ve boya fabrikalarının pek çoğunun arıtım sistemleri olmadığından atık sular direkt alıcı ortama verilmektedir. Bu tip atık suların nehir, göl ve alıcı su ortamlarına verilmesi güneş ışığının geçmesini engellemektedir. Dolayısı ile, fotosentez aktivitesi ve çözülmüş oksijen konsantrasyonunu azaltmaktadır. Bunun sonucunda oksijensiz koşulların oluşumu desteklenmektedir (Kumar et al. 1998).

Sentetik boyalar tekstil, boya, kağıt ve baskı endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Günümüzde 100.000'in üzerinde sentetik boya ticari olarak kullanılmakta ve yılda 700.000 ton boya üretimi yapılmaktadır (Daneshvar et al., 2005, Selvam et al., 2003). Kompleks kimyasal yapılarından ve sentetik orijinlerinden dolayı tekstil endüstrileri atıksularında bulunan birçok boyar maddenin renksizleştirilme ve

çevreye zararsız hale getirilmesi işlemi oldukça zordur. Boyar maddeler asidik, temel, dispers, azo, di azo, antrakinon temelli ve metal kompleks gibi bir çok kimyasal yapıda olabilmektedir (Clarke ve Anliker 1980, Hao et al., 2000).

Bir boyarmaddeyi içeren atık suyun karakteri; boyanın kimyasal yapısına, fabrikanın süreç tipine ve atık su içerisindeki boyar madde konsantrasyonuna bağlı olarak saatlik ve hatta günlük olarak değişebilmektedir (O'Neill, 1999). Bu atıksulardan renk giderilmesi için kullanılacak arıtım seçenekleri de suyun özelliğine bağlıdır (O'Neill et al., 1999). Çevreye boyalı atık suların deşarj edilmesi, özellikle su hareketlerinin yavaş olduğu koy, körfez, baraj ve gölet gibi bölgelerde, başta ötrifikasyon olmak üzere, güneş ışığının su ortamına nüfuz etmesini engellemesi, alıcı su ortamlarının kalitesini düşürmesi ve arıtım süreçlerinde organizmaların besin zincirini, sucul yaşamı ve estetik görünümü olumsuz yönde etkilemesi gibi birçok çevre problemlerine neden olmaktadır (O'Neill et al., 2000). Gerek üretim ve gerekse kullanım sırasında arta kalan boya miktarı dikkate alındığında renkli atık suların çevresel açıdan ne kadar önemli olduğu görülmektedir.

Boyarmaddelerin renginin gideriminde genellikle fiziksel ve kimyasal yöntemler kullanılmaktadır. Bununla birlikte kullanılan bu tekniklerin tesis, ekipman ve malzeme açısından ekonomik olmamaları ve çevre kirliliği problemini tam olarak ortadan kaldırmamaları gibi eksiklikleri bulunmaktadır. Bu nedenle pahalı olmayan ve etkili bir yöntemin çok önemli kazanımları olacaktır. Son yıllarda yukarıda sıralanan durumlara bir seçenek olarak öne çıkan biyolojik yöntemler önemli üstünlükler sunmaktadır. (Zhang ve Yu, 2000).

Bakteri, fungus ve alg gibi pek çok mikroorganizma boyarmaddelerde renk giderimi amacıyla kullanılmaktadır. Boyarmaddelerde renk gideriminde beyaz çürükçül fungus kullanımı en etkili biyoteknolojik alternatiflerden birisidir. Bu funguslar, boyarmaddelerin de içerisinde olduğu pek çok farklı çevresel kirleticiyi yıkıma uğratma yeteneğine sahiptir (Kahraman ve Yesilada, 2003). Ancak boyarmaddelerin çok farklı kimyasal yapılarda olmaları ve zor yıkılabilmeleri yani kararlı yapıları biyolojik yıkımlarını güçleştiren bir etken olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu açıdan aktif arıtım yöntemleri kullanılmakla birlikte pasif arıtım süreçlerine bir yönelme olduğu da açıktır. Son yıllarda tekstil boyalarının renginin gideriminde aktif karbon pasif arıtım teknikleri arasında etkili bir yöntem olarak kullanılmakta ancak bu yöntem çok pahalı olması

nedeniyle çoğu zaman tercih edilememektedir. Bu nedenle daha düşük maliyetli ve etkili olası adsorban maddeler geliştirme zorunluluğu doğmuştur.

Bu tez çalışması kapsamında tekstil endüstrisinde yoğun bir biçimde kullanılan saf tekstil boyalarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için biyosorpsiyon koşulları araştırılmıştır. Alkol fermentasyonu endüstrisinde üretici olarak kullanılan, *Saccharomyces cerevisiae* biyokütlesinin kurutularak kullanım potansiyeli araştırılmıştır. Alkol endüstrisinin atıklarından birisi de üretici hücrelerin biyokütledir. Dolayısıyla ile tez çalışmasında biyokütle olarak alkol üretici bir türün seçilmesi ile biyokütle üretimi için maliyet gereksinimini de en aza indirmek hedeflenmiştir. Çalışma kapsamında 9 farklı boyarmadde için renk giderimi çalışmaları yapılmış ve bu boyarmaddelerden Red 3:1, Orange 13 ve Violet 1 için etkin bir renk giderimi elde edilmiştir. Seçilen boyarmaddeler için *S. cerevisiae* biyokütlesi ile renk giderimi üzerine biyosorpsiyon parametrelerinin etkisi sistematik olarak araştırılmıştır. Belirlenen en uygun koşullarda renk giderim kapasitesini geliştirebilmek için *S. cerevisiae* biyokütlesine çeşitli fiziksel ve kimyasal ön işlemler uygulanarak farklı özelliklerde biyosorbentler üretilmeye çalışılmıştır. Ayrıca hazırlanan biyosorbentin sentetik tekstil atık su atık su koşullarında da uygulanabilirliği araştırılmıştır. *S. cerevisiae* kuru biyokütlesi ile ön işlem uygulanmış *S. cerevisiae* biyokütlesinin her üç boyarmadde için renk giderim çalışmaları öncesi ve sonrasında FT-IR analizleri yapılarak boyarmaddelerin bağlandığı fonksiyonel gruplar belirlenmeye çalışılmıştır. Ayrıca yine her üç boyarmadde için renk giderim çalışması öncesi ve sonrasında toksisitedeki değişim Microtox yöntemi ile takip edilmiştir.

BÖLÜM 2

GENEL BİLGİLER

2.1. Boya ve Boyarmadde Kavramı

Günlük konuşma dilinde boya ve boyarmadde kelimelerinin kullanımı aynı olsa da boya ve boyarmadde eş anlamlı değildir. Boyalar genellikle anorganik bileşik oldukları gibi organik de olabilirler. Uygulandıkları yüzeyde değişiklik yapmaz, fiziksel uygulamalarla parçalar halinde uzaklaştırılabilirler (Başer ve İnancı, 1990).

Boyarmaddeler, uygulandıkları yüzeye ya da eşya ile kimyasal veya fizikokimyasal bir ilişkiye girerek uygulanan alanın rengini dayanıklı ve kalıcı bir şekilde değiştirirler (Erdem, 2004).

Boyarmaddeler 400 nm-700 nm arasındaki görünür ışığı absorbe edebilme yetenekleri ile karakterize edilirler.

2.2. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

Çözünürlük, boyama özellikleri, kimyasal özellikleri, kullanım alanları gibi özellikler göz önüne alınarak boyarmaddelerin sınıflandırılması farklı şekillerde yapılır. Ancak boyarmaddenin kimyası önemli olduğundan kimyasal sınıflandırma esas alınmaktadır.

2.2.1. Boyarmaddelerin çözünürlüklerine göre sınıflandırılması:

1. Suda çözünen boyarmaddeler
 - a) Anyonik suda çözünen boyarmaddeler
 - b) Katyonik suda çözünen boyarmaddeler
 - c) Zwitter iyon karakterli boyarmaddeler
2. Suda çözünmeyen boyarmaddeler
3. Substratta çözünen boyarmaddeler

4. Organik çözücülerde çözünen boyarmaddeler
5. Geçici çözünürlüğü olan boyarmaddeler
6. Polikondensasyon boyarmaddeleri
7. Elyaf içinde oluşturulan boyarmaddeler
8. Pigmentler

2.2.2. Kimyasal yapılarına göre boyarmaddeler:

1. Azo boyarmaddeleri
2. Nitro ve nitrozo boyarmaddeleri
3. Polimetin boyarmaddeleri
4. Arilmetin boyarmaddeleri
5. Azo (18) boyarmaddeleri
6. Karbonil boyarmaddeleri
7. Kükürt boyarmaddeleri

2.2.3. Boyama özelliklerine göre sınıflandırma:

1. Asidik boyarmaddeler
2. Bazik boyarmaddeler
3. Direkt boyarmaddeler
4. Mordant boyarmaddeler
5. Reaktif boyarmaddeler
6. Küpe boyarmaddeleri
7. İnkişaf boyarmaddeleri
8. Metal Kompleks boyarmaddeler
9. Dispersiyon boyarmaddeleri
10. Pigment boyarmaddeleri

2.3. Boyarmaddelerin Özellikleri

Dünya çapında her yıl yüksek miktarda boya üretilmektedir. Üretilen boyarmaddelerin yaklaşık olarak % 20-25' i doğal ortamlara salınmaktadır. Boyarmadde molekülleri kromofor ve oksokromlardan oluşur. Kromoforlar çift bağ ile elektron sistemine bağlanıp rengini gidererek boyaya kendine has olan rengini verirler. Oksokromlar ise elektron sistemin enerjisini değiştirerek kromoforların ipliğe daha sıkı bağlanmasını sağlarlar. Genel kromoforlar $-C=C-$, $-C=O$, $-C=O$, $-N=N-$, $-NO_2$ ve guinoid bağlarıdır. Genel oksokromlar ise; $-NH_3$, $-COOH$, $-SO_3H$ ve $-OH$ 'dir (Zee, 2002).

Kimyasal yapılarına ve kromoforlarına bağlı olarak 20-30 çeşit boyarmadde ayırt edilmektedir. Azo (monoazo, diazo, triazo, polyazo), antrokinon fitalosiyenin ve triarilmetan boyarmaddeleri en çok tercih edilen gruplardır. Azo boyarmaddeleri tüm boyar maddelerin % 60-70 ini oluşturur ve bunları antrokinonlar izler (Vandevivere, 1998). Antrokinon bazlı boyalar erimiş aromatik yapılarından dolayı yıkıma dirençlidirler. Bazik boyarmaddeler yüksek parlaklığa ve yüksek renk yoğunluğuna sahiptirler. Bu da onların renk giderimlerinin zor olmasına sebep olur. Metal bazlı kompleks boyarmaddeler ise doğal su kaynaklarına krom salarlar ki bu krom kanserojendir (Anklier, 1981).

Color Index, boyalar için Society of Dyers and Colorists tarafından geliştirilmiş uluslar arası bir sistemdir (Hao et.al., 2000). Bu sistem boya sınıflarının adını, rengini, numarasını içermektedir.

Color indeks (C.I.) de ticari boyalar renklerine, yapılarına ve uygulama yöntemlerine göre; Society of Dyers ve American Association of Textile Chist and Colorists' ler tarafından 1924' den beri her üç ayda bir düzenlenmektedir. Color indeks' de boyalar 15 farklı sınıfta toplanmaktadır.

2.3.1. Asidik boyarmaddeler

İpek, yün, poliamit gibi azot içeren kumaşların boyanmasında kullanılırlar. Azo boyarmaddeler, boyarmaddelerin büyük bir bölümünü oluşturmaktadır.

Color Index' deki en büyük sınıftır. 2000' den fazla boyarmadde içerir. Moleküler ağırlıkları 200'den 900'e kadar değişiklik gösterir (Başer ve İnanıcı, 1990).

2.3.2. Bazik boyarmaddeler

Yün, ipek, pamuk cinsindeki kumaşları boyamada kullanılır. Parlaklık dereceleri iyi olmasına karşın yüksek renk yoğunluğuna sahiptirler ve renklerini kolay kaybetmezler (Karaca, 2006).

2.3.3. Direkt boyarmaddeler

Selülozik elyaf, kağıt, deri, yün, ipek, naylon boyanmasında kullanılır. Direkt boyarmaddeler dokuların iç misellerinde depo edilirler. Bu sebeple suya karşı çok dayanıklı değildirler. Bu gruptaki boyarmaddelerin maliyetlerinin düşük olması ve işlem kolaylığı gibi olumlu yönleri vardır (Karaca, 2006).

2.3.4. Mordant boyarmaddeler

Mordantların elyaflara eklenmesi ile boyama işlemi yapılmaktadır. Mordant bir taraftan elyafa diğer taraftan boyarmaddeye bağlanır. Böylelikle arada köprü görevi görmektedir. Mordant olarak; kalay, demir, krom ve alüminyum tuzları kullanılır.

Color Index'de bu gruba ait 600 tür boya vardır. Çok eski bir boyama yöntemidir. Kullanım oranı %23'tür. Sentetik ve doğal birçok boyarmadde bu gruba dahildir (Başer ve İnanıcı, 1990; Karaca, 2006).

2.3.5. Reaktif boyarmaddeler

Parlak ve maliyeti yüksek maddelerdir. Pamuğu boyamak için kullanılırlar. Atık sularda en çok karşılaşılan boyarmadde dir. Bunun sebeplerini sıralayacak olursak; reaktif boyalar boya pazarının %20-30'unu oluşturmaktadır. Pamuğun boyanmasında kullanıldığından dolayı bu boyama sırasında boyanın bir kısmı dokumaya bağlanmaz ve atık suya verilir. Bu da boyahanelerin atık sularının ciddi bir oranda boya içermesine

neden olur. Bu gibi nedenlerden dolayı tekstil atık su renk gideriminde reaktif boyalara yoğunlaşmaktadır.

2.3.6. Metal kompleks boyarmaddeler

Colour indeks' de yer alan asit ve reaktif boyaların birçoğu metal kompleks boyalardır. Bir metal atomunun (krom, bakır, kobalt veya nikel) bir veya iki boya molekülü ile güçlü kompleksler oluşturması ile meydana gelirler. Metal kompleks boyaları genel olarak azo bileşikleridir. Colour indeks' de listelenmiş olan azo boyalarının 1/6'sı metal komplekstir (Brown, 1987).

2.3.7. Disperse boyarmaddeler

Polyester elyaf hidrofobi özellik gösterdiğinden büyük moleküllü boyarmaddeler elyaf içine kolay nüfus edemezler. Bu nedenle polyesterin boyanmasında en çok kullanılan boyarmaddeler dispers boya maddeleridir.

Color indeks' de yaklaşık olarak 1400 farklı disperse boya bulunmaktadır (Zee, 2002).

2.3.8. Pigment boyarmaddeler

Pigment boyalar küçük bir grup olup hızla artış göstermektedir. Çözünmez boyalardır. Color indeks' de isimlendirilen boyaların %25' i pigment boyalardır. (Anonim, 1998).

2.3.9. Vat boyarmaddeler

Vat boyarmaddeler suda çözünmeyen ve selüloz fiberlerini boyamak için kullanılan boyarmaddelerdir. Sodyum ditiyonit ile indirgenmiş boyarmaddeler çözülebilir ve dokumalara emdirilebilir özelliktedir. Bir sonraki aşamada, oksidasyonla boyarmadde yeniden çözünmez forma dönüştürülür. Vat boyarmaddelerin hemen

hemen tümü antrakuinon veya indigodur. İndigolar vat boyarmaddelerin en eski gruplarından olup yaklaşık 5000 yıllık bir tarihe sahiptir (Zee, 2002).

2.3.10. Anyonik ve İngrain Boyarmaddeler

Anyonik ve ingrain boyalar bağlanma bileşikleri ile reaksiyona giren suda çözünmeyen boyarmaddelerdir. Bu reaksiyon dokuma üzerinde uygulanır (Zee, 2002).

2.3.11. Sülfür boyarmaddeler

Sülfür boyarmaddeleri ile boyama vat boyarmaddelerinde olduğu gibi indirgenme yükseltgenme içerir. Genel olarak selüloz dokumaları boyamak için kullanılırlar (Zee, 2002).

2.3.12. Solvent boyarmaddeler

Solvent boyalar non-iyonik boyarmaddelerdir ve plastik gibi eriyebilir malzemeleri boyamak için kullanılırlar. Tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılmamalarına karşın diğer alanlarda artarak kullanılmaktadır. Çoğu solvent boyarmadde diazo bileşikleridir ve bazı moleküler düzenlemelere maruz kalırlar (Zee, 2002).

2.3.13. Florasan renklendiriciler

Genel düşünceye göre boyarmadde olarak kabul edilmezler çünkü düşük renk yoğunluğuna sahiptirler. Kimyasal yapılarına bağlı olarak farklı sınıflara ayrılmaktadırlar. Birçok florasan renklendiriciler triazinil birimleri ve suda çözülebilen gruplar içerirler (Zee, 2002).

2.3.14. Diğer sınıflar

Yukarıda bahsi geçen boyarmaddelerden başka Color Indeks' de gıda boyaları ve doğal boyalar da bulunmaktadır. Gıda boyaları tekstil boyaları olarak kullanılmamaktadır. Doğal boyalar ise boyama sürecinde kısıtlı kullanım alanına sahiptir (Zee, 2002).

2.4. Biyosorpsiyon

Biyokütle kullanılarak sulu çözeltilerden organik ve inorganik kirleticilerin uzaklaştırılması işlemine biyosorpsiyon denir (Diniz et.al., 2008). Biyosorpsiyon daha çok ölü hücreleri kullanan bir süreçtir. Bu yöntemle düşük konsantrasyonlu ağır metalleri ve boyarmaddeleri atık sulardan uzaklaştırmak mümkündür (Tsezoz and Volesky, 1982). Biyosorpsiyon yöntemiyle atıksulardan metaller ve metallerle ilişkili maddelerin gideriminin sağlanabildiği gibi boya içeren maddelerinde uygun biyokütleler aracılığıyla arıtımı sağlanmaktadır (Gadd, 2009).

Genel olarak endüstriyel atık sular 2 ana kategoride sınıflandırılmaktadır: büyük hacimde olup da düşük kirletici konsantrasyonuna sahip olanlar (maden endüstrisi atık suları gibi), diğeri de küçük hacimlerde karakterize edilen tekstil boya atık suları veya elektrokaplama gelen atık su örnekleridir. Büyük hacimli olanlarda kirleticiye karşı güçlü afiniteli biyosorbent bulmak zorunludur. Küçük hacimli olanlarda ise yüksek sorpsiyon kapasitesine sahip bir biyosorbent bulmak gerekir (Vijayaraghavan et al., 2008).

Karışık atık sular organik ve inorganik bileşenlerden oluşmaktadır. Bu sebeple biyosorpsiyon teknolojisinin uygun olarak yürütülmesi için atık suyun solusyon kimyasının çalışılması zorunludur. Eğer gerekirse biyosorpsiyon sürecini uygulamadan önce atık su iyileştirilmesi gerçekleştirilmelidir. Bazı özellikler (pH, iletkenlik, toplam sertlik) bir biyosorbentin bağlama yeteneğini etkileyebilir (Vijayaraghavan et al., 2008).

Atık su iyileştirilmesi için biyosorpsiyonun ticarileştirilmesinde bazı girişimlerde bulunulmasına rağmen temel araştırmadan öteye gidilememiştir. Biyosorpsiyon teknolojisinin gerçek alana uygulanması bazı özellikleri de beraberinde getirmektedir:

- Etkili yüksek sorpsiyon kapasitesi ve seçiciliğe sahip biyokütlelerin taranması ve seçilmesi.
- pH, sıcaklık, iyonik kuvvet, iyonların birlikte etkileşimi gibi parametrelerin optimum değerlerini belirleyerek en iyi biyosorpsiyon koşullarının elde edilmesi.
- Kimyasal ve/veya genetik ön işlem uygulaması yöntemleri ile seçicilik ve sorpsiyonun artırılması çalışmalarının yapılması.
- Biyokütlenin tekrar kullanım için yetersiz olması halinde mekanik kuvvetinin değerlendirilmesi, uygun immobilizasyon ve diğer kimyasal yöntemlerin kullanılarak verimliliğinin artırılması.
- İşlemin farklı aşamalarında biyosorbentlerin etkinliğinin test edilmesi.
- Gerçek endüstriyel atıklarla kullanım için biyosorbentin nasıl davranacağına analiz edilmesi, eş zamanlı olarak spesifik kirleticinin biyosorpsiyon üzerinde su kalitesinin etkisinin değerlendirilmesi (Vijayaraghavan et al., 2008).

Atık su iyileştirme alanlarında biyosorpsiyonu ticarileştirmek için girişimde bulunulması beklenmektedir. Fakat biyosorpsiyon işleminin ticari ölçüğe ulaştığı birkaç örnek mevcuttur. *Bacillus subtilis*'tan oluşan AMT-Bioclain™, polietileneimin veya glutaraldehide immobilize edilmiş ticari ölçekte bir biyosorbent örneğidir. Bu biyosorbent siyanür çözeltilerinden altın, kadmiyum ve çinkoyu tutma yeteneğine sahiptir (Gupta et al.,2000).

BIO-FIX biyosorbenti bakteri, fungus, turba yosunu ve algler gibi çeşitli biyokütlelerden yapılmış ve yüksek yoğunluğa sahip polisulfona immobilize edilmiştir. Bu biyosorbentin toksik ağır metallere karşı seçici olduğu bulunmuştur (Gupta et al.,2000).

Chlorella vulgaris ve diğer ölü alglerden oluşan AlgaSORB ise silika jel matriksine immobilize edilmiştir (Gupta et al.,2000). Bu maddenin Amerika'da nükleer bölgelerde, 200 µg/l uranyum ve 30 µg/l konsantrasyonunda civa ile kirlenmiş suyu temizlemede dikkate değer ağır metal iyon afiniteleri sergilediği gösterilmiştir. Fakat diğer girişimler henüz ticari ölçekte başarılı olamamıştır (Vijayaraghavan et al., 2008).

2.4.1. Biyosorbentler

Boyarmadde ve metal giderimi için kullanılan biyosorbentler bakteri, fungus, alg, endüstriyel atık, tarımsal atık ve diğer polisakkarit maddeleridir.

Bakteriler açısından boyarmadde gideriminde kullanılan potansiyel biyosorbentler *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Streptomyces* cinslerini içermektedir. Önemli fungal biyosorbentler ise *Aspergillus*, *Rhizopus*, *Penicillium* cinsleridir. Bu mikroorganizmalar çeşitli gıda ve ilaç sanayinde yaygın olarak kullanıldığı için bu endüstrilerden düşük maliyette ya da maliyet olmaksızın atık olarak elde edilebilme olanağı bulunmaktadır.

Algler de biyosorpsiyonda oldukça etkin mikroorganizmalardır. Yosun olarak bilinen deniz algleri dünyanın birçok bölgesinde bulunabilen biyolojik kaynaklardır. Kırmızı, yeşil ve kahverengi alglerle bu konuda çalışmalar yapılmış kahverengi alglerin biyosorbent olarak oldukça etkin organizmalar oldukları görülmüştür. Bu durum hücre duvarlarındaki jel formunda bulunan aljinattan kaynaklanıyor olabilir. Bu alglerin makroskopik yapısı, sorpsiyon uygulamaları için uygun olan biyosorbent partiküllerinin üretimi için bir temel oluşturmaktadır (Volesky and Vieira, 2000). Fakat bu algler sadece agar, aljinat ve karragenan üretimi için kullanılmakta ve bir atık olarak düşünülmemektedir. Bu nedenle bir biyosorpsiyon uygulaması için alg seçilirken çok dikkat edilmesi gerekir. Volesky ve arkadaşları, kahverengi bir alg olan *Sargassum*'un en iyi metal sorbentlerinden biri olduğunu ortaya çıkarmıştır (Volesky and Vieira, 2000).

Mikroorganizmalar arasından fungal biyokütleler, hücre duvarı materyallerinin özelliklerinden dolayı biyosorpsiyonda avantajlı mikroorganizmalardır. Özellikle *Rhizopus*, *Aspergillus*, *Streptovercillum* ve *Saccharomyces* cinsleri bu uygulamada oldukça etkili fungal cinslerdir (Gupta et al., 2000).

Son zamanlarda, endüstriyel ve tarımsal atıklardan gelen ucuz sorbentlerin geliştirilmesi için çeşitli çalışmalar yapılmaktadır. Bunlardan yengeç kabuğu, aktif çamur, pirinç çeltik kabuğu, yumurta kabuğu, bataklık yosunu gibi sorbentler yoğun ilgiyle karşılaşmıştır. Yine yapılan son çalışmalar yengeç kabuğunun; arsenik, krom, bakır, kobalt ve nikel metalleri ile ilgili çok iyi sorbent yeteneğine sahip olduğunu göstermiştir (Crini et al., 2005)

2.4.2. Modifiye biyosorbentler ve uygulamaları

Son yıllarda biyokütlenin biyosorpsiyon kapasitesini artırmak için oldukça fazla çalışma yapılmaktadır. Endüstriyel atık gibi birçok biyokütle düşük biyosorpsiyon kapasitesine sahiptir. Sorpsiyon, biyokütle yüzeyinde olduğu için yüzeydeki bağlanma bölgelerini artırmak ya da aktifleştirmek, biyosorpsiyon kapasitesini artırma yönünde etkili bir yaklaşım olabilir (Vijayaraghavan et al., 2008).

2.4.2.1. Kimyasal olarak modifiye edilen biyosorbentler

Kimyasal modifikasyon yöntemleri ön işlem, bağlanma bölgelerini artırma, bu bölgelerin modifikasyonu ve polimerizasyonudur. Genelde yapılan kimyasal ön işlemler; biyomasın asit, baz, etanol ve asetonla işlem görmesidir. Kimyasal ön işlemin başarısı biyokütlenin kendisinin hücresel bileşenlerine bağlıdır. Birçok örnekte asidik ön işlem başarılı olmuştur. Bu durumun; bağlanma bölgelerini bloke eden iyon ve safsızlıkların asit uygulaması ile kolayca uzaklaştırılabilmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ön işlem için uygulamalarında kullanılacak olan kimyasal uygulamaları seçmede dikkatli tarama metotları uygulanmalıdır. Sar ve arkadaşları, liyofilize *Pseudomonas aeruginosa* hücrelerinin Cu^{2+} ve Ni^{2+} metallerini sorplama kapasitelerinin NaOH, NH_4OH veya toluenle muamele edildiğinde arttığını ancak $80\text{ }^{\circ}C$ 'de ısıtarak, otoklavlayarak, asit, deterjan ya da aseton uygulayarak sorpsiyon sürecinin olumsuz etkilendiğini bildirmişlerdir (Sar et al. 1999). Bu kimyasal ön işlemler birçok biyosorbent için önemli olmasına karşın özellikle endüstriyel atıklar açısından biyosorpsiyon kapasitelerinin artırılması her zaman mümkün olamamaktadır (Vijayaraghavan et al., 2008).

Buna karşın bir biyokütlenin üzerindeki bağlanma bölgelerinin modifikasyonu ve artırılması çoklu katlanmalarla biyosorpsiyon kapasitelerinin artırılması şeklinde olabilir. Karboksil, amin, fosfonat, sulfonat ve hidroksil gruplarının metal veya boya bağlanmasından sorumlu yapılar olduğu bilinmektedir. Bu grupların yoğunluğu düşük olduğu için biyosorbentlerin çoğu yavaş sorpsiyon kapasitesine sahiptir. Biyokütlerdeki bu fonksiyonel grupların geliştirilmesi için çeşitli yöntemler mevcuttur. Daha az önemli

fonksiyonel gruplar çeşitli kimyasal uygulama metotları ile aktif bağlama gruplarına dönüştürülebilir (Vijayaraghavan et al., 2008).

2.4.2.2. Genetik olarak modifiye edilmiş biyosorbentler

Genetik mühendisliği mikroorganizmaları yeniden dizayn ederek onları geliştirme potansiyeline sahiptir. İşlem görmemiş olan biyosorbentler metal veya boya bağlama spesifikliği açısından zayıftır. Bu durum iyileştirmede zorluklara neden olabilir.

Genetik modifikasyon; hücrelerin biriktirme özellikleri gibi seçiciliği artırmada potansiyel bir çözümdür. Mikrobiyal biyokütle, genetiği ile oynanmış mikroorganizmaların kullanıldığı fermentasyon süreciyle üretildiğinde genetik modifikasyon uygulanabilir. Günümüzde bir çok amino asit ve nükleik asit; genetiği modifiye edilmiş mikrobiyal hücre kullanarak endüstriyel ölçekte üretilmektedir (Vijayaraghavan et al., 2008).

Yüksek seçiciliklerinden dolayı genetiği modifiye biyosorbentler, düşük konsantrasyonlu kontamine solüsyonlardan toksinleri ve diğer kirleticilerin ayrılması için rekabet etmesini sağlayabilir (Vijayaraghavan et al., 2008).

2.4.2.3. İmmobilize biyosorbentler ve uygulamaları

Mikrobiyal biyosorbentler; düşük yoğunluk, zayıf mekanik kuvvet ve sertliğe sahip temelde küçük partüküllerdir. Mikroorganizmalar yüksek biyosorpsiyon kapasitesi, hızlı ve sabit durum elde etme, düşük maliyet ve iyi bir kütle transferi gibi avantajlara sahip olmasına rağmen bazı engellemelerle karşı karşıyadır. En önemlileri katı-sıvı ayırma problemleri, olası biyokütle şişmesi, rejenerasyon yapılamaması ya da tekrar kullanılamaması ve kolonda yüksek basınç düşmesinin meydana gelmesidir (Vijayaraghavan et al., 2008).

Geliştirilen teknikler, ön işlem uygulamaları, immobilizasyon yöntemleri, boyarmadde giderimi uygulamaları için biyosorbentleri uygun hale getirir. Örneğin, bunların arasından tuzaklama ve çapraz bağlama gibi immobilizasyon teknikleri biyosorpsiyon için uygulanabilir olanlardır. Polimerik bir tutuklayıcı ile

mikroorganizmanın immobilizasyonu özellikle sıkıştırılmış ve akışkan yatak reaktörlerde daha iyi bir potansiyel sergiler. Bu yöntem partikül boyutunun kontrolüne, biyokütlenin rejenerasyonu ve tekrar kullanımına, biyokütle ve atığın kolayca ayrılmasına, yüksek biyokütle transferine olanak tanır ve sürekli akışlı şartlarda en az engel oluşturur.

Biyosorbent immobilizasyonunda kullanılan önemli immobilizasyon taşıyıcıları sodyum aljinat, polisulfon, poliakrilamid, poliüretandır. Immobilizasyon taşıyıcısının seçimi immobilize biyokütlenin çevresel uygulamasında kilit faktördür. Polimerik taşıyıcı başarılı bir sorpsiyon-desorpsiyon döngüsü için kullanılabilir son biyosorbent partikülünün mekanik gücünü ve kimyasal direncini belirler. Fakat immobilizasyon işlemi süresince oluşabilecek kütle transfer sınırlamaları ve ekstra maliyet gibi problemlerden sakınılmalıdır.

İmmobilizasyondan sonra biyokütle; immobilizasyon için kullanılan taşıyıcının içinde kalacaktır. Bu nedenle kütle transfer direnci biyosorpsiyon hızına karar vermede önemli bir rol oynayacaktır. Kütle transfer direncinin varlığı dengenin oluşmasını yavaşlatır fakat başarılı bir immobilizasyon taşıyıcısı, düşük hızda bile sıvıya girmek için tüm aktif bağlanma bölgelerine izin vermelidir (Vijayaraghavan et al. 2007).

Vijayaraghavan ve arkadaşları, polisulfon taşıyıcı ile *Corynebacterium glutamicum*'un immobilizasyonunun yukarıda bahsedilen dengenin kazanılmasını geciktirdiğini rapor etmişlerdir. Biyokütleyi immobilize etmek süreç maliyetini genelde artırır. Biyosorpsiyon diğer kanıtlanmış teknolojilerle kıyaslandığında maliyet açısından cazip bir seçenek olarak ortaya çıkmaktadır. Biyosorpsiyonun tek bir amacı için biyokütleyi immobilize etmek süreç maliyetini artıracak olmasına rağmen gerçek uygulamalarda biyosorpsiyonun yer alması için gerekli olacaktır (Vijayaraghavan et al. 2007).

Boyarmadde sorpsiyonunda bağlanma bölgeleri açısından algler çok fazla etkili değildir. Buna karşın bakteri ve fungus gibi mikrobiyal materyaller yüksek oranda metal ve boyarmadde sorpsiyon yeteneği sergilemektedir. Fermentasyon ve gıda endüstrisinden gelen mikrobiyal atıklar bazı sıkıntılara neden olmaktadır ve onların yok edilmesi endişe uyandırmaktadır. Örneğin Gram (+) bir bakteri olan *C.glutamicum* amino asitlerin biyoteknolojik üretimleri için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu mikroorganizma sayesinde yılda 1.500.000 ton L-glutamat ve 500.000 ton L-lizin

üretilmektedir. Bu nedenle fermentasyon sonucunda kalan *C.glutamicum* biyokütlesi reaktif boyarmaddelerin giderimi için etkinlikleri araştırılmıştır. Yapılan çalışma sonucunda söz konusu biyokütlenin iyi bir biyosorbent olabileceği görülmüştür. Ancak *C.glutamicum* biyokütlesi bazik şartlarda şişmektedir dolayısı ile desorpsiyon çalışmalarında başarılı sonuçlar elde edilememiştir (Vijayaraghavan et al. 2007).

Vijayaraghavan ve arkadaşları *C.glutamicum*'u bazı taşıyıcılara immobilize etmiş ve polisulfonu bu konuda en iyi çalışan taşıyıcı ve pratik immobilizasyon ajanı olarak belirlemiştir. Bu sayede reaktif boyarmaddelerin sorpsiyon çalışmasında 20'den fazla biyosorpsiyon-desorpsiyon döngüsü gerçekleştirilebilmiştir (Vijayaraghavan et al. 2007)

2.5. Renk Giderim Teknikleri

Tekstil endüstrisi atık suları, boyarmadde bakımından çeşitlilik gösterir. Ayrıca sentetik boyalar atık sularda büyük bir grup oluştururlar.

Renkli bileşikler, atık suyun organik bakımdan genelde az bir miktarını oluştursalar da, deşarj edildikleri noktalarda öncelikle ortamın estetik açıdan kirlenmesine neden olmaktadır. Deşarj edilen renkli atık sular suda yaşayan primer üreticilerin fotosentezi için gerekli olan ışığın geçirgenliğini azaltmakta ve ekosisteme önemli ölçüde zarar vermektedir.

Tekstil endüstrisi atık sularının KOİ/BOİ₅ (kimyasal oksijen ihtiyacı/biyolojik oksijen ihtiyacı) oranı 3-4 arasında değişmektedir. Bunun anlamı ise biyolojik olarak zor ayrışabilirliktir (Vandevivere et al. 1998).

Geçmişte, tekstil fabrikalarının atık sularının arıtılması için bölgesel arıtım sistemleri kullanılmıştır. Biyolojik yöntemlere dayanan bu sistemlerin birçok dirençli sentetik boyarmaddenin gideriminde etkisiz olduğu görülerek daha etkili yöntemler araştırılmaya başlanmıştır. Öncelikli olarak fiziksel ve kimyasal yöntemler denenerek bunlar zaman zaman biyolojik yöntemlerle bütünleştirilmiştir (Banatveark. 1999).

Tekstil endüstrisinde sentetik boyaların kullanımı için gerekli ölçüt, yıkamaya, ısıya ve mikrobiyal saldırılara karşı yüksek derecede dayanıklı olmasıdır. Bu nedenle boyarmaddeler, klasik atık su arıtma sistemleri tarafından giderilememekte ve doğal şartlar altında kolayca indirgenememektedir (Pagga and Brown, 1986).

Azo boyaların mikrobiyal gideriminde, başlangıç işlem renksizleştirir. Azo boyalarda renksizleştirme olması için yüksek derecede elektrofilik azo bağ kopmalıdır (Pagga and Brown, 1986).

Oksijenli koşullar altında, ne aktif çamur (Shaul et al., 1991) ne de izole bakteriler azo boyaları gideremez. Diğer taraftan çeşitli azo boyaların, bakteri kültürleri (Haug et al., 1991, Chung ve Stevens, 1993) ve anaerobik sedimentler (Weber ve Wolfe, 1987) tarafından renksizleştirildiği görülmüştür.

Anaerobik giderimde, tekstil boyarmaddelerin sadece azo ürünleri giderilir ve ortamda toksik olan aromatik aminlerin birikmesine neden olur. Aromatik aminler genellikle anaerobik şartlar altında giderilemez (Field et al., 1995). Aerobik bakteri tarafından aromatik aminlerin mineralizasyonu ve arıtma tesislerinde aerobik çamur çok yaygındır ve biriktirilen aromatik giderimde aerobik şartlar tercih edilir (Zissi and Lyberatos, 1996, Ekici et al., 2001). Bu nedenle, boya içerikli tekstil endüstrisi atık sularının arıtımında genellikle ardışık anaerobik ve aerobik şartlar içeren arıtma süreçleri tercih edilir (Field et al., 1995, Knackmuss, 1996).

Kullanılan fiziko-kimyasal teknikler; membran filtrasyon, koagülasyon/flokülasyon, çöktürme, flotasyon(yüzdürme), adsorpsiyon, iyon değişimi, elektroliziz, ultrasonik minerilizasyon, ilerlemiş yükseltgenme ve kimyasal indirgenme süreçleridir. Biyolojik teknikler ise bakteriyel ve fungal biyosorpsiyon, aerobik, anaerobik, anoksik veya kombine anaerobik/aerobik arıtım sistemlerinden oluşmuştur. Bu boya tekniklerinden hangisinin kullanılacağı ekonomik ve teknik olanaklara bağlıdır. Örneğin,

- Boya tipi,
- Atık su içeriği,
- Gerekli kimyasalların dozu ve maliyeti,
- Enerji ve materyal maliyeti,
- Çevresel etki.

Boyalı atık sular genel olarak fiziksel ve kimyasal arıtım süreçleri ile arıtılmaktadır. Ancak bu arıtım süreçleri yüksek maliyet, zehirli yan ürünlerin oluşumu, yüksek miktarda enerji tüketimi, konsantre çamur oluşumu ve farklı karakterdeki tüm atık sulara adapte edilememe gibi olumsuz yönlere sahiptir (Banat et al., 1996; McMullan, 2001). Bu olumsuzluklar nedeniyle, tekstil endüstrisi atık sularının

biyolojik iyileştirilmesi (biyoremediasyonu), ucuz ve çevreye dost bir arıtım teknolojisi olmasından dolayı daha çok tercih edilmesi gereken bir çözüm yolu olarak görülmektedir (Banat et al. 1996).

2.5.1. Kimyasal yöntemler

Tekstil atık sularının kimyasal yöntemlerle arıtılması işlemi uzun yıllardan beri en çok tercih edilen yöntem olmuştur. Bunun en büyük nedeni, atık su kalitesinde meydana gelen değişikliklerin kullanılan kimyasalda veya uygulanan dozda yapılan değişikliklerle kolayca adapte olmasıdır (Socha, 1991). Tekstil endüstrisi atık sularının arıtımında kullanılan kimyasal yöntemler oksidasyon altında sıralanmaktadır.

2.5.1.1. Oksidasyon

Oksidasyon kimyasal yöntemler içinde en çok kullanılan yöntemdir. Bunun nedeni ise uygulamasının kolay oluşudur. Kimyasal oksidasyonla boyarmadde içeren atık sulardan boyanın uzaklaştırılması, boya molekülündeki aromatik halkanın açılmasını sağlayan oksidasyon ile gerçekleşir (Robinson et al. 2001). Bazı yöntemler;

- H_2O_2 -Fe (II) tuzları (Fenton ayracı)
- Ozonlama
- Fotokimyasal yöntem
- Sodyum hipoklorit (NaOCI)
- Elektrokimyasal yöntem
- Kimyasal flokleştirme ve çöktürme yöntemi
- Kucurbituril arıtımı

2.5.2. Fiziksel yöntemler

2.5.2.1. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon teknikleri, geleneksel yöntemler içinde, yoğun renk bırakan kirleticilerin giderim işlemindeki verimliliklerinden dolayı ilgi görmektedir. Adsorpsiyon, ekonomik olarak uygun bir yöntem olmasının yanı sıra yüksek kalitede ürün oluşumu da sağlamaktadır. Adsorpsiyon süreci, boya-sorbent etkileşimi, absorbanın yüzey alanı, tanecik büyüklüğü, sıcaklık, pH ve temas süresi gibi pek çok fiziko-kimyasal faktörün etkisi altındadır.

Adsorpsiyon yöntemiyle renk giderimi yapılırken en çok kullanılan yöntem aktif karbondur. Katyonik, mordant ve asit boyalarının adsorblanmasında oldukça etkilidir. Ayrıca diğerlerine göre daha az olarak; dispers, direkt, vat, pigment ve reaktif boyarmaddelerin adsorblanmasında da kullanılır (Raghavacharya, 1997).

İşlem verimliliği kullanılan karbonun cinsine ve atık suyun karakteristik özelliğine bağlıdır. Ancak aktif karbon pahalı bir malzemedir.

Adsorban olarak kullanılabilen diğer bir malzeme ise bataklık kömürüdür. Bataklık kömürü boya içeren atık sulardaki polar organik bileşikleri ve geçiş metallerini adsorplayabilme özelliğine sahiptir. Adsorban olarak bataklık kömürünün kullanımı özellikle bol bulunduğu İrlanda ve İngiltere gibi ülkelerde yaygındır. Bataklık kömürü aktif karbona göre daha ucuzdur. Ancak aktif karbonun toz halinde bulunması nedeni ile yüzey alanı genişlemektedir.

Ağaç kırıntıları, uçucu kül-kömür karışımı, silika jeller, doğal killer, mısır koçanı gibi malzemeler de, boya giderimi için adsorban olarak kullanılabilir. Bunların ucuz ve elde edilebilir oluşu boyar madde giderimi için kullanımlarını ekonomik açıdan cazip kılmaktadır (Robinson et al., 2001).

2.5.2.2. Membran filtrasyonu

Bu yöntem atıkların arıtımında, konsantre edilmesinde, en önemlisi sürekli şekilde boyarmaddeleri atık sudan ayırabilmesi ile karakterizedir (Xu and Lebrun, 1999, Misra and Tripathy, 1993). En büyük dezavantajı oldukça yüksek yatırım maliyetinin

olmasıdır. Sistemde atık suyun membrandan dışarı çıkabilmesi için kimyasal potansiyel enerji, basınç, elektrik gibi zorlayıcı kuvvetler uygulanmaktadır (Lopez et al. 2002). Ayrıca sistemin atıksudan KOİ gideriminde de etkili olduğu rapor edilmiştir (Ckhakraborty et al. 2002).

Filtrasyon membranları ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon ve ters osmozdur. Ters osmoz membranları çoğu iyonik türler için %90' nin üzerinde verim gösterir. Boya banyoları çıkış sularındaki boyalar ve yardımcı kimyasallar tek bir basamakta giderilmiş olur. Ancak yüksek ozmotik basınç aralığı ters osmoz uygulamalarını sınırlamaktadır. Nanofiltrasyon membranları negatif yüzeysel yüklerinden dolayı iyon seçicidirler. Membranların bu karakteristiğine bağlı olarak boyalı atık sularda bulunan bir kısım yardımcı kimyasallar membrandan geçebilmektedir (Machenbach, 1998). Ayırma işlemi sonucunda oluşan konsantre atığın yok edilmesi oldukça güçtür ve maliyeti oldukça yüksektir.

Ayrıca membranın tıkanma riskinin olması ve belirli aralıklarla değiştirilmesinin gerekli olması da birer dezavantajdır. Bu filtrasyon yöntemi düşük konsantrasyonda boya içeren atıksuyun tekstil fabrikası içine süzülerek yeniden kullanılmak istendiği durumlar için uygundur (Robinson et al. , 2001).

2.5.2.3. İyon değişimi

Boyarmadde içeren atık suların arıtımında boyar maddelerin farklı kimyasal yapıya sahip olmalarından dolayı geniş ölçüde kullanılamamaktadır (Slokar and Le Marechai, 1997). Hem katyonik hem de anyonik boyarmaddeleri içeren atıksularda kullanılmaktadır. Bu yöntemin avantajı rejenerasyon ve geri kazanımda adsorban kaybının olmamasıdır. Temel dezavantajı ise maliyetidir. Rejenerasyonda kullanılan organik çözücülerin pahalı oluşu ve dispers boyarmaddelerin gideriminde etkisiz oluşu bu yöntemin kullanımını sınırlamaktadır (Misra and Tripathy, 1993).

Yöntemin avantajları, rejenerasyonla adsorban kaybının bulunmaması, çözücünün kullanıldıktan sonra iyileştirilebilmesi ve çözünebilir boyaların etkin şekilde giderilebilmesidir. En büyük dezavantajı ise yöntemin maliyetli oluşudur (Robinson et al., 2001).

2.5.2.4. Aktif karbon

Boyar maddelerin adsorbsiyonunda sık kullanılan bir yöntemdir (Nasser and El-Geundi,1991). Katyonik, mordant ve asit boyar maddelerin gideriminde oldukça etkili olurken dispers, direkt, vat, pigment ve reaktif boyar maddelerin gideriminde daha az etkilidir (Raghavacharya,1997, Rao et al. , 1994). Aktif karbonun performansı kaynağına ve atık suyun karakterine bağlıdır. Çok yüksek hacimlerde yüklemelerde başarılıdır ve rejenerasyonu kolaydır. Ancak rejenerasyondan sonra performansı azalmaktadır. Bu azalma daha önceden belirlenmemektedir. En büyük dezavantajı ise yüksek maliyetli olması ve rejenerasyon esnasında adsorbanın yaklaşık % 10-15'inin kaybedilmesidir. Reaktif boyar maddelerle yapılan bir çalışmada Reaktif Yellow'un yüksek oranlarda giderilmesine rağmen Reaktif Black 5 ve Reaktif Red için uygun bir adsorban olmadığı ve boyar maddenin yapısına bağlı olarak verimin değiştiği rapor edilmiştir (Al-Degs et al. 2000).

2.5.2.5. Odun cipsi

Asit boyarmaddelerin gideriminde oldukça etkilidirler. Ancak kullanımındaki güçlükler ve uzun bekleme sürelerine ihtiyaç duyulması dezavantajdır (Nigam et al. 2000, Poots and McKay, 1976). İşlemden sonra boyarmadde içeren odun cipsleri yakılarak enerji eldesinde kullanılabilir (Robinson et al., 2001).

2.5.2.6. Uçucu kül ve kömür

Adsorbsiyon hızı, uçucu kül konsantrasyonunun dolayısıyla adsorbsiyon için uygun olan yüzey alanının artması ile artmaktadır. Kömür ile birlikte kullanıldığında adsorbsiyon hızının arttığı bilinmektedir (Gupta et al., 1990).

2.5.2.7. Radyasyon

Radyasyonla etkili bir şekilde organik maddelerin giderilebilmesi için uygun miktarda çözünmüş oksijen gereklidir. İşlem esnasında çözünmüş oksijen hızla tüketilir

ve ortama yeniden oksijen sağlanması gereklidir. Bazı boyarmaddelerin ve fenolitik bileşiklerin oksitlenebilmesini sağlayan bu yöntem yalnızca laboratuvar ölçeğinde etkili olabilmektedir (Hosono et al., 1993).

2.5.3. Biyolojik yöntemler

Biyolojik tekniklerle renk giderimi boyaların mikrobiyal biyotransformasyonuna dayanmaktadır. Boyalar uzun ömürlü ve kararlı olarak üretildiklerinden biyolojik yıkımları kolay değildir. Bununla birlikte boyaların tam veya kısmi yıkımı için saf veya karışık bakteri, fungus veya alg kültürleri kullanılmaktadır (Zee, 2002).

2.5.3.1. Bakteriyel renk giderimi

Boyaların biyolojik olarak giderilebilirliği incelenirken, onların uygulamalarından çok kimyasal yapılarına bakılmaktadır. Araştırmacılar daha çok azo boyalarının bakteriyel yıkımı üzerine yoğunlaşmıştır. Azo boyalar aerobik olarak bakteriyel olarak biyolojik yıkıma dirençlidir (Ganes, 1994).

Bakteriyel renk giderimi ile ilgili yapılan bazı çalışmalar:

Birçok bakteri türünün ve karışık kültürlerinin boyarmadde giderimi üzerine etkileri incelenmiştir. Özellikle diazo grubu taşıyan boyarmaddelerin yaklaşık 15 günlük inkübasyon süresi sonunda giderilebildiği bildirilmiştir (Knapp and Newby,1995). Nigam ve Marchant, Nigam ve arkadaşları karışık boyarmadde içeren atık suların bir destek materyaline fikse edilmiş veya serbest anaerobik bakteriler tarafından 24-30 saatte giderildiğini göstermişlerdir ((Nigam and Marchant, 1995, Nigam ve arkadaşları 1996).

Ogavva ve Yatome, mikrobiyal sistemlerin bir fermentasyon işlemine gerek duyduklarını, ancak yüksek hacimde atık suların gideriminde uygun olmadıklarını bildirmişlerdir (Ogavva, T. and Yatome, 1990).

Özmihçı ve Kargı (2004), karışık bakteri kültürünü değişik boyarmaddelerin biyosorpsiyon yeteneklerinin değerlendirildiği çalışmada Levafix Brilliant Blue, Direkt Yellow 12, Levafix Rot, Levafix Red, Everzol Orange ve Direkt Red 28 boyarmaddelerini kullanmışlardır. Ayrıca aktif çamur tarafından renk giderimi ve

biyosorpsiyonun birlikte gerçekleştiği deneylerde, sadece Levafix rot boyarmaddesinin renginin % 90 açıldığını diğer tım boyarmaddelerin ise renginin % 95'in üzerinde açılmış olduğunu deneysel verilerle ortaya koymuşlardır (Özmihı ve Kargı, 2004).

Bakterilerin azo boyarmaddelerin renk giderimi ve mineralizasyonu üzerine etkilerinin araştırıldığı çalışmalarda anaerobik ortamların renk gideriminde, aerobik ortamların mineralizasyonda daha başarılı olduğu belirlenmiştir. Anaerobik koşullarda, azo boyarmaddelerdeki azo bağı indirgenip kopmakta ve azo boyar maddeler aromatik aminlere dönüşmektedir. Aromatik aminlerin, mutajenik ve karsinojenik etkili oldukları insanlarda idrar kesesi kanserine, farelerin sindirim kanalı epitel hücre çekirdeklerinde de yapı bozukluklarına yol açtıkları saptanmıştır (Manning et al. 1985, Medvedev et al. 1988, Percy et al. 1989).

Mordant Yellow 3 boyarmaddesinin azo bağının anaerobik şartlarda indirgenmesi sonucunda aromatik amin yapılara dönüştüğünü (6-aminonaftalen-2 sülfonat ve 5-aminosalisilat), ardından aerobik şartlarda hidroksilasyon ve halka açılması ile mineralize edildiği rapor edilmiştir (Haugh et al. 1991). Azo boyarmaddelerin anaerobik parçalanma ürünleri olan aromatik aminlerin anaerobik koşullarda daha ileri parçalanmaya uğramadığı belirtilmektedir. Birçok aromatik aminin, aerobik koşullarda tamamen parçalanabildiği bilinmektedir. Azo boyar maddelerin biyolojik paralanmalarında anaerobik-aerobik kombine sistemlerin gerektiği ve böylece azo boyarmaddelerin biyolojik olarak tamamının en son ürünlere dönüşerek giderilebileceği rapor edilmiştir (Haugh et al. 1991).

Üç farklı boyarmaddenin (C.I. Acid Yellow 17, C.I. Basic Blue 3, Basic Red 2) anaerobik-aerobik parçalanmasının araştırıldığı bir çalışmada, anaerobik şartlarda Acid Yellow 17'nin % 20; Basic Blue 3'ün % 72; Basic Red 2'nin de renginin % 78'inin giderildiğini rapor edilmiştir. Çalışmada ayrıca anaerobik-aerobik sistemlerde, anaerobik işlemin renk ve KOİ gideriminde ve aerobik işlemin ise boyarmaddelerin parçalanmasında etkin olduğu saptanmıştır (An et al. 1996).

Tan ve arkadaşları, iki azo boyar maddenin (4-fenilazofenol (4-PAP) ve Mordant Yellow 10 4-sülfenilazo-salisilik asit:MY10) kesikli sistemlerde biyolojik parçalanabilirliği üzerine çalışmışlar, boyar maddelerin anaerobik yıkımları sonucu 4-aminofenol(4-AP), anilinin ile 5-aminosalisilat (5-ASA) ve sülfanilikasite (SA) dönüştüğünü bildirmişlerdir (Tan et al. 1999). Bir sonraki aşamada anaerobik çamur

oksijenlendirilmiş ve fakültatif aerobik bakterilerle, oksijen varlığında, oluşan bu aromatik yapıların daha ileri parçalanmaya uğradığı rapor edilmiştir (Tan et al. 1999).

Zeng ve arkadaşları, boyar madde içeren atık suların anaerobik-aerobik işlemlerde ortamdaki baskın bakteri türleri ile arıtımını çalışmışlardır. Araştırmacılar, boyarmaddelerin renk giderim verimlerinin % 90'ın üzerinde olduğunu rapor etmişlerdir. Reaktif Black KNB, Reaktif Red HE-3B ve Reaktif Yellow 3-RS'nin renklerinin etkin bir şekilde giderildiğini ve başlıca biyolojik parçalanma ürünlerinin fenilamin tipi maddeler olduğunu bildirmişlerdir. Çalışma sonucunda, azo boyar maddelerin renklerinin biyolojik parçalanma sonucu giderilmesinin, azo bağı ve kromofor grupların boyar maddelerden ayrılması ile oluştuğu saptanmıştır (Zeng ve arkadaşları 1999).

Anaerobik şartlar altında, birçok bakteri türü azo bağlarını açıp iki aromatik amin oluşturarak boyaları indirgemektedir (Chinwetkitvanich et al. 2000). Biyolojik indirgenme çalışmalarının çoğu anaerobik işlemlerden sonra ancak aerobik bir süreç kullanılırsa renk gideriminin tam olarak gerçekleşebileceğini göstermektedir.

Ogawa ve arkadaşları, aerobik şartlarda *Pseudomonas cepacia* 13NA ile azo boyalarının çoklu döner disk biyoreaktörlerde biyolojik indirgenmesini çalışmışlardır. Çalışmada model atık su 10 ppm p-aminoazobenzen içerirken renk giderimi yaklaşık 100. saatte başlamıştır. Sisteme 2. ve 3. reaktörler eklenerek sürenin azaltılması ve giderim veriminin artırılması amaçlanmıştır. Çalışma sonucunda % 75-80 oranında renk giderim verimi elde edilmiştir (Ogavva and Yatome, 1990).

Ganish ve arkadaşları, azo boyası Reaktif Black 5 ve üç azo boyasının karışımı olan Navy 106' nın aerobik ve anaerobik şartlarda giderimini çalışmışlardır. Aerobik şartlarda Reaktif Black 5 boyasının vinil sülfon grubu, boyanın hidrolize olmuş formundan daha kolay uzaklaştırılmıştır. Navy 106' nın sorpsiyonu ve aerobik renk indirgenmesi reaktördeki biyokütle artışı ile arttırılmıştır. Aerobik şartlarda TOK (toplam organik karbon) ve KOİ azaltılırken anaerobik şartlarda bu daha az gerçekleşmiştir. Oksijenli şartlarda boya giderimi ilk olarak sorpsiyon ile gerçekleşmiştir. Boya giderimi 15. günde % 92'ye ulaşmıştır (Ganish et al. 1994).

Carliell ve arkadaşları, oksijensiz şartlar altında reaktif bir azo boyası olan Reaktif Red 141' in mikrobiyal renk gideririni çalışmışlardır. Oksijensiz şartlarda azo boyalarının mikrobiyal solunumda terminal elektron alıcısı gibi kullanılabileceği ve

indirgenmiş flavin nükleotidleri tekrar oksitleyerek renk giderimini ve indirgenme sağladığı bulunmuştur. Çalışmada 100 mg/l boya kullanılmış ve karbon kaynağı eklenmediğinde belirgin bir renk giderimi sağlanamadığı saptanmıştır. Ortamda nitratın olması renk giderimini inhibe ederken sülfat varlığı belirgin bir etki göstermemiştir. 100 mg/l'nin üzerindeki boya konsantrasyonunun ise mikrobiyal popülasyona toksik etki gösterdiği bildirilmiştir (Carliell et al. 1995).

Razo-Flores ve arkadaşları, azo boyalarının metanojenik şartlarda biyolojik indirgenmesini çalışmışlardır. Azo boyası olarak Mordant Orange 1 ve Azodisalisilatın seçilmiş ve sürekli reaktörle indirgenme ve renk giderimi araştırılmıştır. Mordant Orange l'de azo bağ açılması ile 5- aminosalisilik asit ve 1,4-fenilendiamin oluşmuştur. Kesikli çalışmalarla Azodisalisilat mineralize edilmiştir. Çalışmalarda 100 mg/l Mordant Orange 1 ve 75 mg/l Azodisalisilat azo boyar maddesi kullanılmış ve 295 mg/l-gün ve 225 mg/l-gün azo boya yükleme oranlarında Mordant Orange I için azo boya uzaklaştırma % 99, Azodisalisilat için % 98,80 bulunmuş, aromatik amin uzaklaştırma ise sırası ile % 29,1 ve % 0,8 olarak saptanmıştır (Razo-Flores et al. 1997).

O'Neill ve arkadaşları, anaerobik-aerobik arıtım sistemi ile azo boyalarının tekstil atık suyu benzeri kullanılarak indirgenmesini çalışmışlardır. Çalışmada reaktif azo boyası olarak Procion Red H-E7B kullanılmıştır. Anaerobik arıtımda belirgin bir renk giderimi gözlenirken, yapılan solunum-inhibisyon testleri anaerobik çıkışında atık su toksisitesinin arttığını göstermiştir. Anaerobik procesten aerobik procesten giren bu toksik bileşikler yüksek polariteye sahip bileşiklere dönüştürülmüş ve HPLC ile analiz edilmiştir. Çalışma süresince anaerobik indirgenme % 63,9, aerobik indirgenme % 11,1 ve toplam indirgenme % 75 olarak saptanmıştır (O'Neill et al. 2000).

Rajaguru ve arkadaşları, tekstil atık suları ile kontamine olmuş topraktan izole ettikleri karışık bakteriyel kültür içeren anaerobik-aerobik arıtım prosesi ile azo boyalarının biyolojik indirgenmesini araştırmışlardır. Çalışmada sülfonlanmış azo boyaları Orange G, Amido Black 10B, Direct Red 4BS ve Congo Red kullanılmıştır. Anaerobik şartlarda ko-substrat olarak glukoz kullanılmış ve azo boyalar bakteriyel biyokütle tarafından aminlere indirgenmiştir. Aminler bir sonraki basamak olan aerobik şartlarda tamamen mineralize olmuşlardır. Maksimum indirgenme oranları; Orange G için 60,9 mg/l-gün (16,99 mg/g glukoz ile), Amido Black 10B için 571,3 mg/l-gün (14,46 mg/g glukoz ile) , Direct Red 4BS için 112,5 mg/l-gün (32,02 mg/g glukoz ile)

ve Congo Red için 134,9 mg/l-gün (38,9 mg/g glukoz ile) olarak saptanmıştır (Rajaguru et al. 2000).

Walker ve Weatherley, asit antrokinon boyalarının biyosorpsiyonu ve biyolojik indirgenmesini çalışmışlardır. Çalışmada seçilen antrokinon boya Tectilon Blue (TB4R)' nun kesikli sistemde aerobik indirgenmesi için üç bakteri türünün (*Bacillus gordonae*, *Bacillus benzeovorans* ve *Pseudomonas putida*) karışımı kullanılmıştır. Araştırmada her üç tür de boyayı başarılı bir şekilde renksizleştirmiş ve giderim Michaelis-Menten kinetiğine göre gerçekleşmiştir. Yirmi dört saatlik sürede boyar madde biyokütle üzerinde biyosorpsiyona uğramış ve boyanın % 19'u bakteriler tarafından kullanım sonucu giderilmiştir. Çalışma çalkalamalı şartlar altında gerçekleştirilmiş ve 25 °C ile pH 7,0 değerleri kullanılmıştır. Boya konsantrasyonu 250 mg/l olarak sabitlenmiştir (Walker ve Weatherley 2000).

Kapdan ve arkadaşları , tekstil atıksulunun karışık bakteriyel kültür ile renk gideririni çalışmışlardır. Çalışmada; Drimaren Orange K-GL, Everzol Red RBN ve Everdkect Supra Yellow PG boyarmaddeleri kullanılmıştır. Boyar madde karışımı konsantrasyonu 200 mg/l olarak seçildiğinde 24 saatte tamamen renk giderimi sağlanmış ve en uygun ko-substrat olarak glikoz seçilmiştir (Kapdan et al. 2000).

Panswad ve Luangdilok, farklı çevresel şartlar akında gerçekleştirdikleri çalışmada farklı moleküler yapılarıdaki reaktif boyaların renk giderimini araştırmışlardır. Anaerobik sistemle kanserojenik ara ürünler oluştuğundan ileri arıtım sağlamak için aerobik-anaerobik SBR sistem kullanılmıştır. Boya konsantrasyonu 20 mg/l seçilmiş ve antrokinon vinilsülfonil, antrokinon monoklorotriazin ve oksazin yapılarındaki Remazol Black B, Remazol Blue R, Cibacron Blue CR ve Procion Blue H-EGN reaktif boyalar kullanılmıştır. İlk üç gün içerisinde boya indirgenmesi sırasıyla % 63, % 64, % 66 olarak bulunmuştur (Panswad ve Luangdilok, 2000).

2.5.3.2. Fungal renk giderimi

Fungal renk giredimi ile ilgili yapılan bazı çalışmalar:

Beyaz çürükçül funguslar ile renk giderim çalışmaları 1980'li yılların başlarında başlamıştır. Lignin içeren kağıt ve kağıt hamuru atık sularının renginin *Phanerochaete chrysosporium* ve *Tinctoporia sp.* tarafından giderilebildiği rapor edilmiştir (Eaton et al.

1980; Fukuzumi, 1980). Bugüne kadar *P. chrysosporium*'un kağıt fabrikaları ve çeşitli boyar maddelerin rengini giderebildiği bildirilmiştir (Young and Yu, 1997; Bügiç et al. 1997; Glenn and Gold, 1983). *P. chrysosporium*'a ek olarak *Trametes versicolor* (Young and Yu, 1997; Wong and Yu, 1999, Knapp and Nevvby, 1999,1995) ve *Funalia trogii* (Yeşilada et al. 1995) gibi diğer beyaz çürükçül fungusların boyarmaddelerin rengini giderebildikleri rapor edilmiştir. Beyaz çürükçül funguslar dışında *Aspergillus niger* (Fu and Viraraghavan, 1999; 2000), *Rhizopus arrhizus* (Zhou and Banks, 1991;1993); *Rhizopus oryzae* (Gallagher et al. 1997; Polmann and Breckenridge, 1996) gibi diğer fungus türlerinin de renk giderimi ve biyosorpsiyon üzerine etkileri araştırılmıştır.

Fungal renk giderimi çalışmalarını fungusun yaşam durumuna göre iki gruba ayırabiliriz (Fu and Viraraghavan, 2001). Bunlardan birincisi biyolojik yıkımı ve biyosorpsiyonu gerçekleştiren canlı hücrelerle ve ikincisi adsorpsiyonda kullanılan ölü hücrelerle (fungal biyokütle) yapılan çalışmalardır. Bunun yanında funguslardan elde edilen enzimlerle de boyarmadde giderim çalışmaları yapılmaktadır.

De Angelis ve Rodrigues (1987), maya (*Candida*) biyomasını kullandıkları bir biyosorpsiyon çalışmasında Remazol Brilliant Blue tekstil azo boyarmaddesinin renk giderimi için optimum şartları belirlemeye çalışmışlardır. Sonuçta pH 1,5'te 100 mg/l boya konsantrasyonu ve 5 mg/l biyokütle kullanılması durumunda en iyi renk gideriminin % 98,7 olduğunu belirlemişlerdir. Biyosorpsiyon kapasitesinde ise artan pH değeri ile verimde azalma olduğunu gözlemlemişlerdir (De Angelis ve Rodrigues, 1987).

Knapp ve arkadaşları (1995), yedi farklı fungus ve birbirlerinden yapısal olarak farklı 14 sentetik boyarmadde ile çalışmışlar ve biyosorpsiyona bağlı olarak rengin uzaklaştırılma yüzdesinin sınırlı olduğunu ve bunun genellikle % 50'nin altında olduğunu rapor etmişlerdir. Bu çalışma sonucunda, hemen hemen aynı yapıya sahip olmalarına rağmen Brilliant Yellow'un *Chrysophenine*'den daha kolay adsorbe olduğunu görmüşlerdir. Bu araştırmacılar, oldukça küçük yapısal farklılıkların renk giderimini önemli ölçüde etkileyebileceğini ve buna da elektron dağılımı, yük yoğunluğu faktörlerinin ve biyokütlenin yüzeyinde bulunan bazı fonksiyonel grupların neden olabileceğini belirtmişlerdir (Knapp et al., 1995).

Fu ve Viraraghavan (1999), canlı fungal biyokütlenin (*Aspergillus niger*) için otoklavlama ve 0,1 H, 0,1 M HCl, 0,1 M H₂SO₄, 0,1 M CaCl₂, 0,1 M NaHCO₃, 0,1 M Na₂CO₃, 0,1 M NaCl ile ön muamele işlemleri yapmışlardır. Bu araştırmacılar ön muamele işleminin etkinliğinin Basic Blue 9 ve Acid Blue 29 için farklı olduğunu görmüşlerdir. Basic Blue 9'un kullanıldığı çalışmada otoklavlama işlemi 1 g canlı fungal biyokütlenin biyosorpsiyon kapasitesini 1,17 mg'dan 18,54 mg'a çıkarmıştır. Acid Blue 29'un kullanıldığı çalışmada ise 1 g canlı biyomasın biyosorpsiyon kapasitesi 6,63 mg iken 0,1M H₂SO₄ ile ön muamele işlemine tabi tutulduktan sonra 13,83 mg/g'a yükselmiştir. Bu araştırmacılar, otoklavlama işleminin fungal yapıyı bozmuş olabileceğini ve böylece katyonik bir boya olan Basic Blue 9' un bağlanabileceği potansiyel bölgeleri açığa çıkarmış olabileceğini ileri sürmektedirler. H₂SO₄ ile ön muamelede ise negatif yüklü olan fungal biyokütlenin yüzeyinin pozitif yüklü hale dönüşmüş olabileceği ve bunun fungal biyokütle ile anyonik bir boyarmadde olan Acid Blue 29 arasındaki etkileşimi artıracığını ileri sürmüşlerdir (Fu ve Viraraghavan, 1999).

Fu ve Viraraghavan (2000), boyarmadde solusyonunun başlangıç pH'sının, hem boyarmadde moleküllerinin hem de fungal biyokütlenin kimyasını etkilediğini belirtmişlerdir. Boyarmadde solusyonu için optimum başlangıç pH'sının Basic Blue 9 için 6.0 ve Acid Blue 29 için 4,0 olduğunu bulmuşlardır. Basic Blue 9' un pH 2' de iyonlaşmasıyla oluşan protonların çok yüksek konsantrasyonda olmasından dolayı biyosorpsiyonun olmadığını görmüşlerdir.

Amaral ve arkadaşları, tarafından yapılan çalışmalarda *Trametes versicolor*'ın 3 adet sentetik tekstil boyarmaddesinin (R.Orange 4, R.Red 23 ve R.Black 5) eşit miktarda karışımıyla oluşturulan sentetik atık su ve gerçek tekstil atık suyundaki renk giderimi araştırılmıştır. Glukoz varlığında ve yokluğunda sürdürülen bu çalışmalarda farklı boyarmadde konsantrasyonları (0, 50, 100 ve 300 mg/l) test edilmiştir. 10 günlük süre sonunda glukozun varlığında ve pH 4,5 iken 50-100 mg/l boyarmadde konsantrasyonlarında rengin % 97'si; 300 mg/l boyarmadde konsantrasyonunda % 87'si giderilmiştir. 42 kez sulandırılmış gerçek tekstil atık suyunda ise 50 mg/l boyarmadde konsantrasyonunda renk giderimi % 92 olarak saptanmıştır (Amaral et al. 2004).

Yeşilada ve arkadaşları, tarafından yürütülen bir çalışmada başlangıç pH'sı, boyarmadde konsantrasyonları, pellet miktarı, sıcaklık ve çalkalama gibi çeşitli koşulların *Funalia trogii*'nin renk giderimi aktivitesi üzerine etkisi araştırılmıştır.

Başlangıç pH'sı hariç bütün durumların *F.trogii*'nin renk giderim aktivitesi üzerine önemli olduğu saptanmıştır. *F.trogii* peletlerinin renk giderim aktivitesinin uzunluğu tekrarlı-kesikli çalışmalarda ayrıca araştırılmıştır. 13-132 mg/l gibi düşük boyarmadde konsantrasyonlarında pelletlerin renk giderim verimi 5 gün için yüksek ve kararlı kalmıştır. Boyarmadde konsantrasyonunun 264 mg/l olduğu durumlarda tekrarlı-kesikli çalışmalarında ilk 3. gününde yaklaşık % 96 oranında yüksek renk giderim verimi elde edilmiştir. Fakat renk giderim verimi çalışmanın 5. gününün sonunda düşmüştür. Pelet miktarının değiştirilmesi renk giderim yüzdesini arttırdığı gözlenmiştir. *F.trogii*'nin renk giderim aktivitesini uzatmak ve verimini arttırmak için test ortamına MnSO₄, NH₄Cl, glukoz ve peynir altı suyu ilave edilmiştir (Yeşilada et al. 2003).

P.chryosporium'un Orange II, Tropaeolin O, Congo Red, Azure B boyarmaddelerini biyolojik olarak yıktığı gösterilmiştir. Bu çalışmalarda renk giderimi oranının boyarmadde kompleksliği, azot varlığı ve kültürdeki ligninolitik aktiviteye bağlı olarak değiştiği belirtilmiştir. Düşük azot konsantrasyonunda rengin % 90'ı yüksek azot konsantrasyonunda ise rengin % 63-93'ü giderilmiştir. Genellikle azot sınırlamasının sağlanması, lignolitik aktiviteyi artırarak lignin peroksidaz ve Mn bağımlı peroksidaz aktivitesini arttırmakta ve böylece renk gideriminin arttığı gözlenmiştir (Cripps et al., 1990).

Diğer bir çalışmada *T.versicolor*'ın Amaranth, Tropaeolin, R.blue 15, Congo Red, R.Black 5, Cibacran Brilliant Red 36-P, Cibacron Brilliant Yellow 3B-A ve Remazol Brilliant Blue R boyarmaddeleri üzerindeki renk giderimi etkisi araştırılmıştır. Bu çalışma 2 g/L glukoz ve 30-55mg/l boyarmadde içeren sentetik besiyerinde gerçekleştirilmiştir. Spektrofotometrik analizler sonucunda Amaranth, Tropaeolin O, Congo Red, R.blue 15 ve R.black 5'in sırasıyla 3,5; 24,8; 22; 20 ve 48 saat sonra tamamen renklerinin giderildiği saptanmıştır. Fakat Cibacron Brilliant Red 36-P, Cibacron Brilliant Yellow 3B-A ve Remazol Brilliant Blue R boyarmaddelerinin renklerinin kısmen giderildiği belirtilmiştir (Ramsay ve Nguyen, 2002).

Renganathan ve arkadaşları, tarafından Acid Orange 7, Acid Red 18 ve Reaktive Black 5'in *Schizophyllum commune*'nin gelişimi üzerindeki etkisi ve bu boyarmaddelerin giderimi çalışılmıştır. Bu çalışmada farklı başlangıç pH değerlerinin (1-6) ve boyarmadde konsantrasyonlarının (10-100 mg/l) renk giderimi ve fungusların gelişimi üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Fungusların gelişimi ve bu üç azo

boyarmaddenin renginin giderimi için gerekli pH değerinin 2 olduğu saptanmıştır. Boyarmadde konsantrasyonunun artması fungusun gelişimini inhibe ettiği belirlenmiştir. En düşük boyarmadde konsantrasyonlarında maksimum renk giderimi gözlenmiştir. Diğer 2 boyarmadde ile karşılaştırıldığında Reaktive Black 5'in giderim yüzdesinin çok yüksek olduğu ortaya çıkmıştır (Renganathan et al. 2006).

Beyaz çürükçül mantarla desteklenmiş döner disk sistemi kullanarak Nilsson ve arkadaşları (2006), tekstil boyarmaddelerinin renginin giderimini çalışmışlardır. Çalışmanın ilk kısmı Reaktive Blue 4 ve Reaktive Red 2 ile hazırlanmış sentetik atık su ile yürütülürken, son kısmı ise Tanzania'daki bir tekstil endüstrisinden alınan gerçek tekstil atık suyu ile gerçekleştirilmiştir. *Trametes versicolor*'ın karbon kaynağı olarak glukoz kullanıldığında Reaktive Blue 4 ve Reaktive Red 2 boyarmaddelerinin renklerini giderdiği gözlenmiştir. Ayrıca mantarın kayın ağacı odunlarından oluşan diskler üzerinde geliştirildiğinde Reaktive Blue 4'ün rengini %70 oranında giderdiği saptanmıştır. Glukoz eklenmeden de gerçekleştirilen bu çalışmada; 200 mg/l boya konsantrasyonunda ve 3 günlük hidrolik bekleme süresi sonunda boyarmadde giderimi gözlenmiştir.

Gerçek tekstil atık suyunun boyarmadde giderimi organik (bitki kaynaklı) süngerler üzerinde geliştirilen *Pleurotus flabellatus* fungusu kullanılarak test edilmiştir. 25 saat'lik hidrolik bekleme süresi sonunda sistemin çıkış suyu 584 nm dalga boyunda spektrofotometrede ölçülmüştür. Sistemin giriş suyundaki boyarmadde oranı 0,3 iken çıkış suyundaki bu oranın 0,1 olması boyarmaddenin renginin giderildiğini göstermiştir. İşlenmesi güç boyarmaddelerin renginin giderimi ölü ağaç kabuklarından izole edilen *Ganoderma sp.* WR-1 izolat'ı kullanarak çalışılmıştır. Revenkar ve Lele (2007), adlı araştırmacıların gerçekleştirdiği bu çalışmada, fermantasyon besiyeri faktörlerinin zamana bağlı kombinasyonu kullanılarak optimize edilmiştir. % 2 nişasta ve % 0,125 maya özütü içeren optimize besiyerinde 8 saatlik süre sonunda 100 ppm Amaranth boyarmaddesinin renginin % 96'sı giderilmiştir. *Ganoderma* WR-1 izolatı kullanılarak elde edilen renk giderim oranı *Trametes versicolor* ve *Phanerochaete chrysosporium* ile yapılan çalışmalarla kıyaslandığında çok yüksek olduğu fark edilmiştir. *Ganoderma sp.* WR-1 izolat'ı tekstil endüstrisi atık suları ile muamele edildiğinde 12 gün içerisinde rengin tamamını giderdiği gözlenmiştir.

Swamy (1998), tarafından Amaranth, Remazol Black B, Remazol Orange, Remazol Brilliant Blue, Reactive Blue ve Trapaedin O boyarmaddelerinin agar plaklarında renk giderimi test edilmiştir. *Bjerkandera sp.* BOS55, *Phanerochaete chrysosporium* ve *Trametes versicolor* beyaz çürükçül fungusların kullanıldığı bu çalışmada 9 günlük zaman diliminde rengin büyük bir kısmı giderilmiştir. Bu üç beyaz çürükçül mantarın statik ve sulu kültürlerde besiyerinin yüzeyi boyunca somut bir şekilde gelişen misel yapısının boyarmaddelerin rengini gidermediği gözlenmiştir. Çalkalamalı kültürde *Bjerkandera sp.* BOS55 peletleri yalnızca Amaranth, Remazol Black B ve Remazol Orange boyarmaddelerin rengini giderirken *P. chrysosporium* ve *T.versicolor* peletleri pek çok boyanın rengini gidermiştir. *Bjerkandera sp.* BOS55 ve *Phanerochaete chrysosporium*'un batch kültürlerine tekrarlı boyarmadde eklemeleri yapılmış ve renk giderim veriminin düştüğü gözlenmiştir. Buna karşın *Trametes versicolor*'ın farklı boyarmaddelerin ve boyarmadde karışımlarının tekrarlı eklendiği kültürlerde pelletlerin boyarmaddeyinin rengini çok hızlı bir şekilde giderdiği saptanmıştır.

Boyar madde Drimaren Blue K2RL'nin beyaz çürükçül fungus *Funalia trogii* ATCC 200800 tarafından renk giderimi incelenmiştir. Araştırmada *F.trogii* bitkisel kökenli bir materyal olan *Luffa cylindrica*'ya tutuklanmış ve %80'nin üzerinde renk giderimi sağlandığında ortamlara yeniden boyarmadde eklenmiştir. Çalışma 150 devir/dk, 30°C, pH 5,0'da gerçekleştirilmiştir. Karbon ve azot kaynağı eklenmeyen *Luffa cylindrica* içeren ortamlarda fungusun renk giderimindeki etkinliği araştırılmış, bu amaçla ortamlara 5 farklı konsantrasyonda boyarmadde eklenmiştir. Çalışma sonucunda kontrol grubunda ve boyarmadde içeren ortamlarda lakkaz ve peroksidaz enzim aktivitesi saptanmıştır. Ortamda şeker ve azot eklenmemiş olmasına karşın renk gideriminin gerçekleştiği saptanmıştır. Yapılan mikroskopik ve makroskopik incelemelerde boyar maddenin fungus yüzeyine adsorbe olmadığı ancak lif üzerine adsorbe olduğu (7-11 mg/l) tespit edilmiştir. Tutuklanmış fungusun maksimum renk giderim kapasitesinin bulunabilmesi için ortamlara farklı konsantrasyonlarda (25-50-100-150-200 mg/l) boyarmadde eklenmiştir. Çalışma sonucunda *Luffa cylindrica*'nın fungusların tutuklanmasında kullanılabilecek bir materyal olduğu, *F.trogii* kültürleri tarafında Drimaren Blue K2RL'nin renginin giderilebildiği, karbon ve azot kaynağı

eklenmeyen ortamlarda renk gideriminin etkili şekilde gerçekleştiği bulunmuştur (Mazmancı ve ark., 2006).

Bir Zygomycete olan; *Rhizopus oryzae*'nin tekstil atık sularındaki boyar maddelerin rengini giderdikleri ve kimyasal beyazlaştırıcılar gibi toksik bileşikleri parçaladıklarını saptanmıştır. Bu fungusların optimal sıcaklığı (25-45°C) ve pH (3-5) ayarlanmış 1g/L glukoz içeren besiyerinde 24 saat içerisinde rengin % 92-95'i, KOİ'nin % 50'si, adsorblanabilir organik halojenlerin % 72'si ve konsantre edilebilir halojenlerin % 37'sini giderdiği gözlenmiştir (Nagarathnamma ve Bajpai, 1998).

Phanerochaete chrysosporium'un kullanıldığı renk giderim çalışmalarının çoğu steril koşullarda gerçekleştirilmiştir. Fakat Gao ve arkadaşları (2006), steril olmayan koşullarda *Phanerochaete chrysosporium*'un sıvı besiyerinde askıda kalmış, naylon ağ ve poliüretan köpükleri üzerine tutuklanmış misel pelletlerini kullanarak çalkalamalı sıvı kültürlerde Reaktif Brilliant Red K2BP boyarmaddesinin renginin sırasıyla %0, %52 ve %95 değerlerinde giderildiğini göstermişlerdir. Askıda kalmış inkübasyon sisteminin ve naylon ağı sistemin mayalarla kontamine olması renk giderimini azaltmıştır. Poliüretan köpüğünün 3 boyutlu boşluklu yapısı misellerin besin ve O₂ ihtiyacını etkili bir şekilde almasını sağlayarak *Phanerochaete chrysosporium*'un besiyerinde gelişmesini hızlandırdığı gözlenmiştir. Sonuçta poliüretan köpükleriyle çalışılan kültürlerde diğer mikroorganizmaların kolonizasyonu engellenmiştir.

Shin ve arkadaşları (2002), hint keneviri üzerine sabitleştirdikleri *Trametes versicolor* ATCC 20869 suşunun renk giderim aktivitesini araştırmışlardır. 4 haftalık inkübasyon süresi sonunda, sabitleştirilmiş fungusun Amaranth boyarmaddesinin (50 mg/l) rengini glukoz eklemesi yapılmaksızın giderdiği belirlenmiştir.

Minussi ve arkadaşları (2001), 4 adet çürükçül mantarın (*Trametes versicolor*, *Trametes villosa*, *Phanerochaete chrysosporium* ve *Lentinus edodes*) katı besiyerinde hazırlanan kültürlerini tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan reaktif boyarmaddelerin (Reaktif Blue 19, Reaktif Red 195, Reaktif Yellow 145 ve Reaktif Black 5) renk gideriminde kullanmışlardır. Yapılan çalışmalar sonucunda tüm boyarmaddelerin renginin giderildiği gözlenirken en hızlı renk giderimi *Lentinus edodes* plaklarında belirlenmiştir. Bu plaklarda 7 gün içinde tüm boyarmaddelerin renkleri tamamen giderilmiştir.

Jones ve arkadaşları (2003), *Mycobacterium avium*, *Mycobacterium intracellulare*, *Mycobacterium scrofulaceum*, *Mycobacterium marinum*, *Mycobacterium chelonae*'nin malaşint yeşili ve kristal viyole boyarmaddelerinin yüksek konsantrasyonlarına karşı toleranslı olduklarını belirlemişlerdir. Bu türlerin suşlarının hücreleri her iki boyarmaddenin rengini giderebilmektedir. Bu renk giderimi antimikrobiyal bir aktivite olmamakla birlikte mycobakterlerin dirençliliklerinden kaynaklandığı bulunmuştur.

Çetin ve Dönmez (2005), tarafından yapılan çalışmada, tekstil boya atık sularından izole edilerek melasda büyütülmüş karışık kültürlerle kesikli bir anaerobik sistemde tekstil atık sularından yüksek renk giderimi için optimum şartları belirlemişlerdir. Renk giderimi için optimum pH değeri bütün boya numuneleri için 8 olarak tespit edilmiştir. 24 saatlik inkübasyon süresi ile yapılan uygulamada, karışık kültürlerin en yüksek renk giderme oranı Reaktive Red RB için % 94,9, Reaktive Black B için % 91, Remazol Blue için % 63,6 olarak bulunmuştur. 12 saat inkübasyon süresi ve 35°C'de Reaktive Red RB için renk giderimi % 82-98 civarında elde edilmiştir. Çalışma ile anaerobik şartlar altında karışık kültürlerin atık sulardan reaktif boyarmaddelerin gideriminde etkili olarak kullanılabileceği ortaya konmuştur.

Remazol Blue ve Remazol Black 5 reaktif boyalarının renklerinin giderimi *Candida tropicalis* kullanılarak araştırılmıştır. Aksu ve Dönmez (2005), araştırmacılar tarafından sıvı besiyerinde sürdürülen bu çalışmada karbon kaynağı olarak melas kullanılmıştır. Sabit bir melas konsantrasyonunda, boyarmadde konsantrasyonu 1000 mgL⁻¹'a kadar arttırıldığında mayanın her iki boyarmaddenin de rengini giderebilmesine rağmen 300-1000 mgL⁻¹ arasında test edilen tüm boyarmadde konsantrasyonlarının mayanın gelişimini inhibe ettikleri sonucuna varılmıştır. Her iki boyarmadde için; sabit bir boyarmadde konsantrasyonunda melas konsantrasyonu 15 gL⁻¹'a arttırıldığında renk giderimi veriminin arttığı gözlenmiştir. 10 gL⁻¹ melas ve 1000 mgL⁻¹ boyarmadde konsantrasyonu içeren besiyerinde her iki boyarmaddenin yüksek oranda renklerinin giderildiği saptanmıştır.

2.5. Tekstil Atık Sularının Karakteristiği

Tekstil endüstrisi tarafından oluşturulan atık suların ana kaynağı, doğal liflerin yıkanması, ağartılması ve boyanması basamaklarıdır. Kullanılan liflerin, boyar maddelerin işletim sırasında kullanılan kimyasalların ve son ürünlerin çok çeşitli olmasından dolayı meydana gelen atık sular kimyasal kompleksliğe ve farklılığa sahiptir. Bu nedenle, bu tür atık sular alışılabilen atık su arıtım tesisleri ile yeterli derecede arıtılamamaktadır (Pagga ve Brown, 1986; Donlon ve arkadaşları, 1997; Rajagura ve arkadaşları, 2000). Boya kazanlarından kaynaklanan atık suyun karakteristiği, boyar maddenin çeşitine, fabrikada uygulanan süreçlere, boyamada kullanılan teknoloji çeşitine ve yardımcı bağlayıcı maddelerin konsantrasyonuna bağlı olarak her zaman değişiklik gösterir (Talarposhti et al., 2000).

Tekstil atık suları yüksek konsantrasyonda boyar madde, biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOI), kimyasal oksijen ihtiyacı (KOI) ve askıda katı madde (AKM) içerir (Kestioğlu ve Yalılı, 2006). Aynı zamanda bu sular yüksek alkalinite ve sıcaklığa sahiptir (Nemerow, 1978).

Tekstil atık sularında boyar maddeler dışındaki önemli kirleticiler; biyolojik olarak zor ayrışan organik maddeler ve inhibitör bileşikler, adsorplanabilir klorlu bileşikler, pH ve tuzlardır (şen ve Demirer, 2003).

Tekstil endüstrisinde kullanılan tek kimyasal madde boyar maddeler değildir. Boyar maddelerin dışında: poliakrilatlar, fosfonatlar, deflokulasyon ajanları (lignin gibi), boyar maddeyi liflere fikse eden ajanlar da bulunabilmektedir (Vandevivere et al., 1998).

2.6. Boyarmadde İçeren Atık Suların Çevre Üzerine Etkileri

Tekstil endüstrisinde kullanılan boyar madde kaynaklı renk atık sularda tanımlanmış ilk kirleticidir ve nehirlere veya karaya deşarj edilmeden önce atık sudan uzaklaştırılmalıdır. Boyar madde içeren atık sular doğal bir su ortamına karıştıkları zaman ışığın yansımaya neden oldukları için ışığın suya girişini engelleyerek sudaki ekolojik dengeyi bozarlar. Böylece fotosentez solunum dengesi bozulmaktadır. Sonuçta da çözünmüş oksijen seviyesi azalmakta ve aerobik organizmaları olumsuz yönde

etkilemektedir. Bunun sonucu anaerobik sürecin başlamasıdır. Boyar maddeler, görünüm, ışık geçirgenliği ve gaz çözünürlüğünü etkilediklerinden dolayı alıcı ortama verilmeden önce mutlaka rengin giderilmesi gereklidir (Banat et al., 1996). Boyar maddeler ve tekstil fabrikası atık sularının bir kısmının toksik etkileri de belirtilmiştir (Ramchandani et al., 1994; Hu and Wu, 2001).

Tekstil atık sularındaki en önemli kirleticilerden biri olan sıcaklık ise akuatik canlıların büyüme hızını yükselterek organik maddelerin dekompozisyonunu hızlandırır. Böylece oksijen tüketim hızı artar (Kök., 1998). Aynı zamanda boyar maddenin liflere fikse etmesine aracılık eden ajanların oluşturduğu kirleticiler ise toksisite değerlerinden dolayı toplu balık ölümleri gibi doğal ortamlarında yaşamakta olan canlılara etki ederler. Ortamın florasının ve faunasının değişimine yol açmaktadırlar (Banat et al., 1996).

Memeli hayvanlarda azo boyalarının indirgenmesi bağırsaktaki bazı bakteriler ve karaciğerdeki hepatik enzimler tarafından gerçekleştirilmektedir. İndirgenme sonucu ortaya çıkan aromatik yapıdaki moleküller canlıya toksik etkide bulunmaktadır (Rafii et al., 1995).

BÖLÜM 3

MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Mikroorganizmaların Kültürasyonu ve Besiyerinin Hazırlanması

3.1.1. Çalışmada kullanılan mikroorganizmalar

Çalışmada biyosorbent olarak *S. cerevisiae* kullanılmıştır. Bu mikroorganizma Eskişehir Şeker Fabrikası alkol üretimi bölümünden temin edilmiş ve Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Biyoteknoloji Laboratuvarı kültür koleksiyonunda muhafaza edilmektedir. Mikroorganizmanın stok kültürlerinin devamlılığını sağlamak için malt-özütü-agar (Merck) besiyeri kullanılmıştır. Kültürler istenildiğinde kullanılmak üzere +4°C' de muhafaza edilmektedir.

3.1.2. Mikroorganizmaların üretimi

Çalışmada kullanılan *S. cerevisiae* hücreleri hazır preperasyon halinde temin edilen Malt Broth (Merck) besiyerinde 30°C'de 150 devir/dk çalkama hızında 100 ml besiyeri içeren 250 ml'lik erlenlerde geliştirilerek aşı kültürleri üretilmiştir. Aşı kültüründen 100 ml alınarak 2 lt'lik erlenlerde hazırlanmış ve 121 °C'de 15 dakika steril edilmiş 900 ml malt broth içeren erlenlere aktarılmıştır. Erlenler 30°C sıcaklıkta, 150 devir/dk çalkalama hızında 48 saat süre ile inkübasyona bırakılmıştır.

3.1.3. Mikroorganizmaların Kurutulması ve Kullanıma Hazır Duruma Getirilmesi

Üretimi gerçekleştirilen *S. cerevisiae* hücreleri 7000 devir/dk'de 10 dk santrifüj edilerek süpernatandan ayrılmıştır. Biyokütleler petri kaplarına alınarak 60°C sıcaklığındaki etüvlere 24 saat süre ile kurumaya bırakılmıştır. Kuruyan biyokütleler kazıma işleminden sonra porselen havanda dövülerek ve tanecik boyutlarının eşit olması için eleklerden geçirilmiştir.

3.2. Renk Giderimi ve Tarama Çalışmaları

Renk giderimi çalışmalarında Sarar Tekstil Fabrikasından (Eskişehir) alınan boyarmaddeler kullanılmıştır. Kullanılan boyarmaddelerin öncelikle en yüksek absorbans değerlerini verdiği dalga boyunu belirlemek amacıyla dalga boyu taraması Shimadzu 2450 UV-Visible spektrofotometre cihazı ile yapılmıştır. Yapılan spektrum tarama çalışması sonunda elde edilen en yüksek absorbans değerlerini veren dalga boyları bütün çalışma boyunca sabit tutulmuş ve bu dalga boyları ile devam edilmiştir.

Çizelge 3.2. Çalışmada kullanılan boyarmaddelerin en yüksek absorbans verdiği dalga boyları

Boyarmadde	En yüksek absorbans değeri elde edilen dalgaboyları (nm)
Orange 13	488,5
Violet 1	544
Black 8	330,5
Yellow 85	285,5
Blue 49	284,5
Blue 72	627
Orange 12	415,5
Blue 13	568
Red 3:1	532,5

Öncelikle *S. cerevisiae* kuru biyokütlesinin Sarar Tekstil Fabrikası'ndan temin edilen Orange 13, Violet 1, Black 8, Yellow 85, Blue 49, Blue 72, Orange 12, Blue 13 ve Red 3:1 boyarmaddelerinin renk giderimleri üzerine etkinliği araştırılmıştır. Bu amaçla yukarıda belirtilen 9 adet boyarmadde için bir tarama çalışması yapılmıştır. Tarama çalışmasında, her bir boyarmadde için ayrı ayrı ve en az 3 tekrarlı olacak biçimde 75 mg/l başlangıç boyarmadde konsantrasyonu içeren ve 1M HCl çözeltisi

kullanılarak pH değeri 3'e ayarlanmış çözeltilerden 25 ml alınarak 50 ml'lik beherlere konulmuştur. Beherlere 0,025 g kuru biyokütlelerden ilave edilerek 200 devir/dk çalkalama hızındaki çoklu manyetik karıştırıcıda 20 °C'de 60 dk süre ile karıştırılmıştır. Eş zamanlı olarak kuru biyokütle ilave edilmemiş boyarmadde çözeltileri de kontrol grubu olarak aynı koşullarda karıştırılmıştır. Süre sonunda absorbands değerleri spektrofotometrede her bir boyarmadde için belirlenen dalga boylarında okunarak renk giderim düzeyleri belirlenmiştir.

3.3. Boyarmaddelerin Renk Giderimi İçin Uygun Koşulların Belirlenmesi

Tarama çalışması sonucunda *S. cerevisiae* kuru biyokütlesi ile denenen diğer boyarmaddelere kıyasla daha fazla renk giderimi görülen Red 3:1, Orange 13 ve Violet 1 boyarmaddeleri seçilmiştir. Bu nedenle çalışmaya bu 3 boyarmadde ile devam edilmiştir.

3.3.1. Başlangıç pH değerinin renk giderimine etkisi

Tarama çalışmasında seçilen 3 boyarmadde için, *S. cerevisiae* biyokütlesi ile yapılan boyarmadde renk giderimi çalışmasında uygun pH değerlerinin belirlenmesi için pH 1-7 değerleri aralığında çalışılmıştır. Ortam pH'sını ayarlamak için derişik 1M HCl ve 1M NaOH kullanılmıştır.

Boyarmadde çözeltileri (25 ml hacimde 75 mg/l) 0,025 g biyokütle ilavesi sonrasında 20 °C'de, 60 dk süreyle 200 devir/dk hızında çoklu manyetik karıştırıcıda çalkalanmıştır. Ayrıca aynı koşullara kontrol grubu olarak biyokütle ilavesi yapılmayan boyarmadde çözeltileri de konulmuştur. Çalkalanma süresi sonunda kuru biyokütlelerin çöktürülmesi için çözeltiler 7000 devir/dk'de 10 dakika santrifüj edilmiştir. Santrifüj işleminden sonra Red 3:1, Orange 13 ve Violet 1 boyarmaddelerinin sırasıyla 532,5 nm, 488,5 nm ve 544 nm dalgaboylarındaki absorbands değerleri okunmuştur. Çalışma sonunda ortam pH değeri okunarak pH değışip değışmediği ölçülmüştür.

3.3.2. Başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun renk giderimine etkisi

Başlangıç boya konsantrasyonunun renk giderimine etkisini belirlemek amacı ile 3.3.1 de bahsedilen pH optimizasyonu çalışması sonucuna göre çalışmada kullanılan bütün boyarmaddeler için belirlenen pH 2 değerinde çalışılmıştır. Başlangıç boyarmadde miktarının renk giderimine etkisini belirleyebilmek için 10-150 mg/l başlangıç boyarmadde konsantrasyonu aralıklarında hazırlanan 25 ml hacimde 50ml'lik beherlere konulan boyarmadde çözeltilerine 0,025 g biyokütle ilave edilmiştir. Beherler 20 °C'de, 60 dk süreyle 200 devir/dk çalkalama hızında çoklu manyetik karıştırıcıda çalkalanmıştır. Çalkalanma süresi sonunda kuru biyokütlelerin ayrılması için çözeltiler 7000 devir/dk'de 10 dakika santrifüj edilmiştir. Santrifüj işleminden sonra Red 3:1, Orange 13 ve Violet 1 boyarmaddelerinin sırasıyla 532,5 nm, 488,5 nm ve 544 nm dalgaboylarındaki absorbans değerleri okunmuştur. Başlangıç boya konsantrasyonunun renk giderimine etkisi bölüm 4.2.2, 4.3.2 ve 4.4.2' de aşağıdaki formüle göre verilmiştir:

$$Q = \left(\frac{C_0 - C}{m} \right) \cdot V$$

Q = birim kütle başına düşen boyarmadde miktarı, mg; C₀ = başlangıçtaki boyarmadde konsantrasyonu, mg/l; C = renk gideriminden sonraki boyarmadde konsantrasyonu, mg/l; m = kullanılan kuru biyokütle miktarı, g; V = hacim, l.

3.3.3. Çalkalama hızının renk giderimine etkisi

S. cerevisiae biyokütlesi ile yapılan boyarmadde renk giderimi için en uygun koşulların belirlenmesi amacıyla daha önce belirlenen pH ve başlangıç boya konsantrasyonları sabit tutularak çalkalama hızının renk giderimine etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla, her 3 boyarmadde için pH 2 değerine ayarlanmış, Red 3:1 ve Orange 13 için 25 mg/l, ve Violet 1 için belirlenen 75 mg/l başlangıç boyarmadde konsantrasyonları sabit tutularak 25 ml hacimde 60 dakika, süre ile 20 °C'de 0, 100, 150, 200, 300 ve 500 devir/dk çalkalama hızlarında çoklu manyetik karıştırıcıda inkübasyona bırakılmıştır. Aynı koşullarda biyokütle ilavesi yapılmayan boyarmadde

çözeltileri de kontrol grubu olarak çalışılmıştır. İnkübasyon süresi sonunda biyokütle ilavesi yapılmış çözeltiler 7000 devir/dk hızında 10 dk santrifüj edilmiş ve süpernatantların Red 3:1, Orange 13 ve Violet 1 boyarmaddelerinin sırasıyla 532,5 nm, 488,5 nm ve 544 nm dalgaboylarındaki absorbans değerleri okunmuştur.

3.3.4. Sürenin renk giderimine etkisi

İnkübasyon süresinin etkisinin belirlenmesi amacıyla 5.-15.-30.-60.-120. dakikalar ve 12. ile 24. saatler denenmiştir. Bu çalışma pH, boyarmadde konsantrasyonu ve çalkalama hızı daha önce belirlenen değerlerde sabit tutularak ve 0,025 g biyokütle ilavesi yapılarak sürdürülmüştür. İnkübasyon sürelerinin bitiminde biyokütle içeren boyarmadde çözeltileri 7000 devir/dk hızında 10 dakika santrifüj edilmiş, süpernatantların daha önce her bir boya için ayrı ayrı belirlenmiş dalga boylarında absorbans değerleri okunmuştur. Aynı koşullarda biyokütle ilavesi yapılmayan boyarmadde çözeltileri de kontrol grubu olarak çalışılmıştır.

3.3.5. Sıcaklık değerinin renk giderimine etkisi

S. cerevisiae biyokütlesi ile yapılan boyarmadde renk giderimi çalışmalarında ortam sıcaklık değerinin etkisini belirleyebilmek için 20, 25, 30, 35 ve 40 °C'de çalışılmıştır. Daha önce belirlenen parametreler sabit tutularak Ortam sıcaklık değerleri değiştirilmiş ve 25 ml hacimde 120 dakika süre ile çoklu manyetik karıştırıcıda çalkalanmıştır. Aynı koşullarda biyokütle ilavesi yapılmayan boyarmadde çözeltileri de kontrol grubu olarak çalışılmıştır. İnkübasyon süresi sonunda biyokütle ilavesi yapılmış çözeltiler 7000 devir/dk hızında 10 dk santrifüj edilmiş ve süpernatantların Red 3:1, Orange 13 ve Violet 1 boyarmaddelerinin sırasıyla 532,5 nm, 488,5 nm ve 544 nm dalgaboylarındaki absorbans değerleri okunmuştur.

3.3.6. Biyokütle miktarının renk giderimine etkisi

S. cerevisiae biyokütlesi ile yapılan boyarmadde renk giderimi çalışmasında ilave edilen biyokütle miktarının renk giderimine etkisinin incelenmesi için, daha önce

belirlenen koşullarda, 0,01, 0,025, 0,050, 0,1, 0,25 ve 0,50 g biyokütle ilaveleri yapılmıştır. İnkübasyon süresi sonunda biyokütle ilavesi yapılmış çözeltiler 7000 devir/dk hızında 10 dk santrifüj edilmiş ve süpernatantların Red 3:1, Orange 13 ve Violet 1 boyarmaddelerinin sırasıyla 532,5 nm, 488,5 nm ve 544 nm dalgaboylarındaki absorbans değerleri okunmuştur. Aynı koşullarda biyokütle ilavesi yapılmayan boyarmadde çözeltileri de kontrol grubu olarak çalışılmıştır.

3.4. Ön İşlem Uygulanmış *S. cerevisiae* Biyokütlesinin Elde Edilmesi

S. cerevisiae fungal biyokütlesi için seçilen Red 3:1, Orange 13 ve Violet 1 boyarmaddeleri için belirlenen optimum koşullardaki renk gideriminin artırılabilmesi için çeşitli fiziksel ve kimyasal ön işlemler yapılmıştır. Bu işlemlerin yapılmasında uygulanan yöntemler izleyen metinde verilmiştir.

3.4.1. Fiziksel ön işlem uygulaması

3.4.1.1. Otoklav uygulaması

S. cerevisiae biyokütleleri 121 °C’de 15 dk otoklavlanarak yüksek ısı ve basınca maruz bırakılmıştır. Otoklavlama işleminden sonra biyokütle tekrar 60°C sıcaklığındaki etüvlerde 24 saat bekletilerek kurutulmuştur. Kuru biyokütleler renk giderimi çalışmalarında kullanılana kadar +4 °C’de saklanmıştır.

3.4.2. Kimyasal ön işlem uygulamaları

3.4.2.1. %15’lik formaldehit çözeltisi ile ön işlem uygulaması

100 ml %15’lik formaldehit çözeltisi hazırlanmış ve içerisine 3.2.1’de bahsedilen koşullarda üretilen yaş *S. cerevisiae* pelletleri (6 g) ilave edilmiştir. Çeker ocakta 15 dakika süre ile formaldehit çözeltisi içerisinde kaynatıldıktan sonra biyokütleler sıvı fazdan ayrılmıştır.

3.4.2.2. %10'luk asetik asit çözeltisi ile ön işlem uygulaması

100 ml %10'luk asetik asit çözeltisi hazırlanmış ve içerisine 3.2.1'de bahsedilen koşullarda üretilen yaş *S. cerevisiae* pelletleri (6 g) ilave edilmiştir. Çeker ocakta 15 dakika süre ile asetik asit çözeltisi içerisinde kaynatıldıktan sonra biyokütleler sıvı fazdan ayrılmıştır.

3.4.2.3. %50'lik dimetil sülfoksit çözeltisi ile ön işlem uygulaması

100 ml %50'lik dimetil sülfoksit çözeltisi hazırlanmış ve içerisine 3.2.1'de bahsedilen koşullarda üretilen yaş *S. cerevisiae* pelletleri (6 g) ilave edilmiştir. Çeker ocakta 15 dakika süre ile dimetil sülfoksit çözeltisi içerisinde kaynatıldıktan sonra biyokütleler sıvı fazdan ayrılmıştır.

3.4.2.4. %10'luk hidrojenperoksit çözeltisi ile ön işlem uygulaması

100 ml %10'luk hidrojen peroksit çözeltisi hazırlanmış ve içerisine 3.2.1'de bahsedilen koşullarda üretilen yaş *S. cerevisiae* pelletleri (6 g) ilave edilmiştir. Çeker ocakta 15 dakika süre ile hidrojen peroksit çözeltisi içerisinde kaynatıldıktan sonra biyokütleler sıvı fazdan ayrılmıştır.

3.4.2.5. Karışık (Fosforik asit ve Dimetil sülfoksit) çözelti ile ön işlem uygulaması

100 ml %15'lik fosforik asit çözeltisi hazırlanmış ve içerisine 3.2.1'de bahsedilen koşullarda üretilen yaş *S. cerevisiae* pelletleri (6 g) ilave edilmiştir. %15'lik fosforik asit çözeltisi ve %50'lik dimetil sülfoksit çözeltisi ile elde edilen biyokütleler belirli oranlarda karıştırılarak karışık biyokütle elde edilmiştir. Çeker ocakta 15 dakika süre ile fosforik asit çözeltisi içerisinde kaynatıldıktan sonra biyokütleler sıvı fazdan ayrılmıştır.

3.4.3. Ön işlem uygulanan biyokütelerin kullanıma hazır duruma getirilmesi ve kurutulması

Fiziksel ve kimyasal modifikasyonu gerçekleştirilen biyokütelerin çözeltilerden ayrılması için 7000 devir/dk hızında 10 dk santrifüj edilerek çözeltiden ayrılmıştır. Distile su ile yıkanan biyoküteler pH değerleri açısından nötr hale getirilmiştir. Biyoküteler petri kaplarına alınarak 60 °C sıcaklığındaki etüvlere 24 saat süre ile konularak kurumaya bırakılmıştır. Kuruyan biyoküteler kazınarak porselen havana alınarak dövülmüş ve tanecik boyutlarının eşit ve minimal olması için 300 mikronluk eleklerden geçirilmiştir. Kuru biyoküteler renk giderimi çalışmalarında kullanılana kadar +4 °C'de saklanmıştır.

3.4.4. Ön işlem uygulanan biyokütelerin renk gideriminde kullanılması

Fiziksel ve kimyasal ön işleme uğratılmış *S. cerevisiae* biyokütelerinin optimizasyon çalışmalarında belirlenen koşullarda Red 3:1, Orange 13 ve Violet 1 için renk giderim yetenekleri araştırılmıştır. Çalışmanın sonunda biyokütle içeren boyarmadde çözeltileri 7000 devir/dk de 10 dakika santrifüj edilmiş, süpernatantların Red 3:1, Orange 13 ve Violet 1 boyarmaddelerinin sırasıyla 532,5 nm, 488,5 nm ve 544 nm dalgaboylarındaki absorpsiyon değerleri okunmuştur.

3.5. Sentetik Atık Su Uygulaması

Tekstil boyarmaddeleri içeren sentetik atık su örneği Çizelge 3.5.'de verilen içeriğe sahip olacak şekilde hazırlanmıştır. Hazırlanan sentetik atık suya optimum koşullarda bulunan boya konsantrasyonunu sağlayacak şekilde boyarmaddeler ilave edilmiştir.

Sentetik atık su kullanılarak Red 3:1 için 25 ppm , Orange 13 için 25 ppm ve Violet 1 için 75 ppm konsantrasyonlarda boya çözeltileri hazırlanmıştır. Ek olarak boyarmaddelerin hepsini içeren karışık sentetik atık su çözeltisi hazırlanmıştır. Karışık çözelti, 25 ppm Red 3:1 ve Orange 13, 75 ppm Violet 1 konsantrasyonları olacak şekilde hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler en uygun koşullarda, kuru *S. cerevisiae*

biyokütlesi kullanılarak inkübasyona bırakılmıştır. Sürenin sonunda spektrum taraması yapılarak % verimler bulunmuştur. Karışık çözelti için ilk olarak dalga boyu taraması yapılmış ve 501 nm dalgaboyunun en uygun absorbands değerini verdiği görülerek spektrum okumaları bu dalgaboyunda yapılmıştır.

Çizelge 3.5. Sentetik atık su bileşimi

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	6.00
CoCl ₂ .6H ₂ O	0.88
H ₃ B 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

3.6. FT-IR Spektrumu

Bu çalışmada biyosorbent olarak kullanılan *S. cerevisiae* fungal biyokütlesinin ve fiziksel ve kimyasal ön işleme tabi tutulmuş *S. cerevisiae* biyokütlelerinin yüzeyinde bulunan ve Red 3:1, Orange 13 ve Violet 1 boyarmaddeleri ile etkileşime girebilecek olası grupların belirlenmesi için fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) analizleri yapılmıştır. FTIR analizleri için kuru biyokütle ve ön işlem uygulanan kuru biyokütleler ile hazırlanan KBr diskleri kullanılmıştır.

3.7. Toksikite Çalışmaları

Çevresel açıdan boyarmaddelerin toksisitelerini değerlendirmek amacı ile hem renk giderimi öncesi hem de kuru *S. cerevisiae* biyokütlesi kullanılarak yapılan renk giderimi sonrası boyarmaddeler ile sistematik olarak çalışılmıştır. Toksikite ölçümleri *Vibrio fischeri*'nin gerçekleştirdiği ışımının ölçümüne dayanan Microtox test cihazı ile yapılmıştır.

BÖLÜM 4

BULGULAR

4.1. Renk Giderimi ve Tarama Çalışmaları

Renk giderimi çalışmalarında Sarar Tekstil Fabrikasından (Eskişehir) alınan boyarmaddeler kullanılmıştır. Bu tarama çalışması sonucunda çalışmaya Red 3:1, Orange 13 ve Violet 1 boyarmaddeleri ile devam edilmesine karar verilmiştir. Çizelge 4.1.'de boyarmaddeler ve bu boyarmaddelerle yapılan tarama çalışmasında okunan absorbans değerleri verilmiştir.

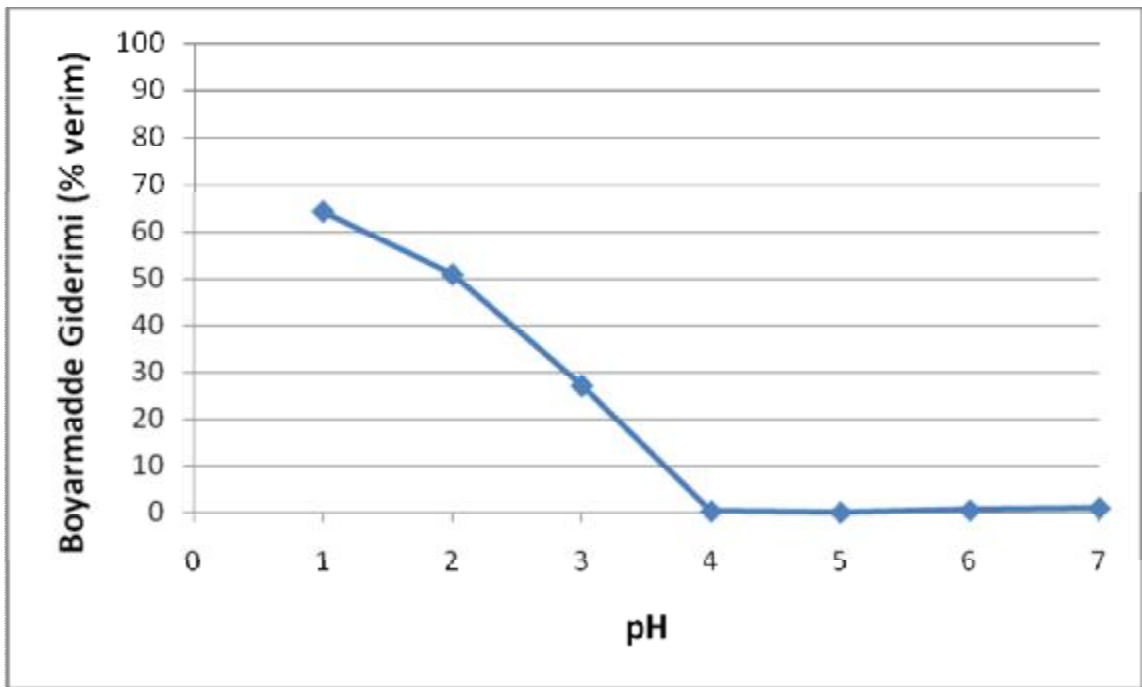
Çizelge 4.1. Boyarmaddeler ve yapılan tarama çalışmasında belirlenen dalga boyları

Boyarmaddeler	Dalga boyları (nm)	% Verim
Orange 13	488,5	58,31
Violet 1	544,0	84,34
Black 8	330,5	55,39
Yellow 85	285,5	13,92
Blue 49	284,5	20,51
Blue 72	627,0	95,02
Orange 12	415,5	49,14
Blue 13	568,0	78,38
Red 3:1	532,5	43,61

4.2. Red 3:1 Boyarmaddesinin Renk Giderimi İçin Uygun Koşulların Belirlenmesi

4.2.1. Başlangıç pH değerinin renk giderimine etkisi

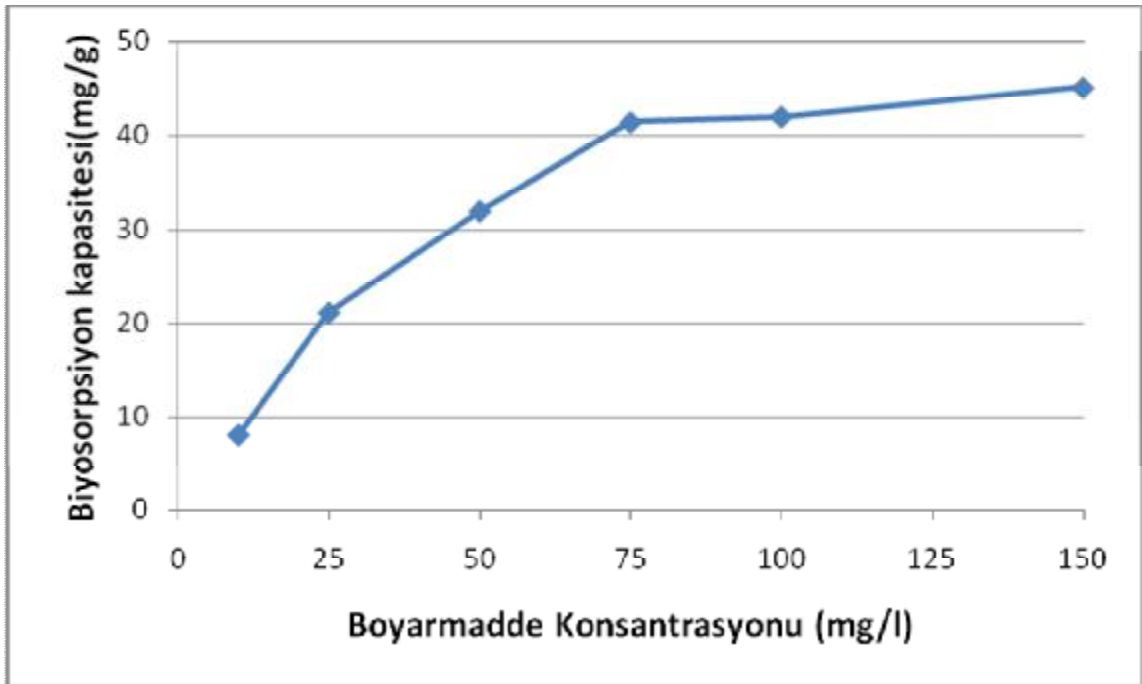
S. cerevisiae biyokütlesi ile yapılan boyarmadde renk giderimi çalışmasında uygun pH değerlerinin belirlenmesi için pH 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 değerleri denenmiş ve pH 2 seçilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.2.1.' de gösterilmiştir.



Şekil 4.2.1. Red 3:1 boyarmaddesi renk gideriminde ortam pH' sının etkisi. (Çalışma koşulları: Başlangıç Boya Konsantrasyonu 75 mg/l, İnkübasyon süresi 60 dk, Çalkama hızı 200 devir/dk, ortam sıcaklığı 20 °C, Biyokütle miktarı 0,025 g)

4.2.2. Başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun renk giderimine etkisi

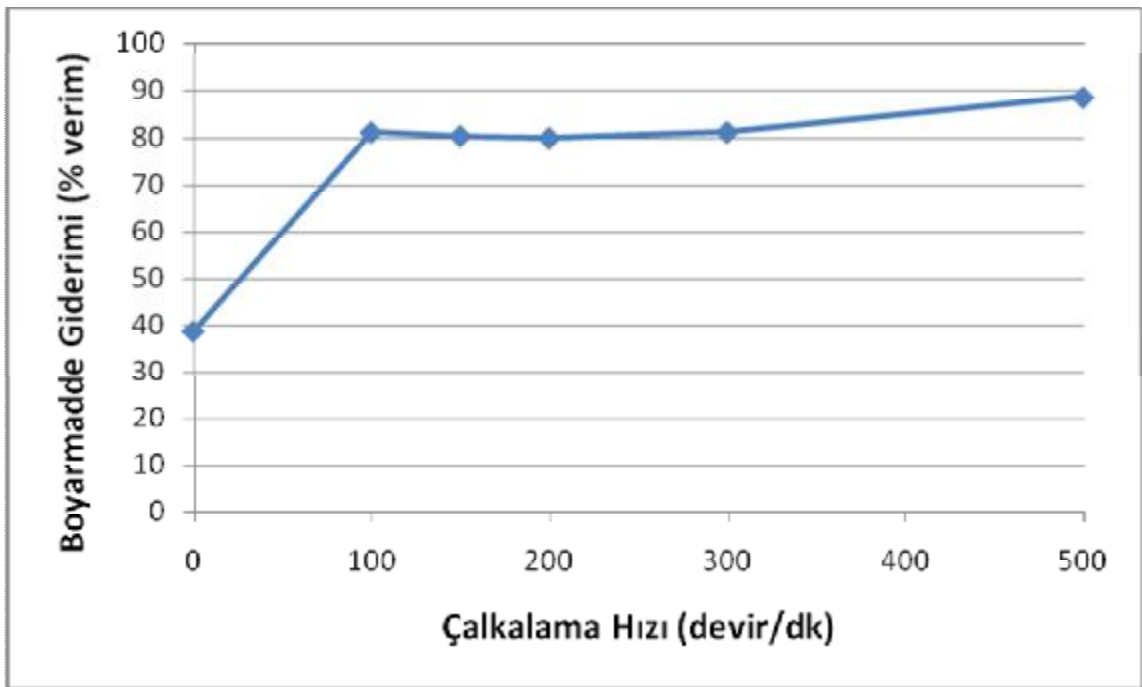
S. cerevisiae biyokütlesi ile yapılan boyarmadde renk giderimi çalışmasında başlangıç boya konsantrasyonu etkisinin belirlenmesi için yapılan çalışmada 10, 25, 50, 75, 100 ve 150 mg/l boyarmadde konsantrasyon değerleri denenmiş ve en uygun değer olarak 25 mg/l belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.2.2.' de gösterilmiştir.



Şekil 4.2.2. Red 3:1 boyarmaddesi renk gideriminde boyarmadde konsantrasyonunun etkisi. (alışma koşulları: Ortam pH'sı 2, İnkübasyon süresi 60 dk, çalkama hızı 200 devir/dk, ortam sıcaklığı 20 °C, Biyokütle miktarı 0,025 g)

4.2.3. alkalama hızının renk giderimine etkisi

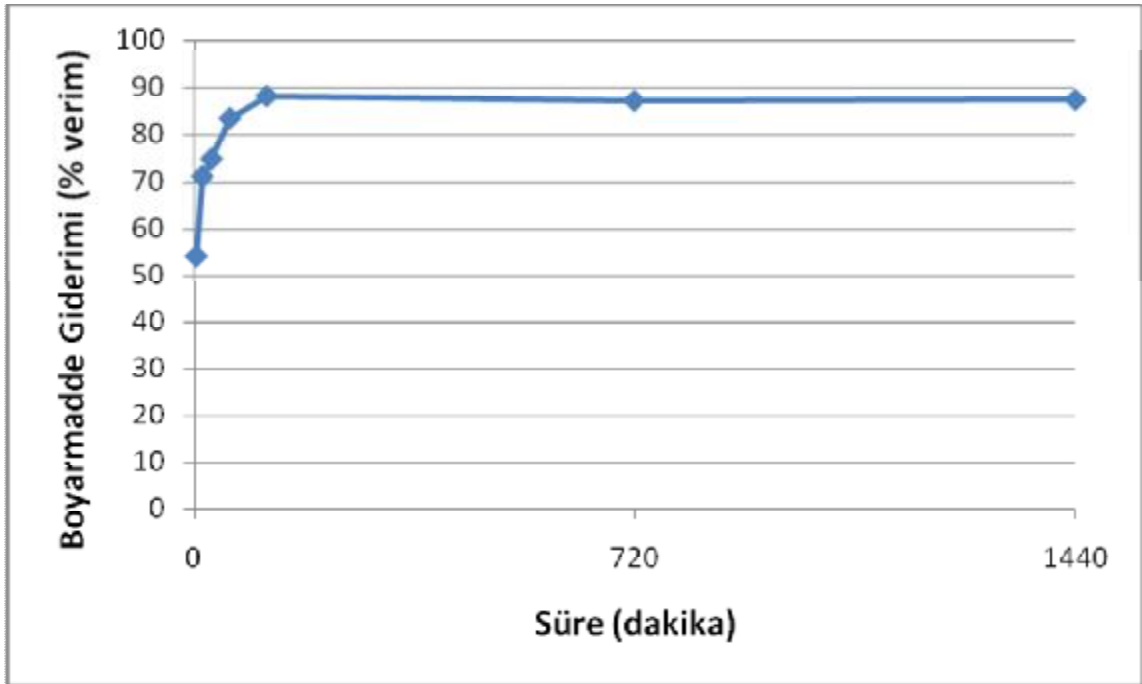
S. cerevisiae biyokütlesi ile yapılan boyarmadde renk giderimi çalışmasında çalkalama hızının renk giderimine etkisinin incelenmesi için 100, 150, 200, 300 ve 500 devir/dk çalkalama hızları denenmiş ve inkübasyon süresi sonunda çalkalama hızı olarak 150 devir/dk uygun görülmüştür. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.2.3.' de gösterilmiştir.



Şekil 4.2.3. Red 3:1 boyarmaddesi renk gideriminde çalkalama hızının etkisi. (alışma koşulları: Ortam pH'sı 2, Başlangıç boya konsantrasyonu 25 mg/l, İnkübasyon süresi 60 dk, ortam sıcaklığı 20 °C, Biyokütle miktarı 0,025 g)

4.2.4. Sürenin renk giderimine etkisi

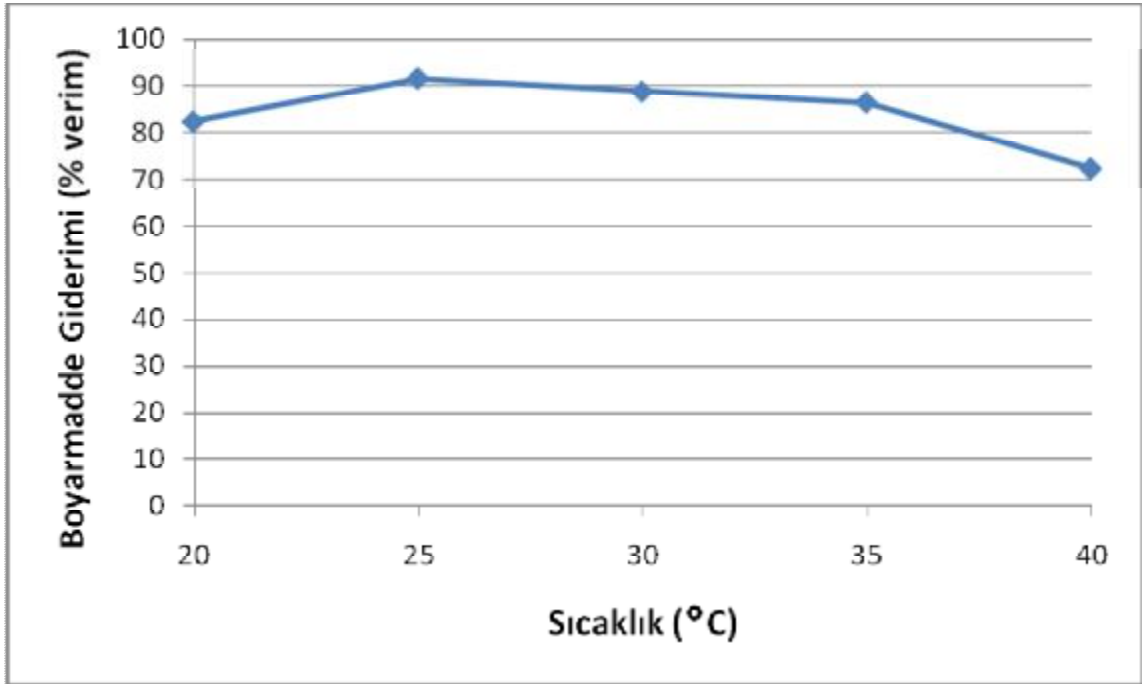
İnkübasyon süresinin etkisinin belirlenmesi amacıyla 5.-15.-30.-60.-120. dk ve 12. ve 24. saatler denenmiş ve en uygun süre 120 dk olarak seçilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.2.4.' de gösterilmiştir.



Şekil 4.2.4. Red 3:1 boyarmaddesi renk gideriminde sürenin etkisi. (Çalışma koşulları: Ortam pH'sı 2, Başlangıç boya konsantrasyonu 25 mg/l, Çalkalama hızı 150 devir/dk, ortam sıcaklığı 20 °C, Biyokütle miktarı 0,025 g)

4.2.5. Sıcaklık değerinin renk giderimine etkisi

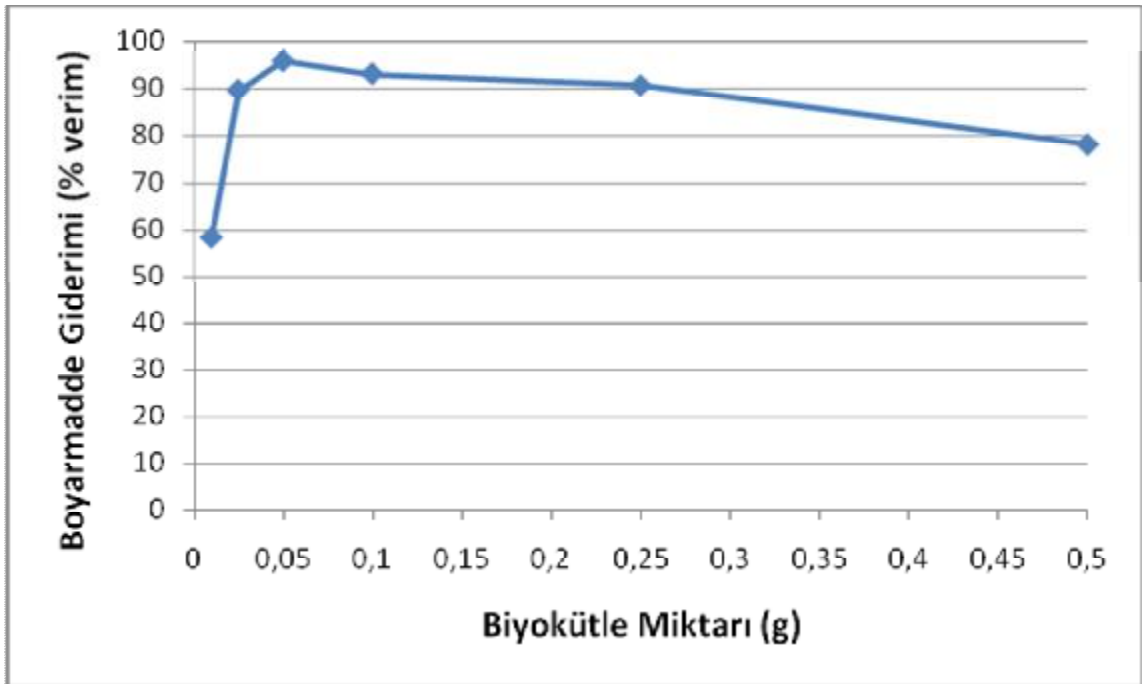
S. cerevisiae biyokütlesi ile yapılan boyarmadde renk giderimi çalışmasında sıcaklığın renk giderimine etkisinin incelenmesi için 20, 25, 30, 35 ve 40 °C sıcaklık değerleri incelenmiş ve en uygun sıcaklık değeri 25 °C bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.2.5.' de gösterilmiştir.



Şekil 4.2.5. Red 3:1 boyarmaddesi renk gideriminde sıcaklığın etkisi. (Çalışma koşulları: Ortam pH'sı 2, Başlangıç boya konsantrasyonu 25 mg/l, Çalkalama hızı 150 devir/dk, Biyokütle miktarı 0,025 g, süre 120 dk.)

4.2.6. Biyokütle miktarının renk giderimine etkisi

S. cerevisiae biyokütlesi ile yapılan boyarmadde renk giderimi çalışmasında ilave edilen biyokütle miktarının renk giderimine etkisinin incelenmesi için 0,01, 0,025, 0,050, 0,1, 0,25 ve 0,50 g biyokütle miktarları incelenmiş ve en uygun değer 0,05 g bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.2.6.' de gösterilmiştir.

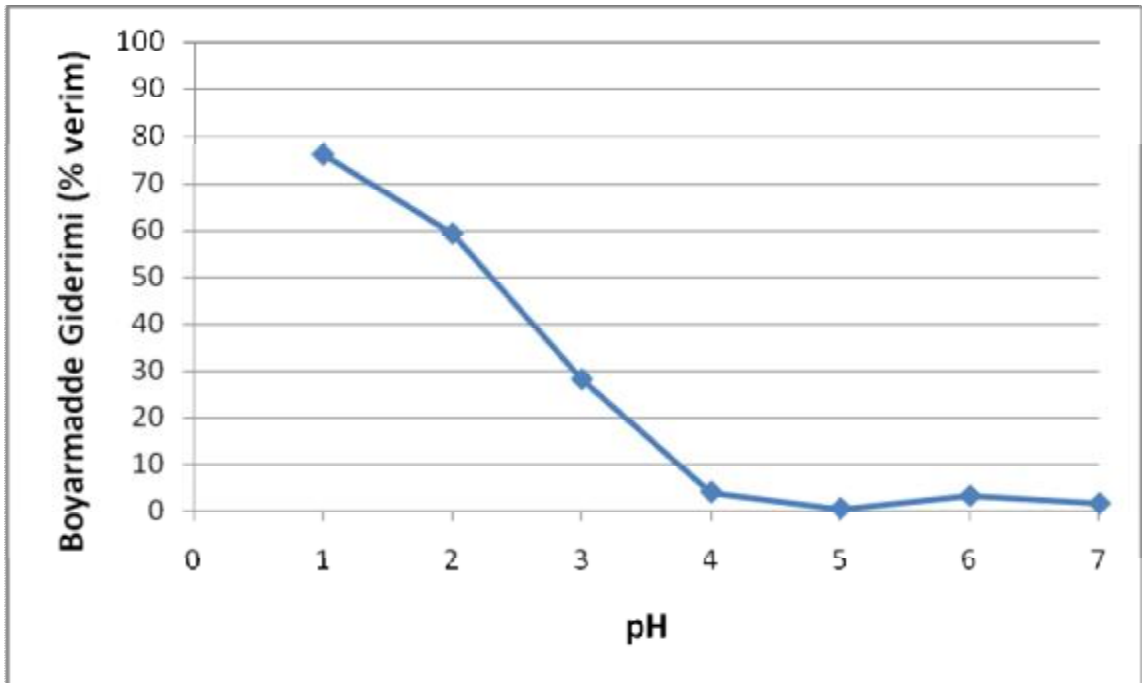


Şekil 4.2.6. Red 3:1 boyarmaddesi renk gideriminde biyokütle miktarının etkisi. (Çalışma koşulları: Ortam pH'sı 2, Başlangıç boya konsantrasyonu 25 mg/l, Çalkalama hızı 150 devir/dk, Biyokütle miktarı 0,025 g, süre 120 dk. , 25 °C)

4.3. Orange 13 Boyarmaddesinin Renk Giderimi İçin Uygun Koşulların Belirlenmesi

4.3.1. Başlangıç pH değerinin renk giderimine etkisi

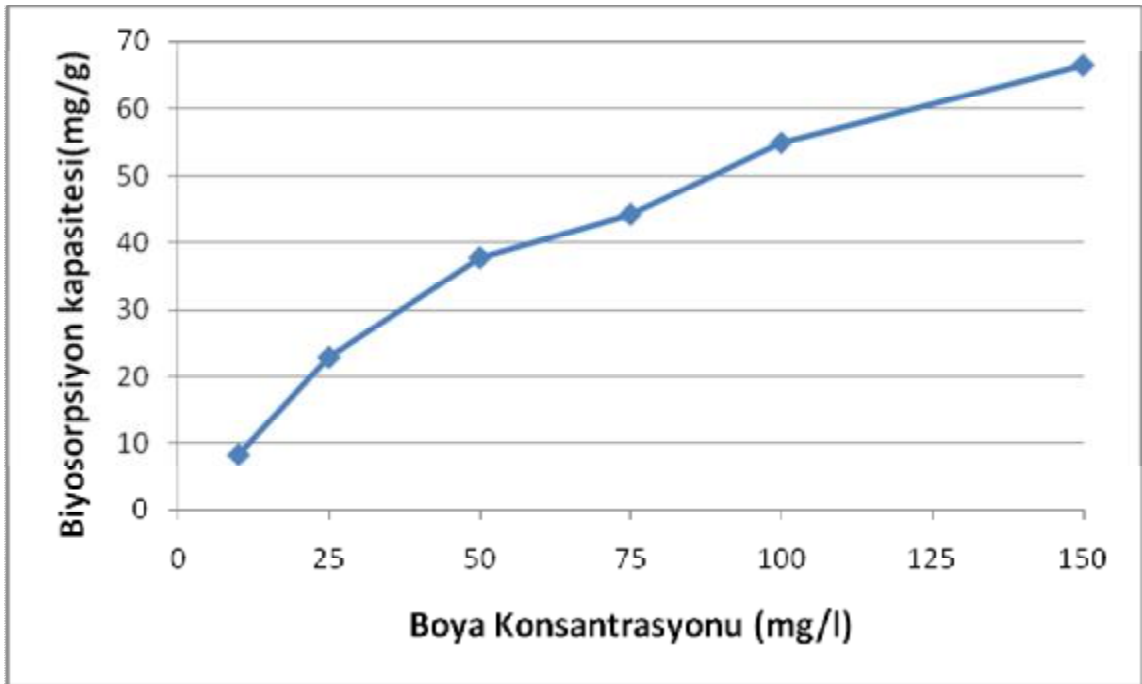
S. cerevisiae biyokütlesi ile yapılan boyarmadde renk giderimi çalışmasında uygun pH değerlerinin belirlenmesi için pH 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 değerleri denenmiş ve pH 2 seçilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.3.1.' de gösterilmiştir.



Şekil 4.3.1. Orange 13 boyarmaddesi renk gideriminde ortam pH' sının etkisi. (Çalışma koşulları: Başlangıç Boya Konsantrasyonu 75 mg/l, İnkübasyon süresi 60 dk, Çalkama hızı 200 devir/dk, ortam sıcaklığı 20 °C, Biyokütle miktarı 0,025 g)

4.3.2. Başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun renk giderimine etkisi

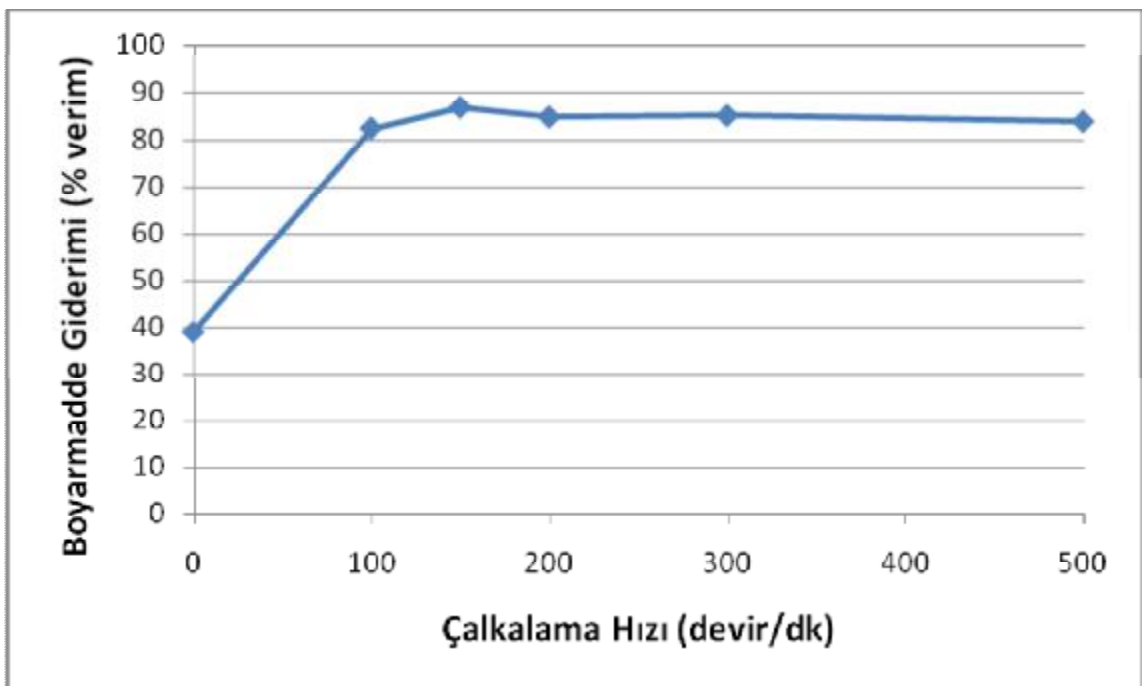
S. cerevisiae biyokütlesi ile yapılan boyarmadde renk giderimi çalışmasında başlangıç boya konsantrasyonu etkisinin belirlenmesi için yapılan çalışmada 10, 25, 50, 75, 100 ve 150 mg/l boyarmadde konsantrasyon değerleri denenmiş ve en uygun değer olarak 25 mg/l belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.3.2.' de gösterilmiştir.



Şekil 4.3.2. Orange 13 boyarmaddesi renk gideriminde boyarmadde konsantrasyonunun etkisi. (alışma koşulları: Ortam pH'sı 2, İnkübasyon süresi 60 dk, çalkama hızı 200 devir/dk, ortam sıcaklığı 20 °C, Biyokütle miktarı 0,025 g)

4.3.3. Çalkalama hızının renk giderimine etkisi

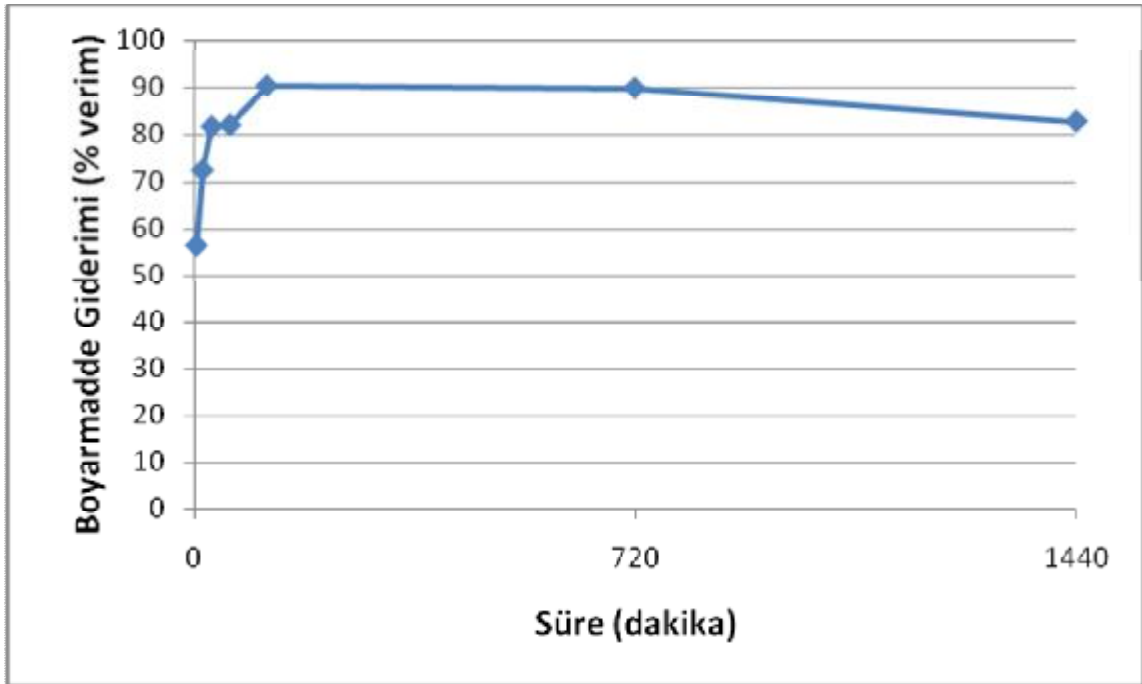
S. cerevisiae biyokütlesi ile yapılan boyarmadde renk giderimi çalışmasında çalkalama hızının renk giderime etkisinin incelenmesi için 100, 150, 200, 300 ve 500 devir/dk çalkalama hızları denenmiş ve inkübasyon süresi sonunda çalkalama hızı olarak 150 devir/dk uygun görülmüştür. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.3.3.' de gösterilmiştir.



Şekil 4.3.3. Orange 13 boyarmaddesi renk gideriminde çalkalama hızının etkisi. (Çalışma koşulları: Ortam pH'sı 2, Başlangıç boya konsantrasyonu 25 mg/l, İnkübasyon süresi 60 dk, ortam sıcaklığı 20 °C, Biyokütle miktarı 0,025 g)

4.3.4. Sürenin renk giderimine etkisi

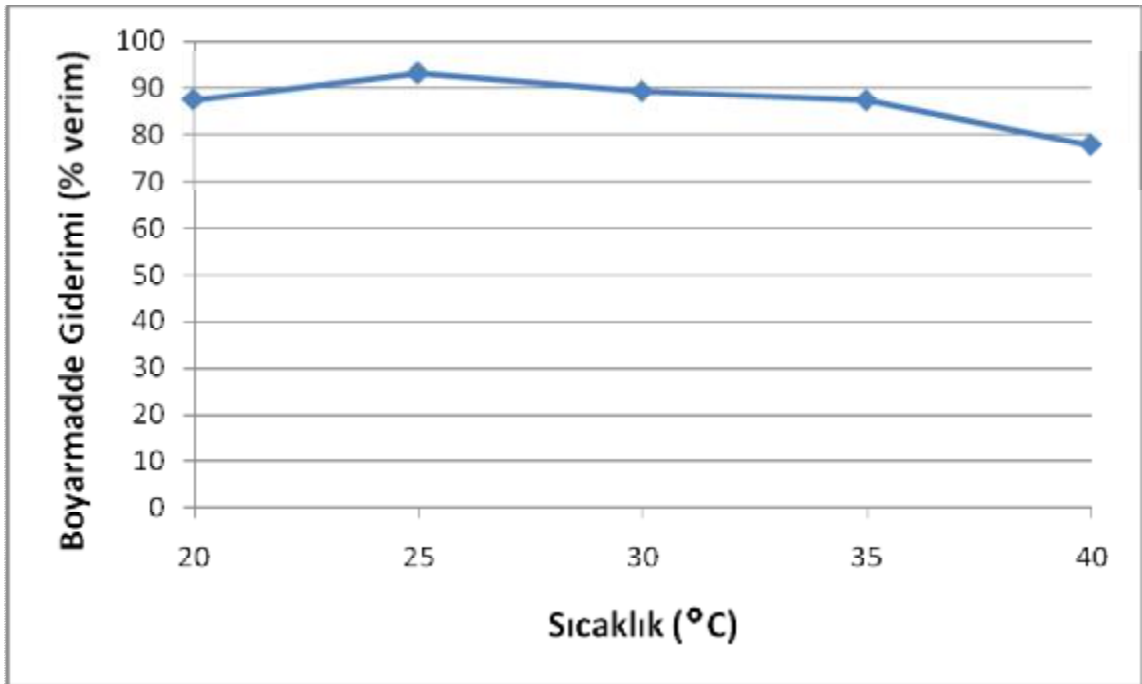
İnkübasyon süresinin etkisinin belirlenmesi amacıyla 5.-15.-30.-60.-120. dk ve 12. ve 24. saatler denenmiş ve en uygun süre 120 dk seçilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.3.4.' de gösterilmiştir.



Şekil 4.3.4. Orange 13 boyarmaddesi renk gideriminde sürenin etkisi. (Çalışma koşulları: Ortam pH'sı 2, Başlangıç boya konsantrasyonu 25 mg/l, Çalkalama hızı 150 devir/dk, ortam sıcaklığı 20 °C, Biyokütle miktarı 0,025 g)

4.3.5. Sıcaklık değerinin renk giderimine etkisi

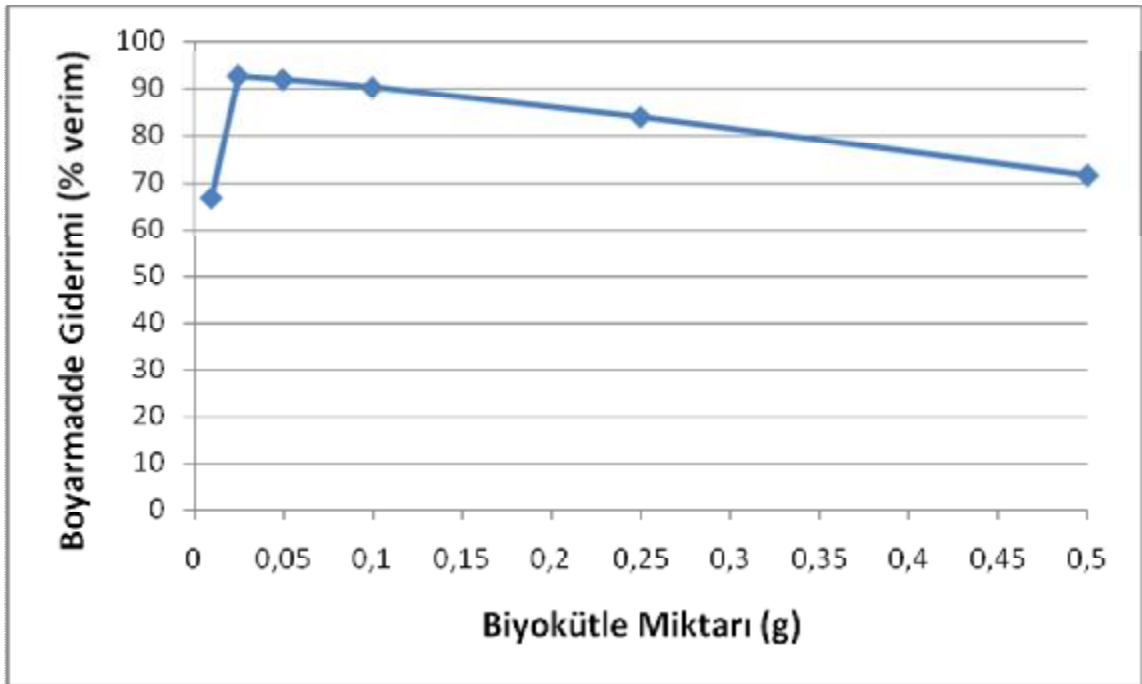
S. cerevisiae biyokütlesi ile yapılan boyarmadde renk giderimi çalışmasında sıcaklığın renk giderimi etkisinin incelenmesi için 20, 25, 30, 35 ve 40 °C sıcaklık değerleri incelenmiş ve en uygun sıcaklık değeri 25 °C bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.3.5.' de gösterilmiştir.



Şekil 4.3.5. Orange 13 boyarmaddesi renk gideriminde sıcaklığın etkisi. (Çalışma koşulları: Ortam pH'sı 2, Başlangıç boya konsantrasyonu 25 mg/l, Çalkalama hızı 150 devir/dk, Biyokütle miktarı 0,025 g, süre 120 dk.)

4.3.6. Biyokütle miktarının renk giderimine etkisi

S. cerevisiae biyokütlesi ile yapılan boyarmadde renk giderimi çalışmasında ilave edilen biyokütle miktarının renk giderimine etkisinin incelenmesi için 0,01, 0,025, 0,050, 0,1, 0,25 ve 0,50 g biyokütle miktarları incelenmiş ve en uygun değer 0,025 g bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.3.6.' de gösterilmiştir.

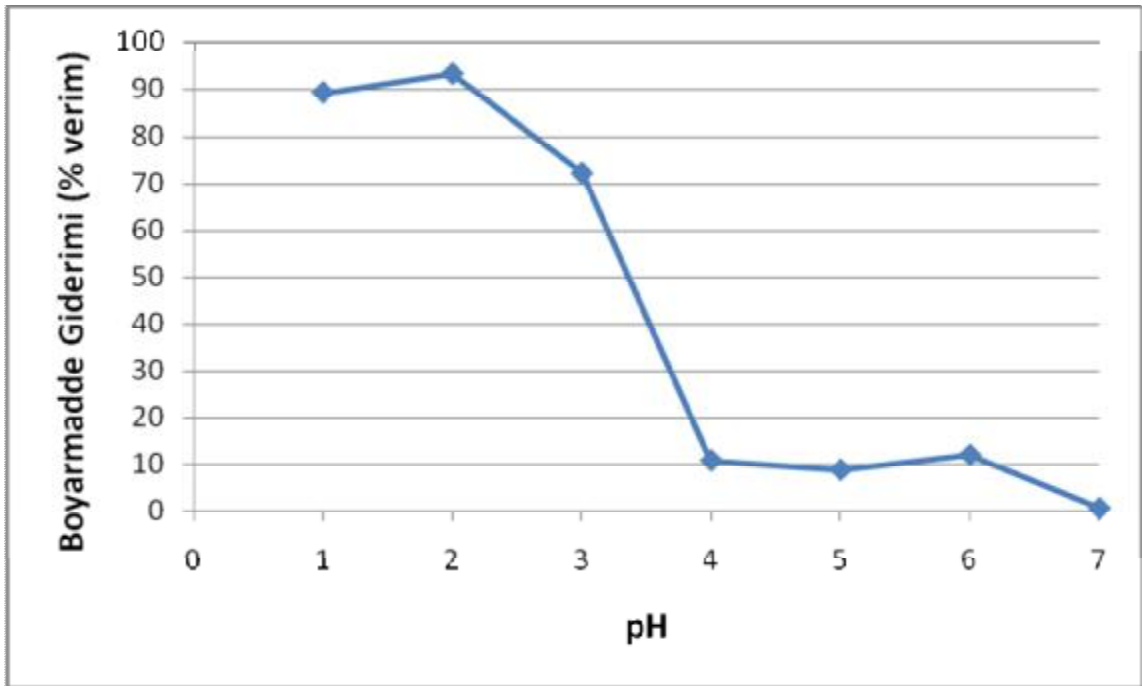


Şekil 4.3.6. Orange 13 boyarmaddesi renk gideriminde biyokütle miktarının etkisi. (Çalışma koşulları: Ortam pH'sı 2, Başlangıç boya konsantrasyonu 25 mg/l, Çalkalama hızı 150 devir/dk, Biyokütle miktarı 0,025 g, süre 120 dk. , 25 °C)

4.4. Violet 1 Boyarmaddesinin Renk Giderimi İçin Uygun Koşulların Belirlenmesi

4.4.1. Başlangıç pH değerinin renk giderimine etkisi

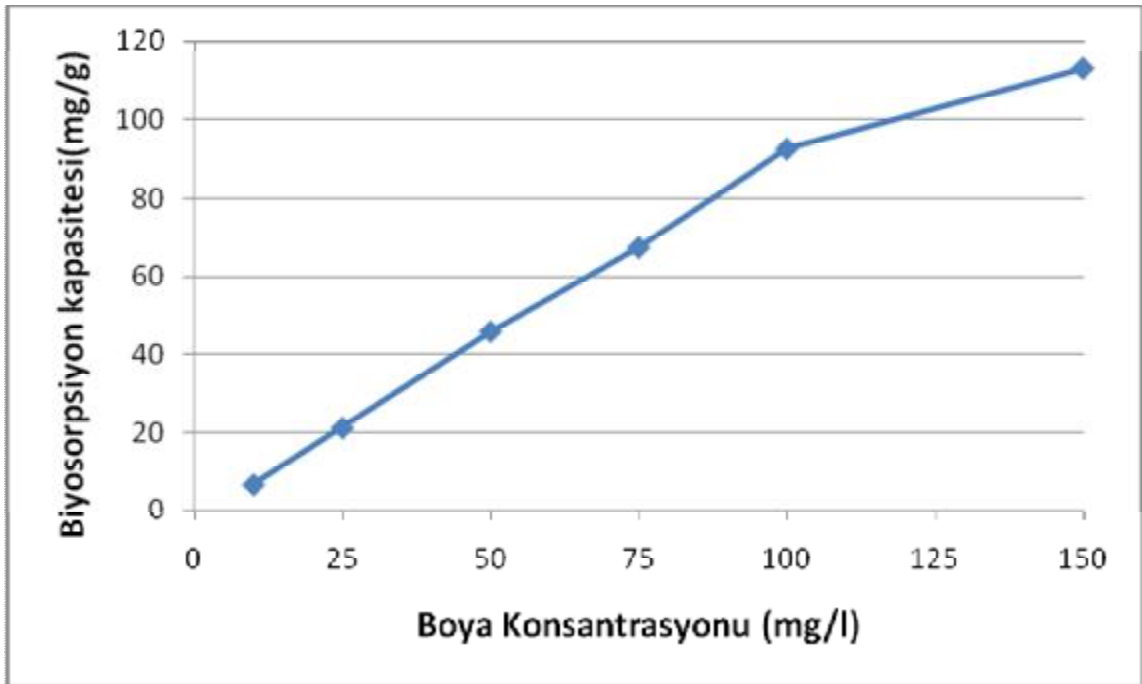
S. cerevisiae biyokütlesi ile yapılan boyarmadde renk giderimi çalışmasında uygun pH değerlerinin belirlenmesi için pH 1-2-3-4-5-6-7 değerleri denenmiş ve en uygun değer olarak pH 2 olarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.4.1.' de gösterilmiştir.



Şekil 4.4.1. Violet 1 boyarmaddesi renk gideriminde ortam pH' sının etkisi. (Çalışma koşulları: Başlangıç Boya Konsantrasyonu 75 mg/l, İnkübasyon süresi 60 dk, Çalkama hızı 200 devir/dk, ortam sıcaklığı 20 °C, Biyokütle miktarı 0,025 g)

4.4.2. Başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun renk giderimine etkisi

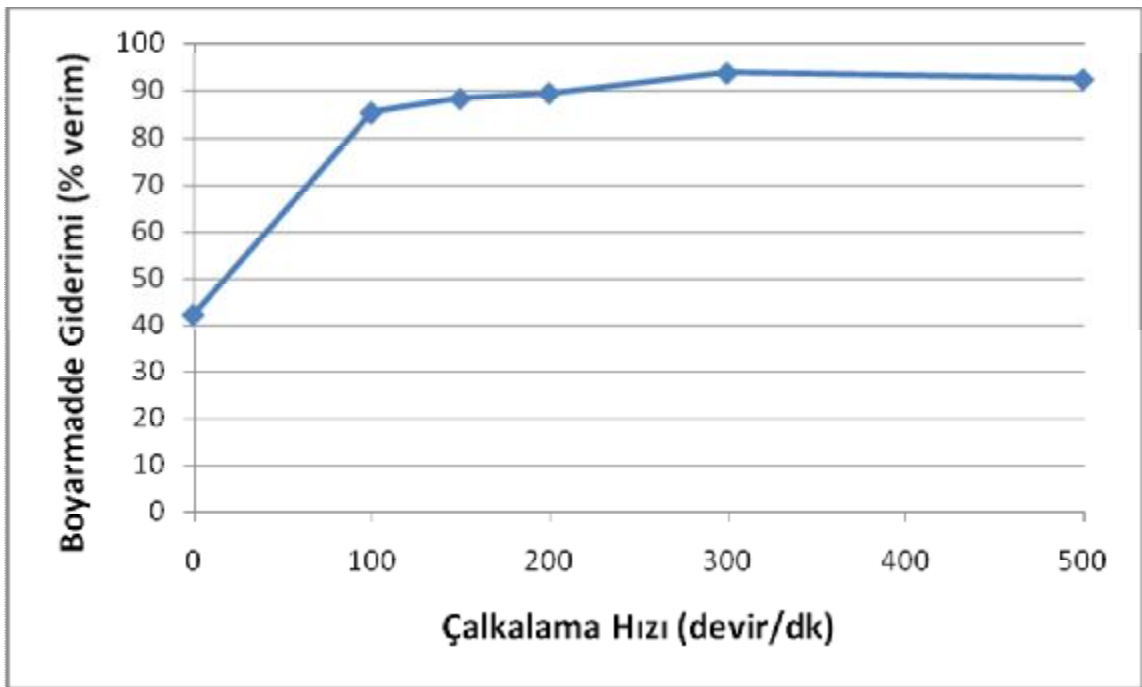
S. cerevisiae biyokütlesi ile yapılan boyarmadde renk giderimi çalışmasında başlangıç boya konsantrasyonu etkisinin belirlenmesi için yapılan çalışmada 10, 25, 50, 75, 100 ve 150 mg/l boyarmadde konsantrasyon değerleri denenmiş ve en uygun değer olarak 75 mg/l belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.4.2.' de gösterilmiştir.



Şekil 4.4.2. Violet 1 boyarmaddesi renk gideriminde boyarmadde konsantrasyonunun etkisi. (alışma koşulları: Ortam pH'sı 2, İnkübasyon süresi 60 dk, çalkama hızı 200 devir/dk, ortam sıcaklığı 20 °C, Biyokütle miktarı 0,025 g)

4.4.3. Çalkalama hızının renk giderimine etkisi

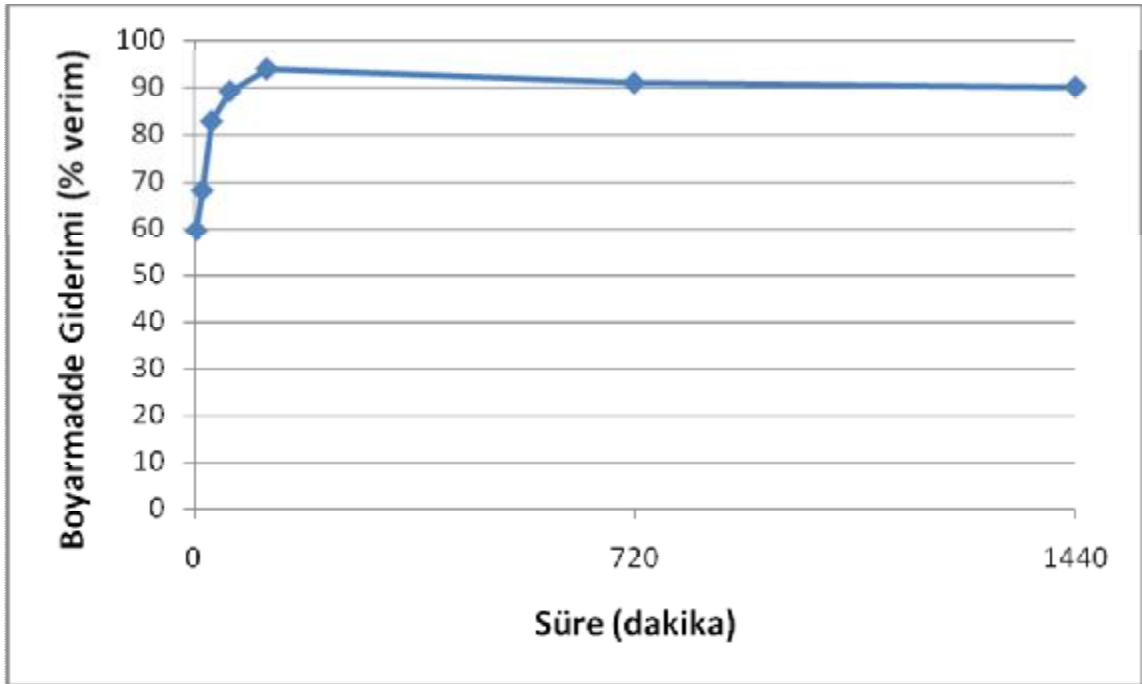
S. cerevisiae biyokütlesi ile yapılan boyarmadde renk giderimi çalışmasında çalkalama hızının renk giderimine etkisinin incelenmesi için 100, 150, 200, 300 ve 500 devir/dk çalkalama hızları denenmiş ve inkübasyon süresi sonunda çalkalama hızı olarak 150 devir/dk uygun görülmüştür. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.4.3.' de gösterilmiştir.



Şekil 4.4.3. Violet 1 boyarmaddesi renk gideriminde çalkalama hızının etkisi. (Çalışma koşulları: Ortam pH'sı 2, Başlangıç boya konsantrasyonu 75 mg/l, İnkübasyon süresi 60 dk, ortam sıcaklığı 20 °C, Biyokütle miktarı 0,025 g)

4.4.4. Sürenin renk giderimine etkisi

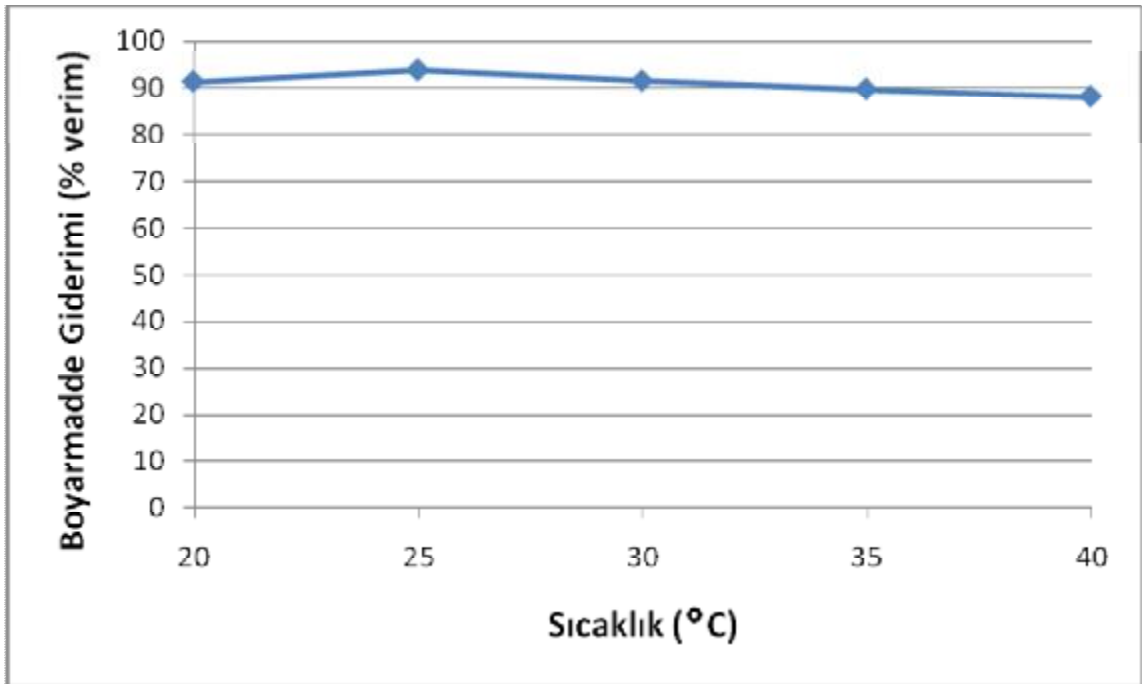
İnkübasyon süresinin etkisinin belirlenmesi amacıyla 5.-15.-30.-60.-120. dk ve 12. ve 24. saatler denenmiş ve en uygun süre 120 dk seçilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.4.4.' de gösterilmiştir.



Şekil 4.4.4. Violet 1 boyarmaddesi renk gideriminde sürenin etkisi. (Çalışma koşulları: Ortam pH'sı 2, Başlangıç boya konsantrasyonu 75 mg/l, Çalkalama hızı 150 devir/dk, ortam sıcaklığı 20 °C, Biyokütle miktarı 0,025 g)

4.4.5. Sıcaklık değerinin renk giderimine etkisi

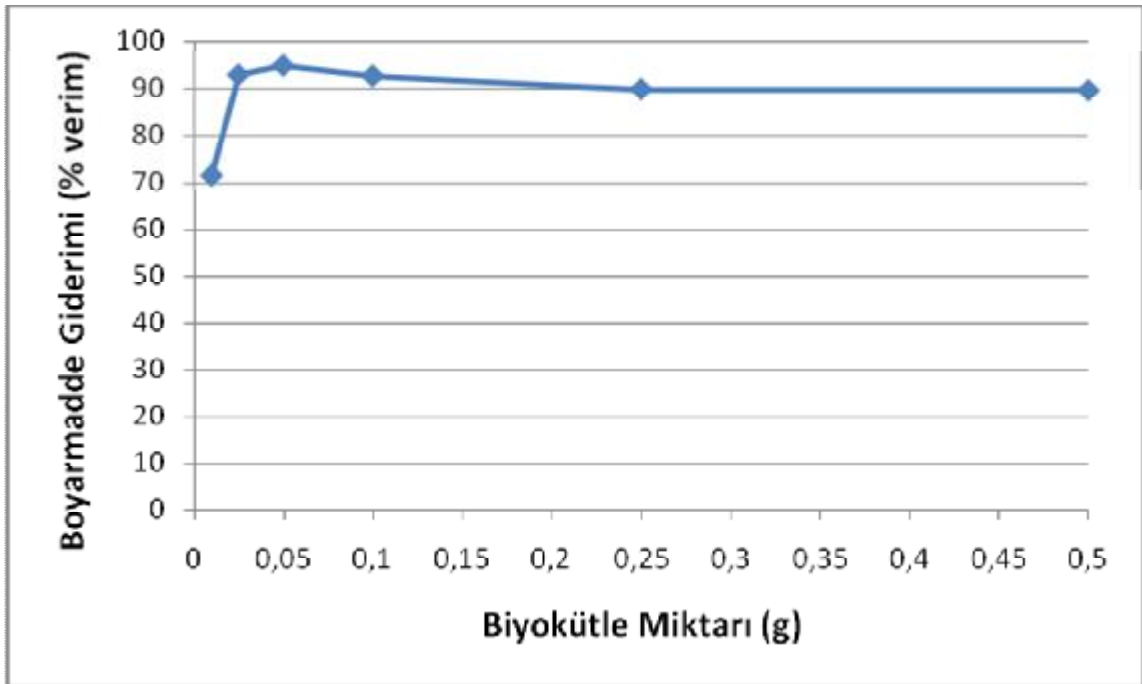
S. cerevisiae biyokütlesi ile yapılan boyarmadde renk giderimi çalışmasında sıcaklığın renk giderimine etkisinin incelenmesi için 20, 25, 30, 35 ve 40 °C sıcaklık değerleri incelenmiş ve en uygun sıcaklık değeri 25 °C bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.4.5.' de gösterilmiştir.



Şekil 4.4.5. Violet 1 boyarmaddesi renk gideriminde sıcaklığın etkisi. (Çalışma koşulları: Ortam pH'sı 2, Başlangıç boya konsantrasyonu 25 mg/l, Çalkalama hızı 150 devir/dk, Biyokütle miktarı 0,025 g, süre 120 dk.)

4.4.6. Biyokütle miktarının renk giderimine etkisi

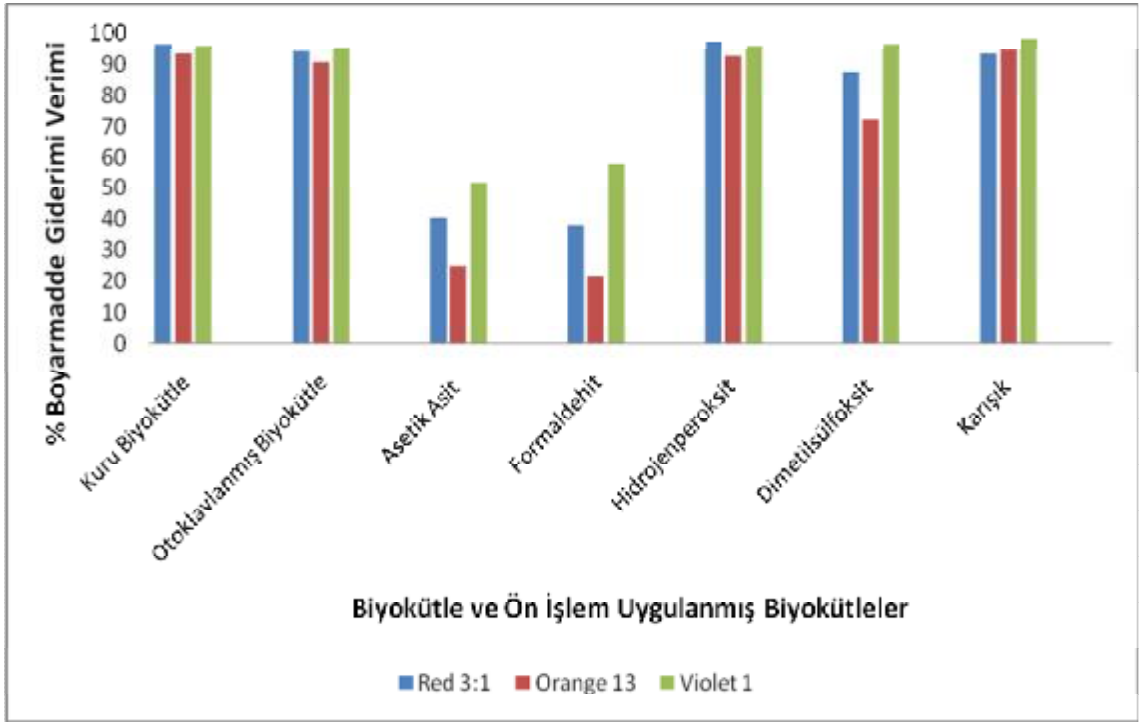
S. cerevisiae biyokütlesi ile yapılan boyarmadde renk giderimi çalışmasında ilave edilen biyokütle miktarının renk giderimine etkisinin incelenmesi için 0,01, 0,025, 0,050, 0,1, 0,25 ve 0,50 g biyokütle miktarları incelenmiş ve en uygun değer 0,05 g bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.4.6.' de gösterilmiştir.



Şekil 4.4.6. Violet 1 boyarmaddesi renk gideriminde biyokütle miktarının etkisi. (Çalışma koşulları: Ortam pH'sı 2, Başlangıç boya konsantrasyonu 25 mg/l, Çalkalama hızı 150 devir/dk, Biyokütle miktarı 0,025 g, süre 120 dk. , 25 °C)

4.5. Renk Giderimi Çalışmasında Ön İşlem Uygulamaları Sonuçları

Fiziksel ve kimyasal ön işlem uygulamaları ile elde edilen kuru biyokütle, Red 3:1, Orange 13 ve Violet 1 boyarmaddeleri için belirlenen çalışma ortamında (ortam pH'sı 2, başlangıç boya konsantrasyonu 25 mg/l, çalkalama hızı 150 devir/dk, biyokütle miktarı 0,025 g ve 0,050 g, süre 120 dk. , 25 °C) ayrı ayrı denenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.5.' de gösterilmiştir.



Şekil 4.5. Renk gideriminde biyokütle ve ön işlem uygulamaları sonucu elde edilen % verimler

4.6. Sentetik Atıksu Uygulaması

Sentetik atık su kullanılarak biyosorpsiyon amaçlanmış ve en uygun koşullarda değerlendirme yapılmıştır. Kuru *S. cerevisiae* biyokütlesi kullanılarak yapılan uygulama

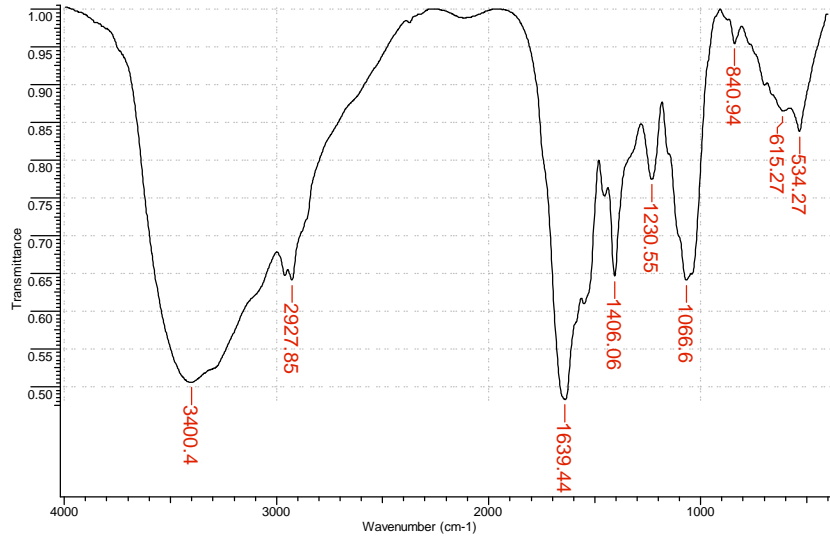
sonunda Red 3:1, Orange 13, Violet 1 ve Karışık boyarmadde çözeltileri spektrum ölçümleri yapılmıştır. Çizelge 4.6.'te % biyosorpsiyon verimleri verilmiştir.

Çizelge 4.6. Sentetik atık su uygulamaları sonucu elde edilen % biyosorpsiyon verimleri

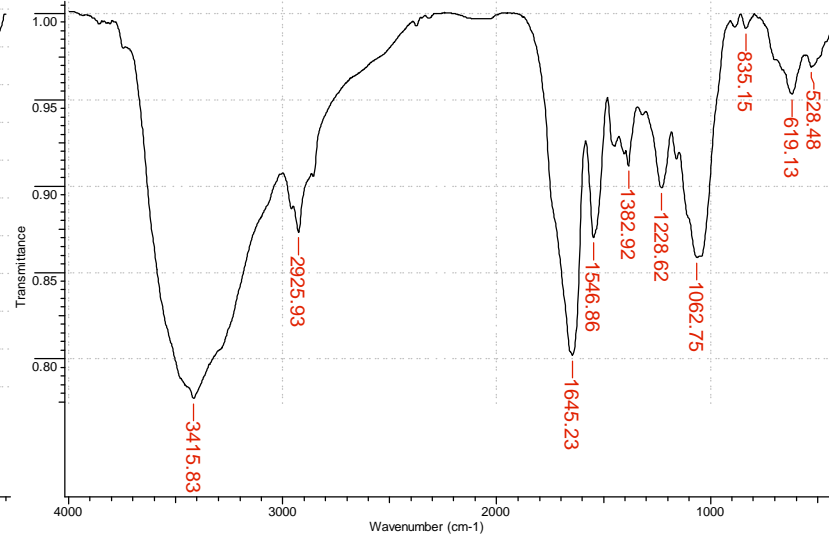
Boyarmaddeler	% Verim
Red 3:1	88,63
Orange 13	78,5
Violet 1	89,98
Karışık	41,32

4.7. FT-IR Spektrumu

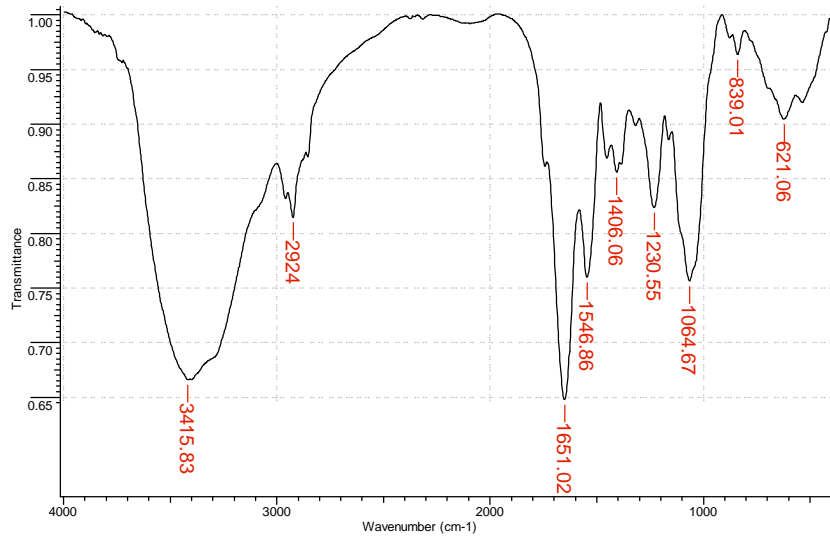
Biyosorbent olarak kullanılan *S. cerevisiae* biyokütlesinin yüzeyinde bulunan ve Red 3:1, Orange 13 ve Violet 1 boyarmaddeleri ile etkileşime girebilecek olası grupların belirlenmesi amaçlanarak yapılan spektrum ölçümleri Şekil 4.7.1, Şekil 4.7.2. ve Şekil 4.7.3.'te verilmiştir.



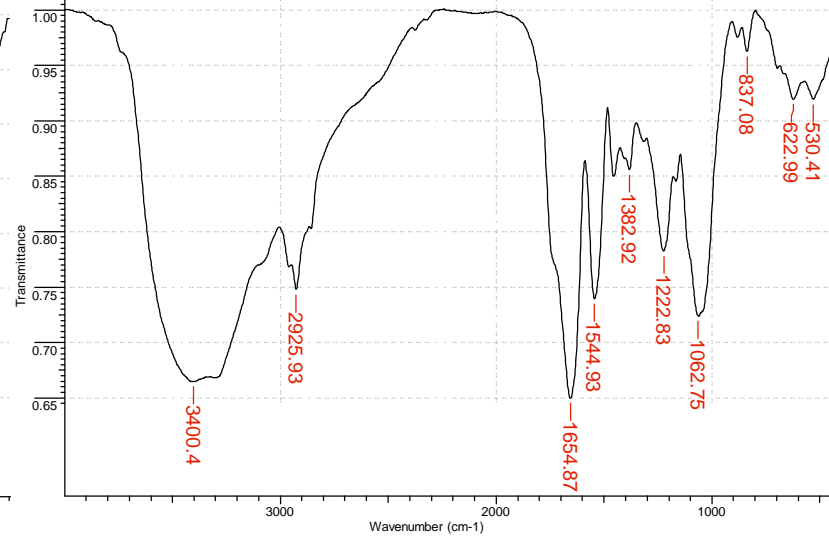
(a)



(b)

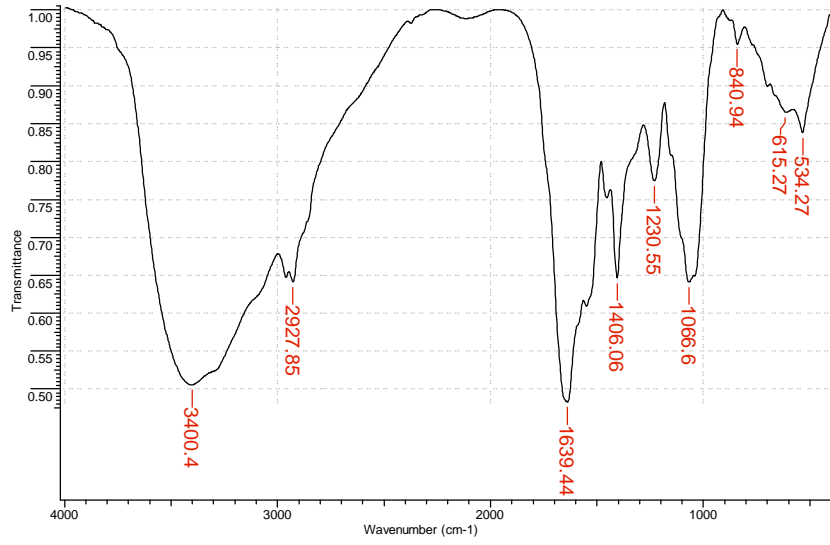


(c)

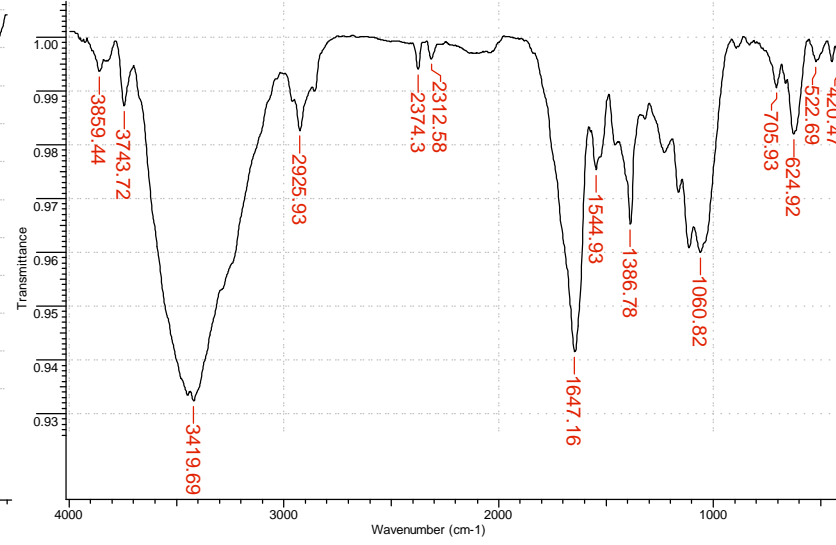


(d)

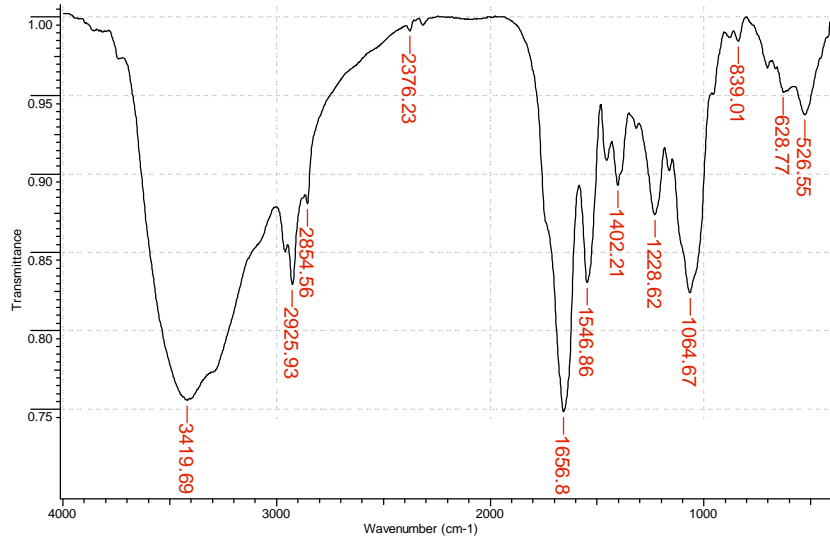
Şekil 4.7.1. FT-IR spektrumları (a) *S. cerevisiae* biyokütlesi, (b) *S. cerevisiae* biyokütlesi Red 3:1 boyarmaddesi ile renk giderimi sonrası, (c) Hidrojenperoksit ön işlemi uygulanmış *S. cerevisiae* biyokütlesi, (d) Hidrojenperoksit ön işlemi uygulanmış *S. cerevisiae* biyokütlesi Red 3:1 boyarmaddesi ile renk giderimi sonrası.



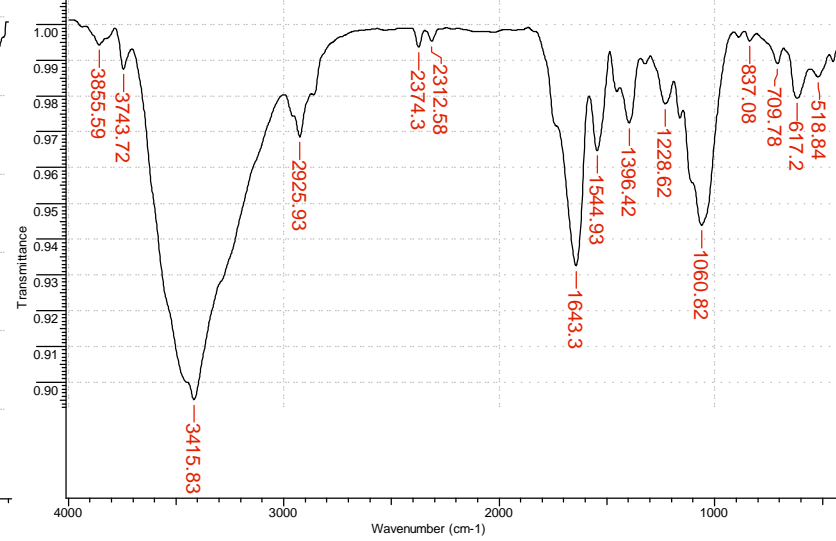
(a)



(b)

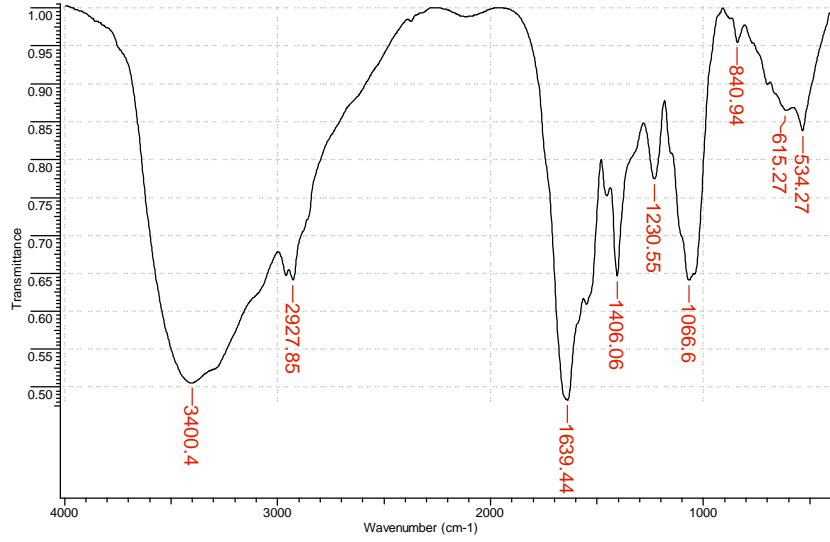


(c)

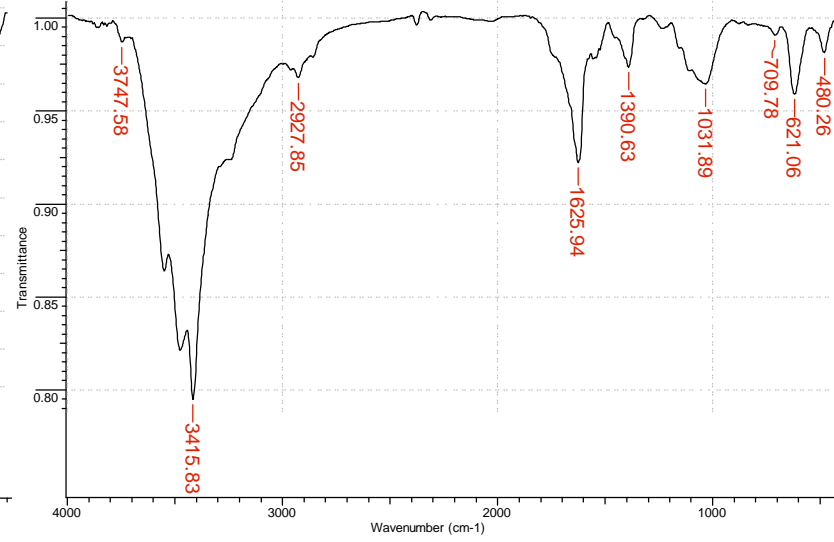


(d)

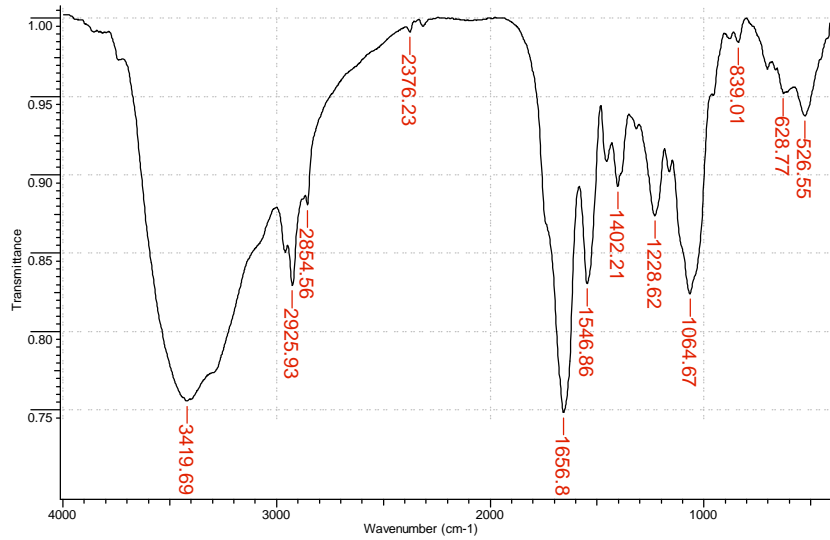
Şekil 4.7.2. FT-IR spektrumları (a)*S. cerevisiae* biyokütlesi, (b)*S. cerevisiae* biyokütlesi Orange 13 boyarmaddesi ile renk giderimi sonrası, (c)Dimetilsülfoksit ve fosforik asit çözelti ön işlemleri uygulanmış *S. cerevisiae* biyokütlesi, (d)Dimetilsülfoksit ve fosforik asit çözelti ön işlemleri uygulanmış *S. cerevisiae* biyokütlesi Orange 13 boyarmaddesi ile renk giderimi sonrası.



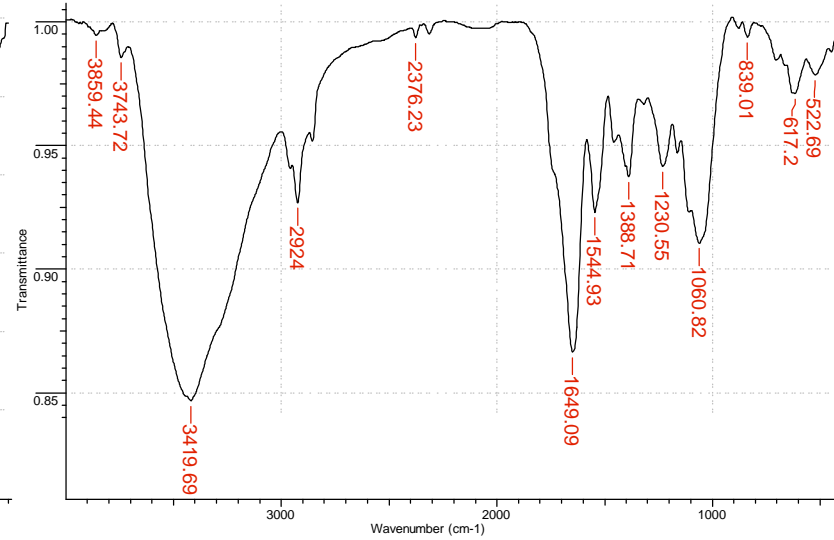
(a)



(b)



(c)



(d)

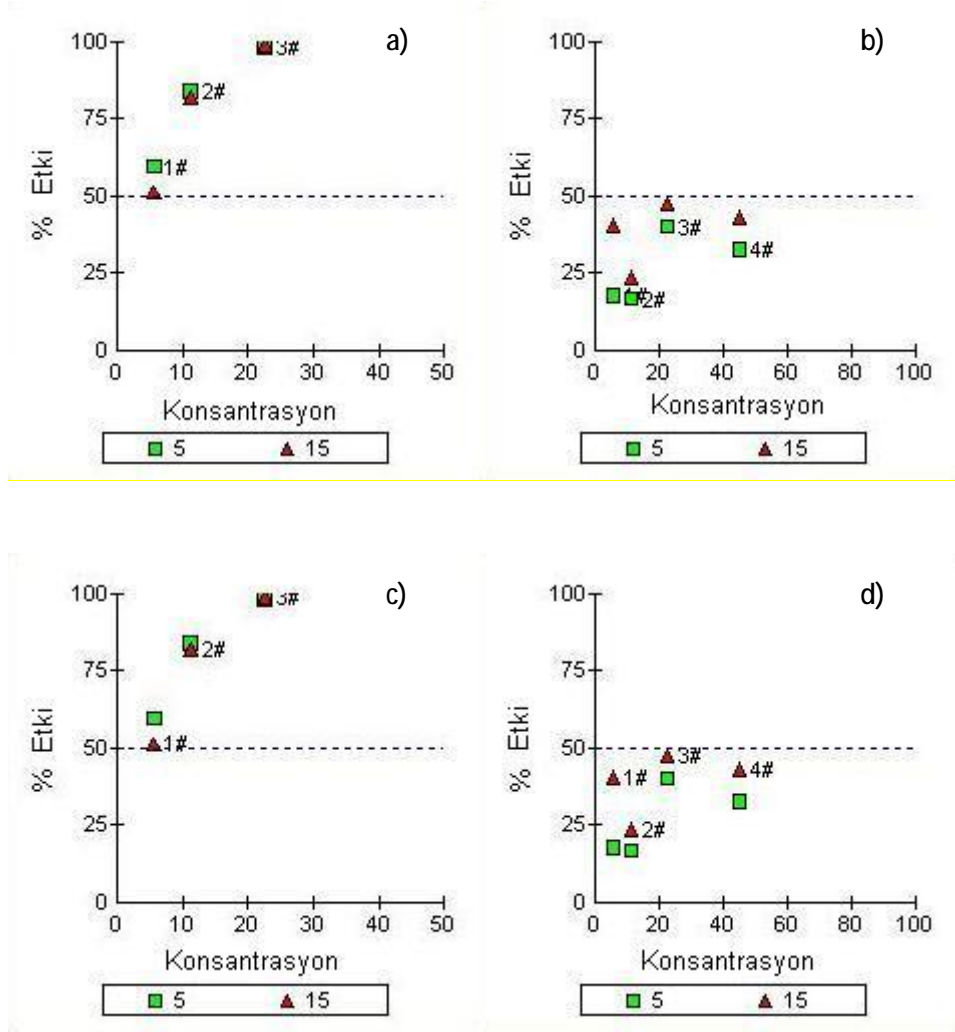
Şekil 4.7.3. FT-IR spektrumları (a)*S. cerevisiae* biyokütlesi, (b)*S. cerevisiae* biyokütlesi Violet 1 boyarmaddesi ile renk giderimi sonrası, (c)Dimetilsülfoksit ve fosforik asit çözelti ön işlemleri uygulanmış *S. cerevisiae* biyokütlesi, (d)Dimetilsülfoksit ve fosforik asit çözelti ön işlemleri uygulanmış *S. cerevisiae* biyokütlesi Violet 1 boyarmaddesi ile renk giderimi sonrası.

4.8. Toksikite Çalışmaları

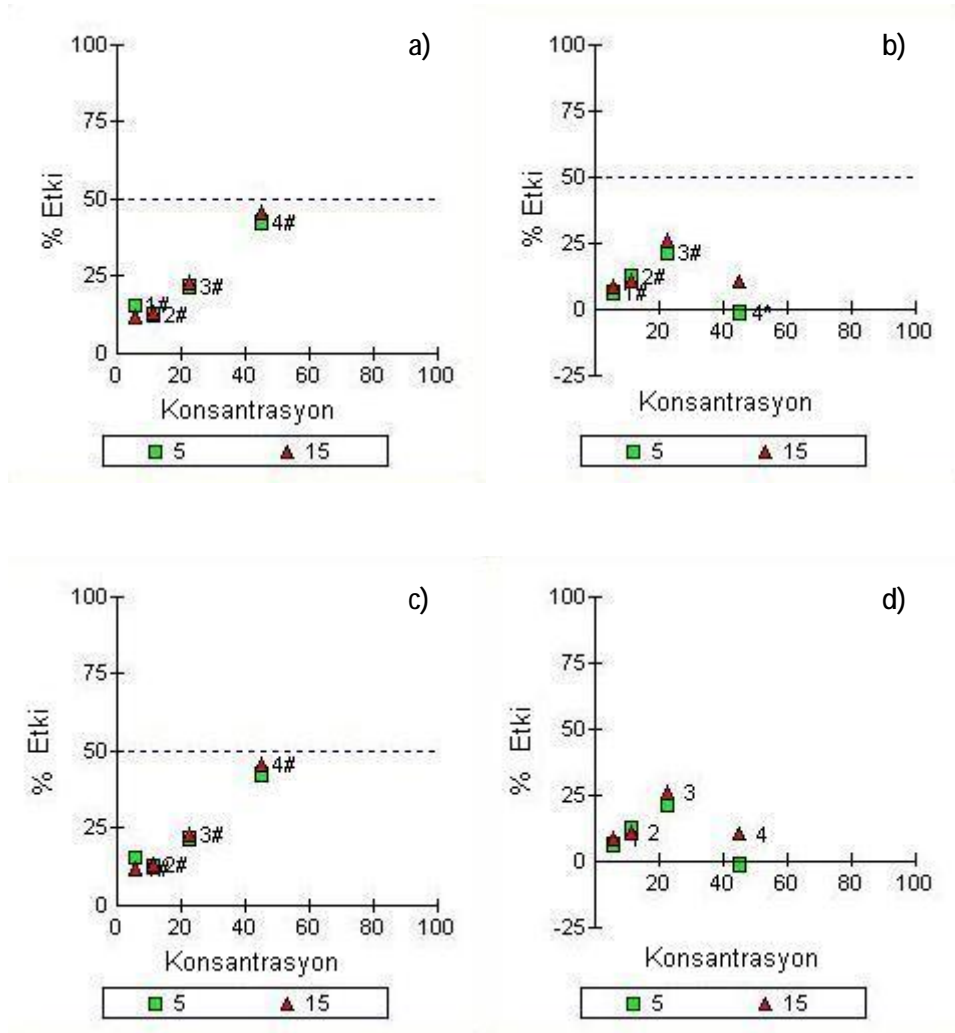
Renk giderimi öncesi ve kuru *S. cerevisiae* biyokütlesi kullanılarak yapılan renk giderimi sonrası boyarmaddeler ile yapılan toksisite ölçümleri sonuçları Çizelge 4.8.' de verilmiştir.

Çizelge 4.8. *S. cerevisiae* ile yapılan toksisite testi EC₅₀ değerleri

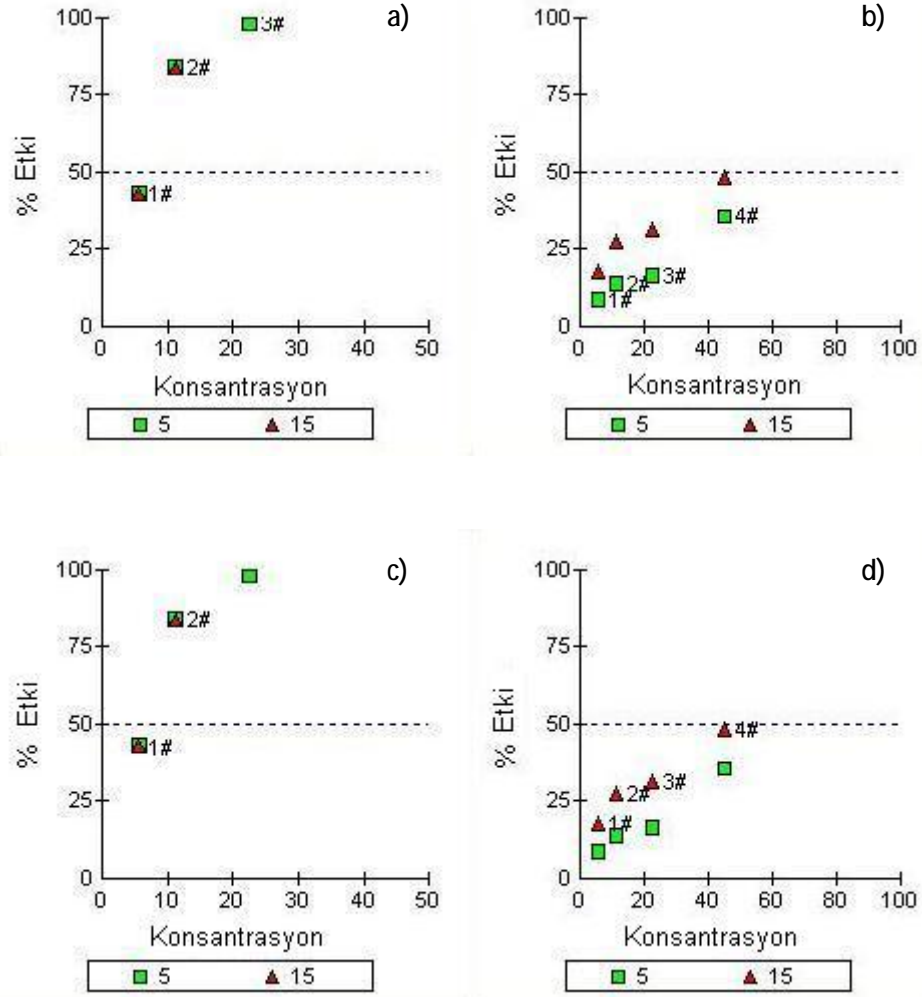
Boyar- maddeler	5. dakika EC ₅₀		15. dakika EC ₅₀	
	Dekolorizasyon Öncesi	Dekolorizasyon Sonrası	Dekolorizasyon Öncesi	Dekolorizasyon Sonrası
Red 3:1	5%	55%	6%	22%
Orange 13	64%	86%	60%	86%
Violet 1	6%	102%	6%	53%



Şekil 4.8.1. Red 3:1 toksisite testi a) renk giderimi öncesi 5. dakika, b) renk giderimi sonrası 5. dakika, c) renk giderimi öncesi 15. dakika, d) renk giderimi sonrası 15. dakika.



Şekil 4.8.2. Orange 13 toksisite testi a) renk giderimi öncesi 5. dakika, b) renk giderimi sonrası 5. dakika, c) renk giderimi öncesi 15. dakika, d) renk giderimi sonrası 15. dakika.



Şekil 4.8.3. Violet 1 toksisite testi a) renk giderimi öncesi 5. dakika, b) renk giderimi sonrası 5. dakika, c) renk giderimi öncesi 15. dakika, d) renk giderimi sonrası 15. dakika.

BÖLÜM 5

TARTIŞMA VE SONUÇ

Tekstil ve boya fabrikası atık sularının oluşturduğu çevre kirliliği problemi günümüzde önemli çevre sorunlarından birisidir. Mevcut tekstil ve boya fabrikalarının pek çoğunun arıtım sistemleri olmadığından ya da yeterli düzeyde arıtım yapılmadığından atık sular direkt alıcı ortama verilmektedir.

Bakteri, fungus ve alg gibi pek çok mikroorganizma boyar maddelerde renk giderimi amacıyla kullanılmaktadır. Boyar maddelerde renk gideriminde beyaz çürükçül fungus kullanımı en etkili biyoteknolojik alternatiflerden birisidir. Ancak boyar maddelerin çok farklı kimyasal yapılarda olmaları ve zor yıkılabilmeleri yani rekalsitrant özellikte olmaları biyolojik yıkımlarını güçleştiren bir etken olarak karşımıza çıkmaktadır.

Boyarmaddelerin gideriminde genellikle fiziksel ve kimyasal yöntemler kullanılmaktadır. Fakat kullanılan bu tekniklerin tesis, ekipman ve malzeme açısından ekonomik olmamaları ve çevre kirliliği problemini tam olarak ortadan kaldırmamaları gibi dezavantajları bulunmaktadır. Bu arıtım tekniklerinden hangisinin kullanılacağı ekonomik ve teknik olanaklara bağlıdır. Örneğin,

- Boyarmadde tipi,
- Atık su içeriği,
- Gerekli kimyasalların dozu ve maliyeti,
- Enerji ve materyal maliyeti,
- Çevresel zarar.

Boyalı atık sular genel olarak fiziksel ve kimyasal arıtım süreçleri ile arıtılmaktadır. Ancak bu arıtım süreçleri yüksek maliyet, zehirli yan ürünlerin oluşumu, yüksek miktarda enerji tüketimi, konsantre çamur oluşumu ve farklı karakterdeki tüm atık sulara adapte edilememe gibi olumsuz yönlere sahiptir (Banat et al., 1996; McMullan, 2001). Bu olumsuzluklar nedeniyle, tekstil endüstrisi atık sularının biyolojik arıtımı ve/veya biyolojik iyileştirilmesi (biyoremediasyonu), ucuz ve çevreye dost bir arıtım teknolojisi olmasından dolayı daha çok tercih edilmesi gereken bir

çözüm yolu olarak görülmektedir (Banat et al. 1996). Son yıllarda tekstil boyalarının gideriminde aktif karbon kullanımı etkili bir yöntem olarak kullanılmakta ancak bu yöntem çok pahalı olması nedeniyle çoğu zaman tercih edilememektedir. Bu nedenle daha düşük maliyetli ve etkili alternatif adsorban maddeler geliştirme zorunluluğu doğmuştur.

Geçmişte, tekstil fabrikalarının atık sularının saflaştırılması için bölgesel arıtım sistemleri kullanılmıştır. Biyolojik yöntemlere dayanan bu sistemlerin birçok dirençli sentetik boyanın gideriminde etkisiz olduğu görülerek daha etkili yöntemler araştırılmaya başlanmıştır. Öncelikli olarak fiziksel ve kimyasal yöntemler denenerek bunlar zaman zaman biyolojik yöntemlerle bütünleştirilmiştir (Banat et al. 1999).

Tekstil endüstrisinde sentetik boyaların kullanımı için gerekli ölçüt, yıkamaya, ısıya ve mikrobiyal saldırılara karşı yüksek derecede dayanıklı olmasıdır. Bu nedenle, konvansiyonel atık su arıtma sistemleri tarafından atık sulardan giderilememekte ve doğal şartlar altında kolayca indirgenememektedir (Pagga and Brown, 1986).

Bu tez çalışmasında *S. cerevisiae* biyokütlesi ile Red 3:1, Orange 13 ve Violet 1 boyarmaddelerinin giderimi için en uygun biyolojik arıtım koşulları bulunmuştur. Alternatif olarak biyokütleyle bazı kimyasal ön işlemler uygulanarak boyar madde giderim verimliliği artırılmaya çalışılmıştır. Belirlenen en uygun koşullarda Laowansiri (2011) tarafından önerilen ve tekstil atıksularını özelliklerini taşıyan sentetik atık su hazırlanarak seçilen boyarmaddeler ilave edilmiştir. *S. cerevisiae* kuru biyokütlesinin seçilen boyarmaddelerin renk giderimi için kullanılabilirliğinde atıksu ortamındaki etkinlikleri de araştırılmıştır.

pH optimizasyonu çalışmasında pH değerlerini ayarlamak için HCl ve NaOH çözeltileri kullanılmıştır. Denenen değerler arasında pH 1'de Red 3:1 boyarmaddesi için verim %64,29, Orange 13 boyarmaddesi için %76,26 olmasına rağmen yüksek H konsantrasyonunun biyosorpsiyonda yanıtıcı etkisi olabileceği düşünülerek uygun değer olarak kabul edilmemiştir. Bu durum, çözeltinin pH değerinin düşmesi ile birlikte artan proton konsantrasyonu ile fungal biyokütle üzerindeki aktif bölgelerin pozitif yükü yüklenmesi ve dolayısıyla boyarmadde molekülleri ile elektrostatik etkileşimin arttığı ancak kararsız bir durum sergilemesi nedeni ile uygun değer olarak seçilmemiştir. pH 1'den sonraki en yüksek verimin gözlendiği pH 2 değeri en uygun değer olarak seçilmiştir. pH 2'de Red 3:1 için giderim verimi %50,88, Orange 13 için

%59,33 ve Violet 1 için % 93,19 olarak bulunmuştur (Şekil 4.2.1., Şekil 4.3.1., Şekil 4.4.1.).

Boyarmaddeler, doymamış bağlar ve farklı fonksiyonel gruplara sahip kompleks aromatik organik bileşiklerdir. Bu nedenle farklı pH değerlerinde farklı iyonizasyon değerlerine sahiptir ve bu da boyarmadde molekülleri üzerindeki net yükü değiştirmektedir. Biyosorbent yüzey, farklı fonksiyonel grupları olan biyopolimerlere sahip olduğu için biyosorbent üzerindeki net yük de ortamın pH değerine bağlıdır. Dolayısıyla ortamın pH değeri sucul ortamlardan boyarmaddenin uzaklaştırılmasında önemli bir parametredir (Matheickal and Yu, 1997).

Tunali ve ark, Reaktif Red 198 ile *Aspergillus parasiticus* fungal biyokütlesi ile yaptıkları bir çalışmada optimum pH değeri olarak pH 2,0 değerini bildirmişlerdir (Tunali et al.,2009). Akar ve arkadaşları, *Agaricus bisporus* makrofungusu ve *Thuja orientalis* kozalağının karışık biyosorbentini kullanarak kesikli ve sürekli sistemde Reactive Blue 49 boyarmaddesinin biyosorbsiyonunu çalışmışlar ve optimum pH 1,0 olarak bulmuşlardır (Akar et al.,2009). Çolak ve arkadaşları (2009) *Paenibacillus macerans* ile yaptığı asidik boyarmadde biyosorpsiyonunda optimum pH'ı 1,0 olarak belirlemişlerdir (Çolak et al.,2009). Düşük pH değerlerinde biyosorbent yüzeyi protonca zengin olduğu için negatif yüklü boyarmadde anyonları pozitif yüklü biyosorbent bölgeleri arasındaki elektrostatik etkileşimi artırmakta ve bu da boyarmadde biyosorpsiyonun da artışa neden olmaktadır (Chiou and Chuang, 2006). Bu nedenle, benzer çalışmalarda elde edilen yüksek giderim değerleri asidik pH değerlerinde olmaktadır. Genellikle boyarmaddeye de bağlı olarak bulunan pH değerleri 1,0-3,0 arasında değişmektedir (Hu, 1996; Aksu, 2003; Tunali et al.,2009).

Boya konsantrasyonu çalışmasında, Red 3:1 boyarmaddesi için 25 ppm'de bulunan Q değerleri 21,12, Orange 13 için 25 ppm'de 22,93 ve Violet 1 için 75 ppm'de 67,40 olarak bulunmuştur (Şekil 4.2.2., Şekil 4.3.2., Şekil 4.4.2.). Seçilen konsantrasyon değerleri boyarmaddelerin giderimde en yüksek verimi sağladığı için uygun bulunmuştur. Seçilen değerlerin arttığı durumlarda verim oranlarında düşme gözlenmiştir. Başlangıç boyarmadde konsantrasyonu, sıvı ve katı faz arasındaki bütün moleküllerin kütle transfer dirençlerini yenmek için etkinleştirici bir güçtür (Shukla et al., 2002).

Çalkalama hızının biyosorpsiyon sürecini biyokütleyle boyarmaddenin temas etme hızı açısından etkisi olacağı düşünülmüştür. Denenen değerlerin artışı ile % verimin de arttığı gözlemlenmiştir. Ancak büyük ölçekli bir arıtım düşünüldüğünde uygulaması en kolay koşulların sağlanması tercih edileceğinden dolayı çalışmada çalkalama hızının en uygun değeri 150 devir/dk olarak seçilmiştir. Red 3:1, Orange 13 ve Violet 1 boyarmaddeleri için 150 devir/dk'de elde edilen verimler sırasıyla % 80,50, % 86,79 ve % 88,33'dir (Şekil 4.2.3., Şekil 4.3.3., Şekil 4.4.3.).

Süre optimizasyonu çalışmasında zamanın artması ile verimliliğin arttığı ancak biyokütlenin doyumluğa ulaşmasının ardından verimliliğin düştüğü gözlenmiştir. Bu çalışmada da her bir boyarmadde için en uygun süre 120 dk olarak belirlenmiştir. Red 3:1 % 88,20, Orange 13 % 90,35 ve Violet 1 % 93,90 verim göstermiştir (Şekil 4.2.4., Şekil 4.3.4., Şekil 4.4.4.). 120. dakikadan sonra biyoküttele bulunan ve boyarmaddeler için aktif bağlanma bölgeleri olarak görev yapabilecek bölgeler tamamen kaplanmaktadır. Bu nedenle 120. Dakikadan sonra boyarmadde ile temasa devam edilse bile aktif bölgelerde bağlanabilecek bir bölge olmadığından sonuçta büyük değişiklikler olmamaktadır. Literatürde farklı boya ve boyarmaddelerin biyosorpsiyonu için farklı biyosorbentlerin kullanımları sonucunda farklı sürelerde dengeye ulaşıldığı görülmektedir. Tatoba ve arkadaşları, (2011), *Galactomyces geotrichum* ile yaptıkları bir çalışmada temas süresini 24 saat olarak belirlemiştir (Tatoba et al., 2011). Wafaa ve arkadaşları (2009), *Aspergillus niger* ile Direkt Violet 1 ile yaptıkları bir çalışmada temas süresini 72 saat olarak belirlemişlerdir (Wafaa et al., 2009). Ali ve El-Mohamedy (2011), funguslarla yaptıkları bir çalışmada 9 günlük inkübasyon süresini en yüksek verim alındığı aralık olarak belirlemişlerdir (Ali, N.F., El-Mohamedy, R.S.R., 2011).

Sıcaklık optimizasyonu çalışmasında biyosorpsiyon mekanizmasının kimyasal bağların etkilenmesinden dolayı sıcaklık artışı ile azaldığı görülmüştür. En yüksek verim 25 °C'de elde edilmiştir. 25 °C'de Red 3:1 %91,70, Orange 13 %93,14 ve Violet 1 %93,81 verim göstermiştir (Şekil 4.2.5., Şekil 4.3.5., Şekil 4.4.5.). Düşük sıcaklıkta elde edilen bu yüksek biyosorpsiyon yüzdesi çevresel uygulamalar için umut verici olarak değerlendirilmektedir. Yüksek sıcaklıklarda elde edilen yüksek biyosorpsiyon değerlerinin uygulanabilirliği maliyet açısından bir sınırlama ile karşı karşıyadır. Bu nedenle çevresel uygulamalarda endüstrinin koşulları da göz önünde bulundurularak, ilave bir ısıtma-soğutma sürecine bağımlı olamayan arıtım teknolojileri öne

çıkmaktadır. Bu nedenle optimizasyon çalışmalarında geniş bir sıcaklık aralığı denenmesi ve bu değerlerdeki değişimin biyosorpsiyon miktarını olumsuz yönde etkilememesi ve birbirine yakın değerlerin elde edilmesi, sıcaklık açısından geniş bir tolerans sunmaktadır. Tekstil endüstrisinde yapılan boyama ve diğer işlemlerde yüksek sıcaklıkların kullanıldığı süreçlerin var olması nedeni ile genellikle tekstil endüstrisinin atık sularının sıcaklık değerleri yüksek olmaktadır. Bu nedenle bu tez çalışmasında sıcaklık değerinin her üç boyarmadde için renk giderimi üzerine etkisinin araştırıldığı deneylerde elde edilen veriler göstermektedir ki, sıcaklığın değişimi ile biyosorpsiyon kapasitesi çok fazla değişmemektedir. Dolayısı ile söz konusu boyarmaddeleri içeren tekstil atıksularının arıtımı için denenen *S. cerevisiae* fungal biyokütlesinin kullanım potansiyeli vardır. Bu potansiyel sıcaklık değişiminden de etkilenmemektedir. Çalışmada denenen boyarmaddeleri içeren tekstil atık sularının arıtım sürecinde sıcaklığı düşürmeden ya da herhangi bir değişiklik yapmaya gerek olmadan arıtım süreci uygulanabilir olması önemli bir üstünlük olarak değerlendirilmektedir.

Optimizasyon çalışmasının son basamağı olan boyarmaddeye ilave edilen biyokütle miktarı çalışmasında Red 3:1 boyarmaddesi için 0,05 g, Orange 13 için 0,025 g, Violet 1 için 0,05 g en yüksek verimi göstermiştir. Verimler sırası ile %96,29, %93,49 ve %95,72 olarak bulunmuştur (Şekil 4.2.6., Şekil 4.3.6., Şekil 4.4.6.). Biyokütle miktarı arttıkça verimin düştüğü gözlenmiştir. Büyük ölçekli düşünce olursak az miktarda biyokütle kullanımı ile elde edilen giderim yüzdeleri oldukça yüksek bir başarıya sahiptir. Kumar ve arkadaşları, 2006'ya göre biyokütle miktarının artması ile biyosorpsiyon veriminin artması, çözeltide yüksek miktarda biyosorbent bulunması durumunda hızlı bir yüzeysel biyosorpsiyonu gerçekleşmesi ve bu nedenle boyarmaddenin tutulabileceği etkin yüzeylerin hızla dolması ile açıklanabilir (Kumar et al., 2006).

Çabuk ve arkadaşları 2002, 3 farklı fungal biyokütleyle kimyasal ön işlemler uygulamış ve verimlerini araştırmıştır. Hidrojen peroksit, glutraldehit ve otoklav muamelesi uyguladığı biyokütlelerde yüksek verimler elde etmiştir (Çabuk et al. 2002). Bu tez çalışmasında renk giderim verimini arttırmak amacı ile biyokütleyle bazı kimyasal ön işlem uygulanmış ve belirlenen optimum koşullarda denenmiştir. Red 3:1 boyarmaddesi için en yüksek verimi hidrojenperoksit ile ön işlem yapılmış biyokütle ilavesi göstermiştir. Bu çalışma sonucunda Red 3:1 boyarmaddesi %97,31 oranında

giderilmiştir. Orange 13 boyarmaddesi için en yüksek giderim karışık biyokütle ile gerçekleştirilmiştir. Giderim verimi %94,71'e çıkarılmıştır. Son olarak Violet 1 boyarmaddesi içinde karışık biyokütle ilavesi yapılan çalışmada verim %98,01'e yükselmiştir (Şekil 4.5.). Uzun ve arkadaşları 2011, maya hücrelerini modifikasyona uğratarak atık sulardaki yüksek metal iyon konsantrasyonunun düşürebileceğini göstermişlerdir (Uzun et al., 2011). Atık sulardaki kirleticilerin sağlık açısından ve çevre açısından önemi düşünüldüğünde ön işlem uygulamaları ile yapılacak olan çalışmalarla giderim verimliliklerinin artırılması umut verici sonuçlar doğurmaktadır.

Atık sularda tez çalışmasının uygulanabilirliğini belirleyebilmek için sentetik atık su uygulaması yapılmıştır. Laowansiri (2011)'nin yaptığı bir çalışmadan sentetik atık su bileşiminden yararlanılarak bazı değişiklikler yapılmış ve uygulanmıştır (Laowansiri, 2011). Yapılan denemeler sonucunda Red 3:1 boyarmaddesi boya giderim verimi %88,63, Orange 13 %78,5, Violet 1 %89,98 ve Karışık boyarmaddeler ile yapılan denemede %41,32 bulunmuştur (Çizelge 4.6.). Büyük ölçeklerde uygulanabilirlik açısından elde edilen değerler umut verici görülmektedir. Verimlerin saf su ile yapılan çalışmalara göre düşmesinin sebebi, sentetik atık su içeriğinde bulunan organik ve anorganik maddelerin olması ve biyokütlenin bu maddelerle de temas halinde olması ve yıkmaya çalışmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Kamaljit and Sucharita, 2011).

S. cerevisiae kuru biyokütlesinin Red 3.1 boyarmaddesi ile karıştırılması öncesi ve sonrasında yapılan FTIR spektrum tarama sonuçları Şekil 4.7.1'de verilmiştir. *S. cerevisiae* kuru biyokütlesi ile Red 3.1 boyarmaddesi için optimizasyon çalışmalarında belirlenen koşullar sabit tutularak yapılan renk giderim çalışmasından sonra *S. cerevisiae* fungal biyokütlesinin yapısında oluşan değişimler FTIR spektrum taraması ile belirlenmiştir. *S. cerevisiae* fungal biyokütlesinin Red 3:1 ile temasından sonra 2927,85-2925,93 C-H gerilme titreşimleri görülmüştür. Yaklaşık 3400 cm⁻¹ de görülen absorpsiyon suyun -OH grubundan ya da alifatik ve aromatik gruplardan da gelebilir. Ayrıca, 1546,86 C=C bağının şiddetinde bir artış gözlenirken 1382,92 ve 1228,62 de gözlenen bantlar C-C titreşimleridir. 1228,62 de C-O gerilme titreşimleri görülmektedir. *S. cerevisiae* fungal biyokütlesini hidrojen peroksitle kimyasal ön işleme tabi tuttuktan sonra görülen değişimler Şekil 4.7.1.(c)'de görülmektedir. 1546,86 C=C bağının şiddetinde bir artış gözlenmiştir. Ayrıca 621,06 C-O gerilme

titreşimleri görülmektedir. *S. cerevisiae* fungal biyokütlesinin Red 3:1 ile temasından sonra yapılan FTIR spektrum (Şekil 4.7.1 b) sonuçları ile hidrojen peroksit ile kimyasal ön işleme tabi tutulan *S. cerevisiae* fungal biyokütlesinin Red 3:1 ile temasından sonra yapılan FTIR spektrumu (Şekil 4.7.1 d) karşılaştırıldığında benzer değişimlerin olduğu söylenebilir. *S. cerevisiae* fungal biyokütlesinin Red 3:1 ile temasından sonra görülen 1546,86 C=C bağının şiddetindeki artış benzer biçimde hidrojen peroksit ile kimyasal ön işleme tabi tutulan *S. cerevisiae* fungal biyokütlesinin FTIR spektrumunda da görülmektedir. Ayrıca hidrojen peroksit ile kimyasal ön işleme tabi tutulan *S. cerevisiae* fungal biyokütlesinin Red 3:1 ile temasından sonra yapılan FTIR analizinde 1544,93 C=C bağının şiddetindeki artışta ön işlem tabi tutulan biyokütlenin daha yüksek renk giderim yeteneğine sahip olmasında C=C bağının etkili olduğu söylenebilir.

S. cerevisiae kuru biyokütlesinin Orange 13 boyarmaddesi ile karıştırılması öncesi ve sonrasında yapılan FTIR spektrum tarama sonuçları Şekil 4.7.2'de verilmiştir. *S. cerevisiae* kuru biyokütlesi ile Orange 13 boyarmaddesi için optimizasyon çalışmalarında belirlenen koşullar sabit tutularak yapılan renk giderim çalışmasından sonra *S. cerevisiae* fungal biyokütlesinin yapısında oluşan değişimler FTIR spektrum taraması ile belirlenmiştir. *S. cerevisiae* fungal biyokütlesinin Orange 13 ile temasından sonra 2927,85-2925,93 C-H gerilme titreşimleri görülmüştür. Yaklaşık 3400 cm⁻¹ de görülen absorpsiyon suyun -OH grubundan ya da alifatik ve aromatik gruplardan da gelebilir. Ayrıca, 1544,93 C=C bağının şiddetinde bir artış gözlenirken 1386,78 de gözlenen bantlar C-C titreşimleridir. 1060,82 de C-O gerilme titreşimleri görülmektedir. *S. cerevisiae* fungal biyokütlesini fosforik asit ve dimetil sülfoksit ile kimyasal ön işleme tabi tutuktan sonra görülen değişimler Şekil 4.7.2.(c)'de görülmektedir. 1546,86 C=C bağının şiddetinde bir artış gözlenmiştir. *S. cerevisiae* fungal biyokütlesinin Orange 13 ile temasından sonra yapılan FTIR spektrum (Şekil 4.7.2 b) sonuçları ile hidrojen peroksit ile kimyasal ön işleme tabi tutulan *S. cerevisiae* fungal biyokütlesinin Orange 13 ile temasından sonra yapılan FTIR spektrumu (Şekil 4.7.2 d) karşılaştırıldığında benzer değişimlerin olduğu söylenebilir. *S. cerevisiae* fungal biyokütlesinin Orange 13 ile temasından sonra görülen 1544,93 C=C bağının şiddetindeki değişim benzer biçimde fosforik asit ve dimetil sülfoksit ile kimyasal ön işleme tabi tutulan *S. cerevisiae* fungal biyokütlesinin FTIR spektrumunda da

görülmektedir. Ayrıca fosforik asit ve dimetil sülfoksit ile kimyasal ön işleme tabi tutulan *S. cerevisiae* fungal biyokütlesinin Orange 13 ile temasından sonra yapılan FTIR analizinde 1544,93 C=C bağının şiddetindeki artışta ön işlem tabi tutulan biyokütlenin daha yüksek renk giderim yeteneğine sahip olmasında C=C bağının etkili olduğu söylenebilir.

S. cerevisiae kuru biyokütlesinin Violet 1 boyarmaddesi ile karıştırılması öncesi ve sonrasında yapılan FTIR spektrum tarama sonuçları Şekil 4.7.3'de verilmiştir. *S. cerevisiae* kuru biyokütlesi ile Violet 1 boyarmaddesi için optimizasyon çalışmalarında belirlenen koşullar sabit tutularak yapılan renk giderim çalışmasından sonra *S. cerevisiae* fungal biyokütlesinin yapısında oluşan değişimler FTIR spektrum taraması ile belirlenmiştir. *S. cerevisiae* fungal biyokütlesinin Violet 1 ile temasından sonra 2927,85 C-H gerilme titreşimlerinde azalma görülmüştür. Yaklaşık 3400 cm⁻¹ de görülen absorpsiyon suyun -OH grubundan ya da alifatik ve aromatik gruplardan da gelebilir. Ayrıca, 1625,94 C=C bağının şiddetinde bir artış gözlenirken 1390,63 de gözlenen bantlar C-C titreşimleridir. 1031,89 de C-O gerilme titreşimleri görülmektedir. *S. cerevisiae* fungal biyokütlesini fosforik asit ve dimetil sülfoksit ile kimyasal ön işleme tabi tutuktan sonra görülen değişimler Şekil 4.7.3.(c)'de görülmektedir. 1546,86 C=C bağının şiddetinde bir artış gözlenmiştir. *S. cerevisiae* fungal biyokütlesinin Violet 1 ile temasından sonra yapılan FTIR spektrum (Şekil 4.7.3 b) sonuçları ile hidrojen peroksit ile kimyasal ön işleme tabi tutulan *S. cerevisiae* fungal biyokütlesinin Violet 1 ile temasından sonra yapılan FTIR spektrumu (Şekil 4.7.3 d) karşılaştırıldığında benzer değişimlerin olduğu söylenebilir. *S. cerevisiae* fungal biyokütlesinin Violet 1 ile temasından sonra 1544,93 C=C bağının şiddetinde herhangi bir değişim gözlenmemiştir. Ancak, fosforik asit ve dimetil sülfoksit ile kimyasal ön işleme tabi tutulan *S. cerevisiae* fungal biyokütlesinin FTIR spektrumunda da görülebileceği gibi 1544,93 C=C titreşiminde bir artış gözlenmiştir. Ayrıca fosforik asit ve dimetil sülfoksit ile kimyasal ön işleme tabi tutulan *S. cerevisiae* fungal biyokütlesinin yapılan FTIR analizinde 1546,86 C=C bağının şiddetindeki artışta ön işlem tabi tutulan biyokütlenin daha yüksek renk giderim yeteneğine sahip olmasında C=C bağının etkili olduğu söylenebilir.

Çevresel alıcı ortamlarda boyarmaddelerin oluşturduğu kirliliklerin ışık geçişi, sıcaklık artışı ve kirlenici yük açısından sergilediği süreçler oldukça iyi bilinmektedir.

Bu durumla birlikte boyarmaddelerin kendilerinin ya da alıcı ortamda çeşitli mikroorganizmaların metabolik faaliyetleri sonucu oluşan boyarmaddelerin yıkıma uğratılması sonucunda kalan bileşiklerin toksik etki oluşturması da önemli bir sorundur. Bu çalışma kapsamında denenen boyarmaddelerin 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.

Mikrobiyal toksisite testi sonuçlarına göre elde edilen veriler umut vericidir. Red 3:1 boyarmaddesinin konsantrasyonun 5. dakika EC_{50} değeri renk giderimi öncesi %5 bulunurken, renk giderimi sonrası bu değer %55 bulunmuştur. 15. dakika EC_{50} değerleri ise renk giderimi öncesi %6, renk giderimi sonrasında bu değer %22 bulunmuştur (Şekil 4.8.1., Şekil 4.8.2., Şekil 4.8.3.). Temas süresinin artması ile toksisite gideriminin düşmesi, biyokütlenin doygunluğa ulaşması ile açıklanabilir. Orange 13 boyarmaddesinin 5. dakika EC_{50} değeri renk giderimi öncesi %64, sonrasında %86 bulunurken 15. dakika EC_{50} değerleri ise renk giderimi öncesi %60 ve renk giderimi sonrasında ise yine 5. dakikadaki değerle aynı %86 bulunmuştur. Son olarak Violet 1 boyarmaddesinin 5. dakika EC_{50} değeri renk giderimi öncesi %6, renk giderimi sonrasında %102 ve 15. dakika EC_{50} değerleri ise renk giderimi öncesi %6, renk giderimi sonrası ise %53 bulunmuştur. Karşılaşılan bu farklılıklar boyarmaddelerin kimyasal yapılarının farklılıkları ile açıklanabilir.

BÖLÜM 6

KAYNAKLAR DİZİNİ

Addison-Wesley Publishing Company, 733s.

Akar, S.T., Görgülü, A., Kaynak, Z. et. al., 2009, Biosorption Reactive Blue 49 dye under batch and continuous mode using a mixed biosorbent of macro-fungus *Agaricus bioporus* and *Thuja orientalis* cones, *Chemical Engineering Journal*, 148, pp. 26-34.

Aksu, Z., Dönmez, G., 2003, A Comparative Study on The Biosorption Characteristics of Some Yeasts for Remazol Blue Reactive Dye, *Chemosphere*, 50:1075-1083.

Aksu, Z., 2003, Reactive dye bioaccumulation by *Saccharomyces cerevisiae*, *Process Biochem.*,38, pp. 1437 – 1444.

Ali,N.F., El-Mohamedy,R.S.R., 2011, Microbial decolourization of textile waste water,*Journal of Saudi Chemical Society*.

Al-Degs Y., Khraisheh MA, Ailen S.J., Ahmad MN., 2000, Effect of Carbon Surface Chemistry on the Removal of Reactive Dyes from Textile Effluent, *Water Res.*, 34:927-35.

Amaral, P.F.F., Fernandes, D.L.A., Tavares, A.P.M., Xavier, A.B.M.R., Cammarota, M.C., Coutinho, J.P.A., Coelho, M.A.Z., 2004. Decolorization of Dyes From Textile Wastewater by *Trametes versicolor*. *Environ. Technol.*, 25: 1313-1320.

An, H., Qian, Y., Gu, X. and Tang, W. Z., 1996, Biological Treatment of dye Wastewaters Using an Anaerobic-oxic System, *Chemosphere*, 33(12) : 2533-2542.

Anliker, R., 1977 Color chemistry and the environment. *Ecotoxicol. Environment Saf.* 1, 211-237.

Anonim, 1998, [http://ifcml.ifc.org/ifcext7envk^WB/\\$FFLE/dye_PPAH.pdf](http://ifcml.ifc.org/ifcext7envk^WB/$FFLE/dye_PPAH.pdf). Azmi W., Sani K. And Bajerjee

Banat, I.M., Nigam, P., Singh, D. and Marchant, R., 1996, Microbial Decolorization of Textil-Dye Containing Effluents: A Review. *Bioresource Technology*, 58: 217-227.

Başer, İ., İnancı, Y., 1990, Boyar Madde Kimyası. Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Yayınları, 47-52, 35-37, 90-187.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Brown, D., 1987, Effects of colorants in the aquatic environment, *Exotoxicology I. Environ. Saf.*, 13, 139-147
- Bügiç, H., Gökçay, C.F., Hasırcı, N., 1997, Color Removal by White Rot Fungi, *Global Environmental Biotechnology*, 211-222.
- Carliell, C.M., Barclay, S.J., Naidoo, N., Buckley, C.A., Mulholland, D.A., Senior, E., 1995, Microbial Decolourisation of a Reactive Azo Dye Under Anaerobic Conditions, *Water SA* 21, 61-69.
- Chinwetkitvanich, S., Tuntoolvest, M., Panswad, T., 2000, Anaerobic Decolorization of Reactive Dye Bath Effluents by a Two-Stage UASB System with Tapioca as a Co-Substrate", *Wat.Res.*, 34, 2223-2232.
- Chiou, M.S., Chuang, G.S., 2006, Competitive adsorption of dye metanil yellow and RB15 in acidic solutions on chemically cross-linked chitosan beads, *Chemosphere*, 62, 731-740.
- Chung, K.T., Stevens, S.E., Jr. Cerniglia, C.R., 1992, The reduction of azo dyes by the intestinal microflora, *Critical Review Microbiology*, 18, 175-190.
- Ckhakraborty, S., Purkait, M.K., DasGupta, S., De, S., Basu, J.K., 2002, Nanofiltration of Textile Plant Effluent for Color Removal and Reduction in COD, *Separation and Purification Technology*, AIP00: 1-11.
- Clarke, E.A., Anliker, R., 1980, Organic dyes and pigments. *Hand-book of environmental chemistry, anthropogenic compounds, Part A. Vol. 3*, 181-215, Springer, New York.
- Cripps, C., Bumpus, J.A., Aust, S.D., 1990, Biodegradation of azo and heterocyclic dyes by *Phanerochaete chrysosporium*. *Appl. Environment Microbiology*, 56: 1114-1118.
- Crini G., 2005, Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal, *Bioresource Technology* 97 1061–1085.
- Çabuk, A., 2005, Pb⁺² Biosorption by pretreated fungal biomass, *Turkish Electronic Journal of Biotechnology*, 29, 23-28.
- Çetin, D., Dönmez, G., 2005, Decolorization of Reactive Dyes by Mixed Cultures Isolated From Textile Effluent Under Anaerobic Conditions, *Enzyme and Microbial Technology*, 7: 926-930.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Çolak, F., Atar, N., Olgun, A., 2009, Biosorption of acidic dyes from aqueous solution by *Paenibacillus macerans*: Kinetic, thermodynamic and equilibrium studies, *Chemical Engineering Journal*, 150, 122-130.
- Dansehvar, N., Rabbani, M., Modirshahla, N., Behnajady, M.A., 2005, Photooxidative degradation of Acid Red 27 in a tubularcontinuous-flow photoreactor: influence of operational parameters and mineralization products, *Journal of Hazardous Materyal*, B 118, 155-160.
- De Angelelis, F.E., Rodrigues, G.S., 1987, Azo dyes removal from industrial effluents using yeast biomass, *Arquivos De Biologia E. Tecnologia*, 30, 301-309.
- Diniz, W., Weber, M.E., Volesky, B., Naja, G., 2008, Column biosorption of lanthanum and europium by *Sargassum*, *Water Research*, 42,363-371.
- Donlon, B., Razo-Flores, E., Luijten, M.,Swarts, H., Lettinga, G., Field, J., 1997, Detoxification and partial mineralization of the azo dye mordant orange 1 in a continuous upflow anaerobic sludge-blanked reactor, *Appl. Microbiology Biotechnology*, 47, 83-90.
- Eaton, D., Chang, H.M., Kirk, T.K., 1980, Fungal decolorization of kraft bleach plant effluent, *Tappi Journal*, 63, 103-109.
- Ekici, P., Leupold G., Parlar, H., 2001, Degradability of selected azo dye metabolites in activated sludge systems, *Chemosphere* 44, 721-728.
- Erdem, B., 2004, Na-Bentonit ve Organo-Bentonit üzerine boya adsorpsiyonunun incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 74s.
- Field, J.A, Stams, A.J.M., Kato, M., Schraa, G., 1995, Enhanced degradation of aromatic pollutant in coculture of anaerobic and aerobic bacterial consortia. *Antonie van Leeuwenhoek* 67, 47-77.
- Fu, Y., Viraraghavan, T., 1999, Publications removal of Acid Blue 29 from an aqueous solution by fungus *Aspergillus niger*, In: Nikolaidis, 3th Mid-Atlantic Industrial and Hazardous Waste Conference, USA, 510-519.
- Fu, Y., Viraraghavan, T., 2000, Removal of a dye from an aqueous solution by fungus *Aspergillus niger*, *Water Qual. Res. J. Canada*, 35, 95-111.
- Fu, Y., Viraraghavan, T., 2001, Fungal decolorization of dye wastewater: a Review, *Biosource Technology*, 79, 251-262.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Fukuzumi, T., 1980, Microbial Decolorization and Defoaming of Pulping Waste Lkjuors in Lignin Biodegradation", Potential Applications CRC press, 1: 215-230.
- Gadd, G.M., 2009, Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 84, 13-28.
- Gallagher, K.A., Heaty, M.G., Ailen, S.J., 1997, Biosorption of Synthetic Dye and Metal Ions From Aqueous Effluents using Fungal Biomass, Global Environmental Biotechnology, 27-50.
- Ganes, R., Boardman, G.D., Michelsen, 1994, Decolorization of azo dyes in sludges, Waterres., 28, 1367-1376.
- Ganish, R, Boardman, G., Michelsen, D., 1994, Fate of Azo Dyes in Sludges, Wat.Res., 28 (6): 1367-1376.
- Gao, D., Wen, X., Zeng, Y., Qian, Y., 2006, Decolourization of a textile reactive dye with *Phanerochaete chrysosporium* incubated in different ways under non-sterile conditions, Water Practice Technology, 5, 10801-10806
- Gupta R., Ahuja P., Khan S., Saxena R.K., Mohapatra H., 2000, Microbial biosorbents: Meeting challenges of heavy metal pollution in aqueous solutions, Current Science, Volume 78, 8, 967-73.
- Gupta, G. S., Prasad, G., Singh, V. N., 1990, Removal of chrome dye from aqueous solutions by mixed adsorbents: fly ash and coal, Water Res., 24, 45-50.
- Hao, O.J., Kim, H., Chang, P.C., 2000, Decolorization of wastewater, Critical Review Environment Science Technology, 30, 449-505.
- Haugh, W., Schmidt, A, Nörtemann, B., Hempel D.C., Stolz, A, Knackmuss, H.J., 1991, Mineralization of the sulfonated azo dye mordant yellow 3 by 6-ammonaphthalene-2-sulfonate-degradm bacterial consortium, Applied and Environmental Microbiology, 57, 3144-3149.
- Hosono, M., Arai, M., Yamamoto, I., Shimizu, K., Sugiyama, M., 1993, Decoloration and degradation of azo dye in aqueous solution of super saturated with oxygen by irradiation of high-energy electron beams, Applied Radiation Iso., 44, 1199-1203.
- Hu, T.L., 1996, Removal of reactive dyes from aqueous solution by different bacterial genera, Water Science Technology, 34, 89-95.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Hu, T.L., Wu, S.C., 2001, Assessment of the effect of dye RP2B on the growth of a nitrogen fixing *Cyanobacterium* – *Anabaena* sp. *Bioresource Technology*, 77, 93-95.
- Jones, J.J., Falkinham III. J.O., 2003, Decolorization of malachite green and crystal violet by waterborne pathogenic mycobacteria, *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, 7, 2323-2326.
- Kahraman, S., Asma, D., Erdemoglu, D., Yesilada, Ö., 2005, Bisorption of copper(II) by live and dried of the white-rot fungi *Phanerochaeta chrysosporium* and *Funalia trogii*, *Engineering Life Science*, 5, 72-77.
- Kamaljit, S., Sucharita. A., 2011, Removal of synthetic textile dyes from wastewaters: A Critical Review on Present Treatment Technologies Department of Applied Chemical Sciences & Technology, Guru Nanak Dev University, Amritsar, India.
- Kapdan, I.K., Kargı, F., McMullan, G., Marchant, R., 2000, Effect of Environmental conditions on biological decolorization of textile dyestuff by *C. versicolor*, *Enzyme Microbiology Technology*, 26, 381-387.
- Karaca, H., 2006, Tekstil boyarmaddelerinin mikrobiyal renk giderimi, yüksek lisans tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, s1-25.
- Kestioğlu, K., Yalılı, M., 2006, Yüksek KOİ içerikli tekstil atık sularının kimyasal çökeltim ve adsorpsiyon yöntemleriyle arıtılabilirliği, *Ekoloji*, 59, 27-31.
- Knackmuss, H.J., 1996, Basic knowledge and perspectives of bioelimination of xenobiotic compounds, *Journal of Biotechnology* 51, 287-295.
- Knapp J.S., Nevvby P.S., Reece L.P., 1995, Decolorization of dyes by wood-rotting basidiomycete fungi, *Enzyme Microbial Technology* 17, 664-668.
- Knapp J.S., Nevvby P.S., 1999, The Decolourization of a chemical industry effluent by white rot fungi, *Water Res.*, 33, 575-577.
- Kök, K., 1998, Endüstriyel atık sular ve uygulanabilecek kontrol ve yöntemler, I. Atık Su Sempozyumu, Kayseri, 96-101.
- Kumar, M.N., Sridhari, T.R., Bhavanl KJD., Dutta, P.IC., 1998, Trends in color removal from textile mili effluents, *Colorage* 40, 25-34.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Kumar, K.V., Ramamurthi V., Sivanesan, S., 2006, Biosorption of malachite green, a cationic dye onto *Pithophora sp.* a fresh water algae, *Dyes Pigments*, 69, 74-79.
- Lankinen, V.P., Inkeroinen, M.M., Pellinen, J., Hatakka, A.I., 1991, The onset of lignin-modifying enzymes, decrease of AOX and color removal by white rot fungi grown on bleach plant effluents, *Water Science Technology*, 24, 189-198.
- Laowansiri, S., 2011, Kinetic and efficiency of reactive dye sorption by plant biomass, *Research Journal of Applied Sciences*, 6, 15-19.
- Lopez, C., Mielgo, I., Moreira, M.T., Feijoo, G., Lema J.M., 2002, Enzymatic membrane reactors for biodegradation of recalcitrant compounds application to dye decolourisation, *Journal of Biotechnology*, 99, 249-257.
- Manning, B.W., Cemiglia, C.E., Federle, T. W., 1985, Metabolism of the benzidine-based azo dye direct black 38 by human intestinal mikrobiota, *Applied Environment Microbiology*, 1, 10-15.
- Matheickal, J.T., Yu, Q., 1997, Biosorption of lead (II) from aqueous solutions by *Phellinus badius*, *Miner. Eng.*, 10, 947-957.
- Mazmancı, M.A., Ayten, N., AY, T., Ünyayar, A., Erkurt, E.A., 2006, *Luffa cylindrica*' ya tutuklanmış beyaz çürükçül fungus *Funali trogii* ATCC 200800 ile drimaren blue K2RL boyarmaddesinin renk giderimi, 5. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, İstanbul.
- McMullan, G., Meehan, C., Conneely, A., Kirby, N., Robison, T., Nigam, P., Banat, I.M., Mrchant, R., 2001, Microbial decolourisation and degradation of textile dyes, *Microbiology Biotechnology*, 26, 81-87.
- Medvedev, Z.A., Crovne, H.M., Medvedeva-M-N., 1988, Age related variations of hepatocarcinogenic effect of azo dye (3-MDAB) as linked to the level of hepatocyte polyploidization, *Mech-Ageing-Dev. Dec.* 46, 159-174.
- Michel F.C., Dass, S.B., Grulke, E.A, Reddy, C.A., 1991, Role of manganese peroxidases of *Phanerochaete chrysosporium* in the decolorization of kraft bleach plant effluent, *Applied Environment Microbiology*, 57, 2368-2375.
- Minussi, R.C., De Moraes, S.G., Pastore, G.M., Duran, N., 2001, Biodecolorization screening of synthetic dyes by four white – rot fungi in a solid medium: possible role of siderophores, *Letters in Applied Microbiology*, 33, 21-25.
- Misra, G., Tripathy, M., 1993, A Critical Review of the Treatments for decotourization of textile effluent, *Colourage*, 40, 35-38.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Nagarathnamma, R., Bajpai, P., 1999, Decolorization and detoxification of extraction-stage effluent from chlorine bleaching of kraft pulp by *Rhizopus oryzae*, Applied and Environmental Microbiology, 3, 1078-1082.
- Nasser, N.M., El-Geundi, M., 1991, Comparative cost of colour removal from textile effluents using natural adsorbents, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 50, 257-264.
- Nemerov, N.L., 1978, Industrial Water Pollution Characteristic and Treatment.
- Nigam, P., Marchant, R., 1995, Selection of the substratum for composing biofilm system of textile decolourizing bacteria, Biotechnology Letter, 17, 993-996.
- Nigam, P., Armour, G., Banat, I.M., Singh, D., Marchant, R., 2000, Physical removal of textile dyes from effluents and solid-state fermentation of dye-adsorbed agricultural residues, Bioresource Technology, 72, 219-226.
- Nigam, P., Banat, I.M., Singh, D., Marchant, R., 1996, Microbial process for the decoloration of textile effluent containing azo, diazo and reactive dyes, Proc Biochem., 31, 435-42.
- Nilsson, I., Möller, A., Mattiasson, B., Rubindamayugi, M.S.T., Welander, U., 2006, Decolorization of synthetic and real textile wastewater by the use of white – rot fungi, Enzyme and Microbial Technology, 38, 94-100.
- Ogavva, T., Yatome, C., 1990, Biodegradation of azo dyes in multistage rotating biological contactor immobilized by assimilating bacteria, bull, Environmental Contam. Toxicology, 44, 561-566.
- O'Neill, C, Havvkes, F.R., Hawkes, D.L., Lourenco, N.D., Pinheiro, H.M., Delee, W., 1999, Colour in textile effluents-sources, measurement, discharge consents and simulation: a review, Journal of Chemical Technology and Biotechnology 74, 1009-1018.
- O'Neill, C, Lopez, A, Esteves, S., Hawkes, F.R., Havvkes, D.L., Wilcox, S., 2000, Azo-dye degradation in an anaerobic-aerobic treatment system operating on simulated textile effluent, Applied Microbiology and Biotechnology, 53, 249-254.
- Özmiğç, S., Kargı, F., 2004, Toz aktif çamurun değişik boyarmaddelerin gideriminde biosorpsiyon performansının değerlendirilmesi, I. Ulusal Çevre Kongresi, Sivas, 479-486.
- Pagga, U., Brown, D., 1986, The degradation of dyestuffs: Part II behaviour of dyestuffs in anaerobic biodegradation tests, Chemosphere, 15, 479-491.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Panswad, T., Luangdilok, W., 2000, Decolorization of reactive dye with different molecular structures under different environmental conditions, *Water Resource*, 34, 4277-4184.
- Panswad, T., Iamsamer, K., Anotai, J., 2001, Decolorization of azo- reactive dye by polyphosphate and glycogen accumulating organisms in an anaerobic-aerobic sequencing batch reactor, *Bioresource Technology*, 76, 151-159.
- Percy, A.J., Moore, N., Chipman, J.K., 1989, Formation of nuclear anomalies in rat intestine by benzidine and its biliary metabolites, *Toxicology*, 57, 217-223.
- Polmann, J.K., Breckenridge, C.R., 1996, Biomass-mediated binding and recovery of textile dyes from waste effluents, *Textile Chemistry and Colorist*, 28, 31-35.
- Poots, V.J.P., McKay, J.J., 1976, The removal of acid dye from effluent using natural adsorbents II wood, *Water Resource*, 10, 1067-1070.
- Raffi, F., Moore, J.D., Ruseler, J.G.H., Cerniglia, C.E., 1995, Bacterial reduction of azo dyes used in foods, drugs and cosmetics, *Microecology and Therapy*, 25, 147-156.
- Raghavacharya, C., 1997, Colour removal from industrial effluents a comparative review of available technologies, *Chemical Engineering World* 32, 53-54.
- Rajaguru, P., Kalaiselvi, K., Palanivel M., Subburam, V., 2000, Biodegradation of azo dyes in a sequential anaerobic-aerobic system, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 54, 268-273.
- Ramchandran, S., Das, M., Khanna, S.K., 1994, *Fd. Chemical Toxicity*, 32, 559-563.
- Ramsay, J.A., Nguyen, T., 2002, Decoloration of textile dyes by *Trametes versicolor* and its effect on dye toxicity, *Biotechnology Letters*, 24, 1757-1761.
- Rao, K.L., Krishnaiah, L.N., Ashutosh, K., 1994, Colour removal from a dyestuff industry effluent using activated carbon, *Indian Journal of Chemical Technology*, 1, 13-19.
- Razo-Flores E., Luijten M., Donlon B., Lettinga G., Field J., 1997, Biodegradation of selected azo dyes under methanogenic conditions, *Water Science Technology* 36, 65-72.
- Renganathan, S., Thilagaraj, W.R., Miranda, L.R., Gautam, P., Velan, M., 2006, Accumulation of acid Orange 7, Acid Red 18 and Reactive Black 5 by growing *Schizophyllum commune*, *Bioresource Technology*, 97, 2189-2193.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Revenkar, M.S., Lele, S.S., 2007, Synthetic dye decolorization by white rot fungus, *Ganoderma* sp. WR-1, *Bioresource Technology*, 98, 775-780.
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., Nigam, P., 2001, Remediation of dyes in textile effluent: a Critical Review on Current Treatment Technologies with a Proposed Alternative, *Bioresource Technology*, 77, 247-255.
- Robinson, T., Chandran, B., Nigam, P., 2001, Studies on the production of enzymes by white-rot fungi for the decolourisation of textile dyes, *Enzyme and Microbial Technology* 29, 575-579.
- Sar P., Kazy SK., Asthana RK., Singh SP., 1999, Metal adsorption and desorption by lyophilized *Pseudomonas aeruginosa*, *Int Biodeterior Biodegradation*, 44, 101-110.
- Selvam, K., Swaminathan, K., Keo-Sang, C., 2003, Microbiol decolorization of azo dyes and dye industry effluent by *Fomes lividus*, *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 19, 591-593.
- Shaul, G.M., Holdworth, T.J., Dempsey, C.R., Dostal, K.A., 1991, Fate of water soluble azo dyes in the activated sludge process, *Chemosphere* 22, 107-119.
- Shin, M., Nguyen, T., Ramsay, J., 2002, Evaluation of support materials for the surface immobilization and decolorization of amaranth by *Trametes versicolor*, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 60, 218-233.
- Shukla, A., Zhang, Y., Dubey, P. et. al., , 2002, The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water, *Journal of Hazardous Material*, 95, 137-152.
- Slokar, Y.M., Le Marechai, A.M., 1997, Methods of decoloration of textile wastewaters, *Dyes Pigments* 37, 335-356.
- Socha, K., 1991, Treatment of textile effluents, *Textile Month* , 12, 52-56.
- Swamy, J., 1998, The biodecoloration of textile dyes by white – rot fungus *Trametes versicolor*, A Master Thesis Submitted to The Department of Chemical Engineering, 1-100.
- Şen, S., Demirer, G.N., 2003, Anaerobic treatment of real textile wastewater with a fluidized bedreactor, *Water Research*, 37, 1868-1878.
- Talarposhti, A.M., Donnelly, T., Anderson, G.K., 2000, Colour removal from a simulated dye wastewater using a two-phase anaerobic packed bed reactor, *Water Research*, 35, 425-432.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Tan, N. C. G., Prenafeta-Boldua, F. X., Opsteeg, J. L., Lettinga, G. and Field, J. A., 1999, Biodegradation of azo dyes in cocultures of anaerobic granular sludge with aerobic aromatic amine degrading enrichment cultures, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 51, 865-871.
- Tatoba R. Waghmode A., Mayur B. Kurade B., Sanjay P. Govindwar, A., 2011, Time dependent degradation of mixture of structurally different azo and non azo dyes by using *Galactomyces geotrichum* MTCC 1360, *International Biodeterioration and Biodegradation*, 65, 479-486.
- Tsezos, M., Volesky, B., 1982, The mechanism of uranium biosorption by *Rhizopus arrhizus*, *Biotechnology and Bioengineering*, 24, 385-401.
- Tunali, S., Akar, T., Cabuk, A., 2009, Decolorization of a textile dye, Reactive Red 198 (RR198), by *Aspergillus parasiticus* fungal biosorbent, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 26, 399-405.
- Uğurlu, M., 2003, Kağıt endüstrisi atık sularından lignin ve fenolün perlit minerali ile giderimi. *Ekoloji*, 47, 11-16.
- Uzal, N., Yılmaz, L., Yetiş, Ü., 2005, İndigo boyama atıklarının ön Arıtımı: Kimyasal çöktürme ön filtrasyon süreçlerinin karşılaştırılması, 6. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, 429-437.
- Uzun, L., Sağlam, N., Safarikova, M., Safarik, I., Denizli, A., 2011, Copper biosorption on magnetically modified yeast cells under magnetic field, *Separation Science and Technology*, 46, 1045-1051.
- Üçpınar S., 2003, Sıvı atıklar, *Boğaziçi Üniversitesi Çevre Bilimleri Dergisi*, 5, 9-18.
- Vandevivere, P., Robeto, B., Vrstraete, W., 1998, Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 72, 289-302.
- Vijayaraghavan K, Yun YS., 2007, Utilization of fermentation waste (*Corynebacterium glutamicum*) for biosorption of Reactive Black 5 from aqueous solution, *Journal of Hazardous Material*, 141, 45-52.
- Vijayaraghavan K., Yun Y., 2008, Bacterial biosorbents and biosorption, *Biotechnology Advances*.
- Volesky ve Vieira, 2000, Biosorption: a solution to pollution, *Internal Microbiology* 3, 17-24.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Wafaa, M. Abd, E., Ola Ahmed, M.E., Fatma, H.A.,2009, The effect of pH on bioremediation potential for the removal of direct violet textile dye by *Aspergillus niger*, *Desalination* 249, 1206–1211.
- Walker G.M., Weatherley L.R., 2000, Biodegradation and biosorption of acid anthraquinone dye, *Environmental Pollutions*, 108, 219-23.
- Weber, E.J., Wolfe, N.L., 1987, Kinetic study of the reduction of aromatic azo compound in anaerobic sediment/water systems, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 6, 911-919.
- Wong, Y., Yu, J., 1999, Laccase-Catalyzed decolorization of synthetic dyes, *Water Resource*, 33, 3512-3520.
- Xu, Y., Lebrun, RE., 1999, Treatment of textile dye plant effluent by nanofiltration membrane, *Separation Technology*, 34, 2501-2519.
- Yeşilada, Ö., Fiskin, K., Yesilada, E., 1995, The use of white rot fungus *Funalia trogii* (Malatya) for the decolourization and phenol removal from olive mili wastewater, *Environmental Technology*, 16, 95-100.
- Yeşilada, Ö., Asma, D., Cing, S., 2003, Decolorization of textile dyes by fungal pellets, *Process Biochemistry*, 38, 933-938.
- Young, L., Yu, J., 1997, Ligninase-Catalysed decolorization of synthetic dyes, *Water Resource*, 31, 1187-1193.
- Zee, V.D.F., 2002, Anaerobic azo dye reduction, Phd thesis, University of Wageningen, Almanya.
- Zeng, L., Luo, G., Huanjing K.J., Zhongguo, K., Shengtai, H., Yanjiu, Z., 1999, Technology process for treatment of dyeing wastewater with predominant bacteria, *Journal CA Section: 60 (Waste Treatment and Disposai)*, 7, 92-96.
- Zhang, F., Yu, J., 2000, Decolouration of acid Violet 7 with complex pellets of white rot fungus and activated carbon, *Bioprocess Engineering*, 23, 295-301.
- Zhou, J.L., Banks, C.J., 1991, Removal of humic acid fraction by *Rhizopus arrhizus*: pptake and kinetic studies, *Environmental Technology*, 12, 859-869.
- Zhou, J.L., Banks, C.J., 1993, Mechanism of humic acid colour removal from natural waters by fungal biomass biosorption, *Chemosphere*, 27, 607-620.
- Zissi, U., Lyberatos, G., 1996, Azo-dye biodegradation under anoxic conditions, *Water Science and Technology*, 34, 495-500.