

Manyetik Fungal Biyokütle ile Boyar Madde Biyosorpsiyonu

Abdulsamee M.K. Abutaha

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

Biyoteknoloji ve Biyogüvenlik Anabilim Dalı

Haziran 2020

Dyestuff Biosorption with Magnetic Fungal Biomass

Abdulsamee M.K. Abutaha

**MASTER OF SCIENCE THESIS**

Department of Biotechnology and Biosafety

June 2020

Manyetik Fungal Biyokütle ile Boyar Madde Biyosorpsiyonu

Abdulsamee M.K. Abutaha

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca  
Biyoteknoloji ve Biyogüvenlik Anabilim Dalı  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Doç. Dr. Pınar Aytar Çelik

Haziran 2020

## ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Doç. Dr. Danışman Pınar AYTAR ÇELİK danışmanlığında hazırlamış olduğum “Manyetik Fungal Biyokütle ile Boyar Madde Biyosorpsiyonu” başlıklı tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 21/06/2020

ABDULSAMEE M.K. ABUTAHA

## ÖZET

Dünya çapındaki nüfus artışı ve endüstriyel gelişmeye paralel olarak artan çevre kirliliği yaşam kaynaklarının daha fazla kirlenmesine neden olmaktadır. Boyarmaddelerin genellikle sentetik kökenli olması, karmaşık aromatik moleküler yapıları, birden fazla çift bağ ve farklı fonksiyonel gruplar içermesi boyarmaddelerin kararlı yapıda olmasını sağlamakta ve doğada biyolojik olarak bozunabilirliğini daha da zorlaştırmaktadır. Bu çalışmada; tufaldan izole edilen *Mucor circinelloides*, alkalın koşullar altında ko-presipitasyon yöntemi kullanılarak manyetik hale getirilmiş (MagMC) ve bu manyetik biyokütle, tekstil endüstrilerinde boyarmadde olarak kullanılan Reaktif Turuncu 13 (RO13)'ün renk gideriminde kullanılmıştır. Bu manyetik fungal biyokütlenin doygunluk miktatsızlanma değeri 4,93083 emu/g olarak elde edilmiş ve bu manyetik biyosorbent ve boya yüklü manyetik biyosorbent için Brunauer Emmett-Teller (BET) yüzey alanı sırasıyla 7,88 ve 23,25 m<sup>2</sup>/g olarak elde edilmiştir. Bu bağlamda başlangıç pH'sı, biyokütle miktarı, çalkalama hızı, sıcaklık, denge süresi, boyarmadde konsantrasyonu etkisi gibi parametrelerin biyosorpsiyona etkileri incelenmiştir. Merkezi kompozit tasarım metodolojisi uygulandıktan sonra %95 güven aralığında tahmin edilen değerler ile 1,60 g/L MagMC'nin 34,95 °C'de RO13 boyar maddesini (339,86 ppm) 84,90 dakikada %93,476 oranında dekolorize edebileceği gösterilmiştir. Bu koşullarda deney tekrarlanmış olup boya giderimi %95,765 bulunmuştur. Ayrıca, söz konusu MagMC'nin 308 K'da RO13 için maksimum adsorpsiyon kapasitesi 400 mg/g'a ulaşmıştır. Manyetik biyosorbentin adsorpsiyon kinetiği ve izotermi incelenmiştir. Sonuçlar, MagMC tarafından RO13'ün adsorpsiyon işleminin, yalancı ikinci dereceden kinetik modeli ile daha uygun olduğunu göstermiştir. Adsorpsiyon izotermi Langmuir modeli ile daha çok uyum sağlamıştır. Biyosorpsiyona ait termodinamik bulgular, sürecin endotermik olduğunu göstermiştir. Bir diğer deyişle, sıcaklığın artması ile biyosorpsiyonun arttığı gösterilmiştir. Biyosorbent karakterizasyonu için FTIR, zeta potansiyeli, RAMAN, XRD ve SEM-EDS analizleri kullanılmıştır. Elde edilen veriler ışığında, söz konusu kurutulmuş manyetik biyokütlenin, sulu çözeltilerden RO13 boyarmadde gideriminde etkili bir şekilde kullanılabilceği kanısına varılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Manyetik biyosorbent; tufal; biyosorpsiyon

## SUMMARY

The worldwide population growth and environmental pollution in parallel with industrial development causes more pollution of the source of life. Being synthetic origin of dyes and including complex aromatic molecular structures and more than one double bond and containing various functional groups ensures that a stable structure and nature, thereby leads to more difficult to biodegradability. In this study, *Mucor circinelloides* isolated from mill scale was magnetized (MagMC) by using the method of co-precipitation under alkaline conditions and the MagMC was utilized efficiently to remove reactive textile dyestuff such as Reactive Orange 13 (RO13). The value of saturation magnetization of this magnetic fungal biomass was obtained 4.93083 emu/g and Brunauer Emmett-Teller (BET) surface area for this untreated magnetic biosorbent and dye-loaded magnetic biosorbent were obtained as 7.88 and 23.25 m<sup>2</sup>/g, respectively. Experimental parameters as well as initial pH, biomass amount, rpm, temperature, contact time and dye concentration were investigated. After central composite design methodology was applied, predicted values obtained at 95% confidence interval indicated that MagMC (1.60 g/L) could adsorb RO13 dyestuff (339.86 ppm) at 34.95 °C with a yield of 93.476% in 84.90 minutes. In these conditions, the experiment was repeated and dye removal was found to be 95.765%. Furthermore, the maximum adsorption capacity of this MagMC for RO13 at 308 K reached 400 mg/g. The adsorption kinetic and isotherm of magnetic biosorbent were studied. The results showed that the adsorption process of RO13 by MagMC was more suitable with Pseudo-second-order kinetic model. The adsorption isotherm was fitted better with Langmuir model. Thermodynamic findings of biosorption have shown that the process is endothermic. In other words, it shows that biosorption increases with increasing temperature. FTIR, Zeta Potential, RAMAN, XRD and SEM-EDS analyses were utilized for biosorbent characterization. Finally, as a result of this study, the mentioned dried magnetic biomass can be used efficiently in aqueous solution to biosorption of Reactive Orange 13 (RO13) dyestuff.

**Keywords:** Magnetic biosorbent; mill scale; biosorption

## TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans tez çalışmamın her aşamasında, birikimleri ve deneyimleriyle bu çalışmayı gerçekleştirmemde büyük katkısı bulunan, bilimsel desteğinin yanı sıra hiçbir zaman için benden manevi desteğini esirgemeyen danışman hocam Doç. Dr. Pınar AYTAR ÇELİK 'e,

Çalışmalarım sırasınca desteğini ve hoşgörüsünü esirgemeyen, her türlü bilgisini paylaştan Hocam Prof. Dr. Ahmet ÇABUK 'a;

Çalışmamın başarılı olmasında katkısı olan ve desteklerini esirgemeyen başta Araş. Gör. Dr. Belma Nural Yaman ve Araş. Gör. Dr. Seda Erol olmak üzere tüm değerli Biyoteknoloji Laboratuvarı çalışanlarına;

Demir çelik fabrikasının proses atığı olan tufaldan mikroorganizma izolasyonunu sağlayan ve tezimin deneysel aşamalarında büyük desteği olan Uzm. Biyolog Hakan Çakmak'a,

Burada olmamı sağlayan ve eğitim hayatım boyunca benden maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, yaşamım boyunca minnettar kalacağım sevgili ailem; annem ve kız kardeşlerime

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Abdulsamee M ABUTAHA

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET .....	vi
SUMMARY .....	vii
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	x
<b>1. GİRİŞ VE AMAÇ .....</b>	<b>1</b>
<b>2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....</b>	<b>4</b>
2.1. Boya, Boyarmadde ve Endüstriyel Boyarmaddeler.....	4
2.1.1. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması .....	5
2.1.2. Boyarmaddelerin Olumsuz Etkileri.....	13
2.2. Boyarmadde Atıksularının Arıtımında Kullanılan Yöntemler .....	14
2.2.1. Fiziksel Yöntemler .....	14
2.2.2. Kimyasal Yöntemler .....	15
2.2.3. Biyolojik Yöntemler .....	15
2.2.3.1. <u>Aerobik arıtma</u> .....	16
2.2.3.2. <u>Anaerobik arıtma</u> .....	16
2.2.3.3. <u>Biyosorpsiyon</u> .....	17
2.3. Literatürde Biyosorpsiyon Çalışmaları .....	18
2.3.1. Biyosorpsiyon ve Mekanizmaları .....	18
2.3.2. Biyosorpsiyonu Etkileyen Faktörler .....	19
2.3.3. Biyosorpsiyon Avantajları .....	20
2.3.4. Biyosorpsiyonda Kullanılan Biyosorbent Çeşitleri.....	20



## İÇİNDEKİLER (devam)

	<b><u>Sayfa</u></b>
2.3.4.1. <u>Bakteriyel Biyosorbentler</u> .....	20
2.3.4.2. <u>Fungal Biyosorbentler</u> .....	23
2.3.4.3. <u>Algal Biyosorbentler</u> .....	25
2.3.4.4. <u>Atık kökenli biyosorbentler</u> .....	26
2.3.5. Modifiye Biyosorbentler .....	27
2.3.5.1. <u>Kimyasal Modifikasyona Uğratılmış Biyosorbentler</u> .....	27
2.3.5.2. <u>Genetiği Modifiye Edilmiş Biyosorbentler</u> .....	28
2.3.5.3. <u>İmmobilize Biyosorbentler</u> .....	29
2.3.5.4. <u>Manyetik Biyosorbentler</u> .....	31
2.3.6. Adsorpsiyon Reaksiyon Modelleri.....	57
2.3.6.1. <u>Yalancı Birinci dereceden Tepkime</u> .....	57
2.3.6.2. <u>Yalancı İkinci Dereceden Tepkime</u> .....	58
2.3.7. Adsorpsiyon Difüzyon Modelleri .....	59
2.3.7.1. <u>Sıvı Film Difüzyon Modeli</u> .....	59
2.3.7.2. <u>Partikül İçi Difüzyon Modeli</u> .....	60
2.3.8. Biyosorpsiyon İzotermi.....	61
2.3.8.1. <u>Langmuir İzotermi</u> .....	61
2.3.8.2. <u>Freundlich İzotermi</u> .....	63
2.4. İstatiksel Deney Tasarım ve Yöntemleri .....	64
2.4.1. Faktöriyel Tasarımlar .....	66
<b>3. MATERYAL VE YÖNTEM .....</b>	<b>74</b>
3.1. Materyal .....	74
3.1.2. Çalışmada Kullanılan Kimyasallar .....	74
3.1.3. Çalışmada Kullanılan Besiortamları .....	74

## İÇİNDEKİLER (devam)

	<b><u>Sayfa</u></b>
3.1.4.Çalışmada Kullanılan Mikroorganizmalar .....	75
3.2.Yöntem .....	76
3.2.1.Fungal Biyosorbentlerin Hazırlanması .....	77
3.2.2.Stok Boyarmadde Çözeltilerinin Hazırlanması ve Tarama Çalışması .....	77
3.2.3.Manyetik Özellikli Biyosorbentin Hazırlanması ve VSM Analizi .....	79
3.2.4.Merkezi Kompozit Tasarım Yöntemi ile Biyosorpsiyon Veriminin Optimizasyonu .....	80
3.2.5.Biyosorpsiyon İzoterm Modellerinin Uygulanması .....	84
3.2.6.Termodinamik Analizi .....	84
3.2.7.Biyosorpsiyonun Kinetik Modelleri ile Değerlendirilmesi .....	85
3.2.8.Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi (FT-IR) Analizleri .....	85
3.2.9.Taramalı Elektron Mikroskopisi İncelemeleri ve Enerji Yayımlı X Işını Analizi (SEM-EDX) .....	85
3.2.10.İzoelektrik Noktanın (Zeta Potansiyelinin) Bulunması .....	86
3.2.11.X Işını Difraktometresi (XRD) Analizi .....	86
3.2.12.Yüzey Alanı Analizi .....	87
3.2.13.Raman Analizi .....	87
3.2.14.Çalışmalarda Kullanılan Fungusun Moleküler İdentifikasyonu .....	88
3.2.15. Tufalın Karakterizasyonu .....	90
<b>4. BULGULAR VE TARTIŞMA .....</b>	<b>92</b>
4.1.Renk Giderimi ve Tarama Çalışmaları .....	92
4.2.Titreşimli Örnek Manyetometresi Analizi .....	93
4.3.Manyetik Biyokütle ile Boya Biyosorpsiyon Tarama Çalışmaları .....	94
4.4.Merkezi Kompozit Tasarım Yöntemi ile Biyosorpsiyon Veriminin Optimizasyonu .....	95

**İÇİNDEKİLER (devam)**

	<b><u>Sayfa</u></b>
4.4.1.Tasarım Matrisine Göre Elde Edilen Biyosorpsiyon Verimi Sonuçları .....	95
4.4.2.Fungal Biyosorbentin Biyosorpsiyon Veriminin CCD Yöntemi İle Optimizasyonu.....	97
4.5.İzoterm Çalışmaları .....	102
4.6.Termodinamik Parametrelerinin Hesaplanması .....	105
4.7.Biyosorpsiyonun Kinetik Değerlendirilmesi .....	106
4.8.Biyosorpsiyon Çalışmaları Sonrası Yapılan Analizler .....	110
4.8.1.FT-IR Analizi .....	110
4.8.2.SEM-EDX Analizi .....	113
4.8.3.XRD Analizi .....	116
4.8.4.Yüzey Alanı Analizi.....	117
4.8.5.Zeta Potansiyelinin Değerlendirilmesi .....	119
4.8.6.Raman Analizi.....	120
4.8.7.Etkin Fungal İzolatın Moleküler İdentifikasyonu .....	122
4.9.Biyosorbent Karakterizasyonu.....	122
<b>5. SONUÇ VE ÖNERİLER .....</b>	<b>126</b>
<b>KAYNAKLAR DİZİNİ.....</b>	<b>130</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Hücresel metabolizmaya bağlı olarak biyosorpsiyon mekanizmaları.....	19
2.2. Biyosorpsiyonun gerçekleştiği yere göre biyosorpsiyon mekanizmaları.....	19
2.3. Gram-pozitif ve negatif bakteri yapıları.....	22
2.4. MCs/MNC'ler kullanılarak adsorpsiyon işlemine genel bakış.....	32
2.5. Sorbent olarak kullanılan manyetik malzemelerin hazırlanması.....	33
2.6. Manyetik kompozitlerin sentezlenme tekniklerinin genel sınıflandırılması.....	39
2.7. Örnek cevap yüzeyi.....	69
2.8. Faktör etki çeşitleri.....	70
2.9. Alfa değerine göre CCD türleri.....	71
2.10. Üç faktörlü Box-Behnken tasarımı.....	73
3.1. Deneysel süreci anlatan şematik gösterim.....	76
3.2. Çalışmalarda kullanılan boyarmaddelerin açık formülleri.....	78
4.1. Manyetik özellik kazanmış kuru fungal biyokütlesine ait fotoğraf.....	93
4.2. Manyetik fungal biyosorbentın manyetizasyon eğrisi.....	94
4.3. Faktörlerin biyosorpsiyon verimi üzerine ana etki grafiği.....	98
4.4. Boya konsantrasyonu (A) – biyomas miktarı (B) ikili etkileşiminin iki (a) ve üç boyutlu (b) grafiği.....	99
4.5. Düşük-orta-yüksek biyomas değerlerinde boya konsantrasyonu arttırıkça elde edilen % boya giderimleri.....	100
4.6. RT13 boyarmaddesinin manyetik fungal biyosorbent ile biyosorpsiyonu için deneysel-tahmini değerlerin karşılaştırması.....	101
4.7. Manyetik fungal biyosorbent ile RT13 boyarmaddesi biyosorpsiyonunun Langmuir izoterm model eğrileri, (a) 25 °C (b) 30 °C (c) 35 °C.....	103
4.8. Manyetik fungal biyosorbent ile RT13 boyarmaddesi biyosorpsiyonunun Freundlich izoterm model eğrileri, (a) 25 °C (b) 30 °C (c) 35 °C.....	104
4.9. Manyetik fungal biyosorbent ile RT13 biyosorpsiyonuna ait ln b'ye karşı 1/T grafiği.....	106

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.10. Manyetik biyosorbent ile RT13 biyosorpsiyonunun farklı sıcaklıklardaki yalancı birinci dereceden kinetik grafiği, (a) 25 °C (b) 30 °C (c) 35 °C.....	108
4.11. Manyetik biyosorbent ile RT13 biyosorpsiyonunun farklı sıcaklıklardaki yalancı ikinci dereceden kinetik grafiği, (a) 25 °C (b) 30 °C (c) 35 °C.....	109
4.12. Fungal biyosorbentin FT-IR profili.....	110
4.13. Boya yüklü fungal biyosorbentin FT-IR profili.....	111
4.14. Manyetik fungal biyosorbentin FT-IR profili.....	111
4.15. Boya yüklü manyetik fungal biyosorbentin FT-IR profili.....	112
4.16. a-b Biyosorpsiyon işlemi öncesi manyetik fungal biyosorbent SEM görüntüleri.....	114
4.17. Biyosorpsiyon işlemi öncesi manyetik fungal biyosorbente ait EDX analizi	114
4.18. a-b Biyosorpsiyon işlemi sonrası boya yüklenmiş manyetik fungal biyosorbent SEM görüntüleri.....	115
4.19. Biyosorpsiyon işlemi sonrası boya yüklü manyetik fungal biyosorbente ait EDX analizi.....	115
4.20. Manyetik fungal biyosorbente ait XRD paterni.....	116
4.21. RT13 boyarmaddesi yüklendikten sonra manyetik fungal biyosorbente ait XRD paterni.....	117
4.22. Adsorpsiyon desorpsiyon izotermleri a) Manyetik biyosorbent, b) RO13 boyası yüklenmiş biyosorbent.....	118
4.23. Manyetik fungal biyosorbentin zeta potansiyeli analizi.....	119
4.24. FeSO <sub>4</sub> , FeCl <sub>3</sub> ve manyetik biyosorbentin raman spektrum grafikleri.....	121
4.25. Biyosorpsiyon öncesi manyetik biyosorbent (a) ile biyosorpsiyon sonrası manyetik biyosorbentin (b) raman spektrum grafikleri.....	121
4.26. (a) %5 tufal besiortamında inokulasyon sonrası, inkübasyon öncesi erlendeki görünüm (b) %5 tufal besiortamında 7 günlük inkübasyon sonrası erlendeki görünüm.....	122

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<b><u>Cizelge</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
2.1. Kromojen ve oksokrom boyar maddeler.....	5
2.2. Boyarmadde biyosorpsiyonu çalışmalarında kullanılan fungal biyosorbentlere örnekler.....	24
2.3. Boyarmadde biyosorpsiyonu çalışmalarında kullanılan algal biyosorbentlere örnekler.....	26
2.4. Metal iyonların biyosorpsiyonunda kullanılan atık kökenli biyosorbentlere örnekler.....	27
2.5. Manyetik olarak modifiye edilmiş mikrobiyal hücreler ve adsorbent olarak kullanımları.....	33
2.6. Boyarmaddeler için manyetik kompozitlerin adsorpsiyon kapasitesinin özeti	42
2.7.Boyalar için adsorbanların (MNC'ler) adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması.....	46
2.8. 2 <sup>4</sup> Tam Faktöriyel Tasarım Matrisi.....	66
3.1. Tez çalışmasında kullanılan cihazlar.....	74
3.2. Çalışılan Boyarmaddelerin özellikleri.....	79
3.3. CCD Parametre ve Seviyeleri.....	82
3.4. Parametre ve seviyelerin CCD yöntemine göre kombinasyonlarının tasarım matrisi.....	82
4.1. Boyarmaddelerin fungal suşlar ile % biyosorpsiyon verimleri.....	92
4.2. Farklı başlangıç boyarmadde konsantrasyonlarında #4 fungal biyosorbentinin % verimi.....	93
4.3. Boyarmaddelerin manyetik özellik kazandırılmış #4 fungal biyosorbenti ile elde edilen % biyosorpsiyon verimleri.....	95
4.4. Fungal biyosorbentin biyosorpsiyon kapasitesi için CCD Tasarım Matrisleri ve Sonuçları.....	96
4.5. Fungal biyosorbentin biyosorpsiyon veriminin korelasyon değerleri.....	97
4.6. Fungal biyosorbentin biyosorpsiyon veriminin varyans analiz tablosu (indirgenmiş model).....	98

**ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)**

<b><u>Cizelge</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
4.7. Manyetik biyosorbent ile % boyarmadde giderimi için verifikasyon deney sonuçları.....	102
4.8. Manyetik fungal biyosorbent ile RT13 boyarmaddesi biyosorpsiyonunun izoterm model sabitleri ve korelasyon katsayıları.....	105
4.9. Manyetik fungal biyosorbent ile RT13 biyosorpsiyonu ait termodinamik parametreler.....	106
4.10. Manyetik fungal biyosorbent ile RT13 boyarmaddesi biyosorpsiyonuna ait kinetik parametreler.....	107
4.11. Manyetik fungal biyosorbenti ile bu biyosorbentin RT13 boyarmaddesi ile muamelesi sonrasında gözlenen FTIR bant değişimleri.....	113
4.12. Çalışılan biyosorbentin yüzey alanı ve gözenek karakteristikleri.....	119
4.13. Tufalın minor element analizi.....	123
4.14. Tufalın elementel (C/H/N/S) analizi.....	124

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Acıklamalar</u>
$X_0$	Biyosorban derisimi (g/L)
$\Delta G^0$	Standart serbest enerji degisimi (kJ /mol)
$\Delta H^0$	Biyosorpsiyon ısısı, kcal/mol
$\Delta S^0$	Standart entropi degisimi (kJ/mol)
$k$	Hız sabiti
$C_a$	Boya konsantrasyonu
$T$	Sıcaklık
$t$	Zaman
$A$	Bir gram adsorbanın yüzey alanı
$a$	Adsorplanan bir molekülün kapladığı alan
<b>BET</b>	Brunauer-Emmett-Teller
$C_t$	t anında adsorplanmadan kalan boyarmadde derişimi
$C_0$	Baslangıç boyarmadde derişimi
$C_e$	Dengede adsorplanmadan kalan boyarmadde derişimi
$K$	Reaksiyon denge sabiti
$K_L$	Langmuir denge sabiti
$k_1$	Yalancı birinci dereceden hız sabiti (1/dk)
$k_2$	Yalancı ikinci dereceden hız sabiti (g/mg dk)
$q_e$	Dengede birim adsorban başına adsorplanan boyarmadde miktarı
$q_{mak}$	Maksimum tek tabakalı biyosorpsiyon kapasitesi (mg/g)
$q_t$	Herhangi bir t anında adsorplanan madde miktarı (mg/g)
$q_0$	Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)



## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Simgeler</u>	<u>Acıklamalar</u>
<b>ppm</b>	Part per million (Milyonda bir kısım)
<b>R</b>	İdeal gaz sabiti (8,314 J/molK)
<b><math>\rho</math></b>	Azot molekülünün yoğunluğu
<b>°C</b>	Santigrat derece
<b>C<sub>0</sub></b>	Başlangıç çözeltisindeki madde derişimi (mg/L)
<b>C<sub>e</sub></b>	Dengede çözeltide adsorplanmadan kalan madde derişimi(mg/L)
<b>C<sub>t</sub></b>	Herhangi bir zamanda çözeltideki madde derişimi (mg/L)
<b>K<sub>f</sub></b>	Freundlich adsorpsiyon izotermi sabiti ( $\text{mg}^{(1-1/n)}\text{L}^{1/n}/\text{g}$ )
<b>K<sub>p</sub></b>	Tanecik içi difüzyon sabiti ( $\text{mg}/\text{g dk}^{1/2}$ )
<b><math>\epsilon</math></b>	Polanyi potansiyeli
<b>b</b>	Langmuir adsorpsiyon enerjisiyle ilgili sabit (L/mg)
<b>m</b>	Adsorban kütlesi (g)
<b>n</b>	Adsorpsiyon şiddetini gösteren Freundlich izoterm sabiti
<b>R<sub>L</sub></b>	Boyutsuz ayırma faktörü
<b>R<sup>2</sup></b>	Regresyon katsayısı
<b>S<sub>BET</sub></b>	BET yüzey alanı
<b>V</b>	Çözelti hacmi (L)
<b>V<sub>mikro</sub></b>	Mikro gözenek hacmi ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
<b>V<sub>toplam</sub></b>	Toplam gözenek hacmi ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
<b>D<sub>p</sub></b>	Ortalama gözenek çapı (Å)
<b>Cal(K)</b>	Kalori
<b>cm</b>	Santimetre

**SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)**

<u><b>Simgeler</b></u>	<u><b>Açıklamalar</b></u>
<b>cp</b>	Santipoise
<b>dk</b>	Dakika
<b>g</b>	Gram
<b>J</b>	Joule
<b>K</b>	Kelvin
<b>L</b>	Litre
<b>ln</b>	Doğal logaritma
<b>log</b>	Logaritma
<b>M</b>	Molar
<b>m</b>	Metre
<b>mg</b>	Miligram
<b>mL</b>	Mililitre
<b>mm</b>	Milimetre
<b>µm</b>	Mikrometre
<b>Å</b>	Angström
<b>b</b>	Langmuir izoterm modeli sabiti (L/mg)
<b>m</b>	Adsorban miktarı (g)
<b>Ea</b>	Aktivasyon enerjisi, kcal/mol
<b>v</b>	Viskon
<b>h</b>	Planck sabiti
<b>β</b>	Evrensel sabit ( $9,274 \times 10^{-21}$ Erg/G)
<b>v</b>	Frekans ( $9,707 \times 10^9$ Hz)

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklamalar</u>
$H_r$	Manyetik alanın rezonansı
$R^1$	Sıvı film difüzyon sabitidir ( $\text{dak}^{-1}$ )
$D_e^1$	Etkili sıvı film difüzyon katsayısı ( $\text{cm}^2 / \text{dak}$ )
$r_0$	Adsorban boncukların yarıçapı (cm)
$\Delta r_0$	Sıvı filmin kalınlığı (cm)
$k$	Adsorpsiyonun denge sabiti
$s_0$	Birim partikül hacmi başına parçacık yüzey alanı arasındaki oran
$C$	Sınır tabakası kalınlığı ile ilişkilidir
$N$	Tam faktöriyel tasarımlarda deney sayısı
$k$	Faktör
$n$	Tekrar sayısı
$p$	Tam faktöriyele göre tasarımın boyutu
$N$	Gerekli deney sayısı
$y$	Cevap değişkeni
$\beta$	Regresyon katsayıları
$x$	Bağımsız değişkenleri
$\eta$	Cevap yüzeyi
$F$	CCD yönteminde faktöriyel noktaların sayısı
$k$	Faktör sayısı
$n_0$	Orta nokta tekrar sayısı
$\lambda_{\max}$	Dalga boyu (nm)
$\text{emu}$	Elektromanyetik birim

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Kısaltma</u>	<u>Açıklamalar</u>
<b>MCs</b>	Manyetik bileşikler
<b>MNC</b>	Manyetik nanokompozitlerin
<b>FTIR</b>	Fourier Transformu Kızılötesi Spektroskopisi
<b>IR</b>	Kızıl ötesi
<b>SEM</b>	Taramalı elektreon mikroskobu
<b>RT12</b>	Reaktif Turuncu 12
<b>RT13</b>	Reaktif Turuncu 13
<b>RM49</b>	Reaktif Mavi 49
<b>RS8</b>	Reaktif Siyah 8
<b>MB</b>	Malt Ekstrakt Broth
<b>SEM</b>	Scanning Electron Microscope
<b>UV</b>	Ultra Viole
<b>F</b>	Freundlich
<b>L</b>	Langmuir
<b>e</b>	Dengede
<b>WHO</b>	Dünya Sağlık Örgütü
<b>XRD</b>	X ışını difraksiyonu
<b>BM</b>	Boyarmadde
<b>Ms</b>	Doygunluk manyetizması
<b>ESR</b>	Bir elektron dönüş rezonansı spektrofotometresi
<b>H<sub>eff</sub></b>	Etkili manyetik alan
<b>H<sub>ext</sub></b>	Harici manyetik alan
<b>H<sub>local</sub></b>	Yerel manyetik alan

**SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)**

<b><u>Kısaltma</u></b>	<b><u>Açıklamalar</u></b>
<b>OFAT</b>	One Factor At a Time
<b>RSM</b>	Cevap Yüzey Yöntemleri
<b>CCD</b>	Merkezi Kompozit Tasarım
<b>BBD</b>	Box-Behnken Tasarım
<b>ANOVA</b>	Varyans analizi
<b>EDX</b>	Enerji Yayılımlı X Işını
<b>XRD</b>	X-Işını Kırınım yöntemi
<b>CTAB</b>	Setil-trimetil-amonyum bromür
<b>XRF</b>	X-ışını floresans spektrometresi

## 1. GİRİŞ VE AMAÇ

Bütün dünyadaki nüfus artışı ve endüstriyel gelişmeyle birlikte artan çevre kirliliği yaşam kaynaklarının daha fazla kirlenmesine neden olmaktadır. Kullanım miktarı ve kimyasal bileşimi göz önüne alındığında, boyarmadde üreten veya tüketen endüstrilerin atık sularında diğer sektörlerden daha fazla kirletici vardır. Boyarmaddelerin genellikle sentetik kökenli olması, karmaşık aromatik moleküler yapıları, birden fazla çift bağ ve farklı fonksiyonel gruplar içermesi boyarmaddelerin stabil yapıda olmasını sağlamakta ve doğada biyolojik olarak bozunabilirliğini daha da zorlaştırmaktadır. Tüm bunlar göz önüne alındığında, atık sudaki boyarmaddelerin giderilmesi ekolojik denge açısından büyük önem taşımaktadır.

Tekstil sanayi sayısındaki artışa paralel olarak, sentetik kompleks organik boyaların renklendirici maddeler olarak kullanımı da artmaktadır. Tekstil endüstrisinde, kumaşı renklendirmek için boyama yapılmaktadır. Tekstil endüstrisinde kullanılan boya maddeleri, boyama işlemlerinden sonra fabrika çıkış sularına verilmektedir. Çıkış sularına verilen bu renkli atık sular sudaki ışık geçirgenliğini azaltır ve fotosentetik aktiviteyi olumsuz etkiler. Bazı suda yaşayan organizmalarda boyarmadde birikmesi sonucu toksik ve kanserojen ürünler oluşma riski vardır. Boyarmaddelerin sentezinde kullanılan kimyasalların her biri ışık, ısı, su, oksitleyici ajanlar gibi etkilere karşı dirençli olduğundan, bunların atık sudan giderimi çok zordur. Bu boyarmaddelerin ucuz malzemeler kullanılarak atık sudan verimli bir şekilde giderimi konusu son yıllarda büyük önem kazanmıştır.

Tekstil boyarmaddelerinin çevre üzerindeki olumsuz etkilerini önlemek için klasik yöntemler yerine çevre dostu biyoteknoloji yöntemleri kullanılmıştır. Fiziksel ve kimyasal yöntemler genellikle boyarmaddelerin giderilmesi için kullanılmaktadır. Ancak, bu tekniklerin tesisler, ekipman ve malzemeler açısından ekonomik olmaması ve çevre kirliliği sorununu tamamen ortadan kaldırmaması gibi eksiklikleri vardır. Bu nedenle, ucuz ve etkili bir yöntemin önemli faydaları olacaktır. Aktif karbon adsorpsiyonu sıklıkla uygulanan etkili bir yöntemdir, ancak pahalı ve yenilenebilir sorunları büyük ölçekte çalışmayı zorlaştırmaktadır. Bu nedenle, adsorpsiyon sürecinde kullanılabilir olacak düşük

maliyetli, yenilenebilir, doğal olarak bol miktarda bulunabilen ve aktif karbona alternatif olabilecek yeni sorbentler için arayışa neden olmuştur.

Bu amaçla, kül, kömür, melas, talaş, Çin kili, bentonit, silika jel, pamuk sapları, mısır koçanı gibi çok çeşitli malzemeler kullanılarak çeşitli deneyler yapılmıştır. Yapılan bu çalışmalar iki farklı yaklaşımla özetlemek mümkündür; birincisi bakteriler, fungus, maya ve algler gibi canlı hücrelerle boyanın biyolojik olarak parçalanması, ikincisi ise aktif olmayan (ölü) mikrobiyal kütle ile boyanın adsorpsiyonla giderimi yani biyosorpsiyonudur. Canlı hücreler ile boyanın giderilmesinde, mikroorganizma üremesinin ve sürekliliğinin sağlandığı çevresel koşullar ve giderim koşulları aynı değildir, mikroorganizma üremesinin sürekliliğini sağlamak için besi ihtiyacı, yüksek boya konsantrasyonlarında mikroorganizma üremesinin engellenmesi ve tamamen giderim için uzun süre gereksinimi bu yöntemin tercih edilmemesine sebep olmaktadır. Aktif olmayan (ölü) hücreler, canlı hücrelerden daha yüksek ve daha kısa biyosorpsiyon kapasitesine sahiptir, tekrar depolanabilirler ve kullanılabilirler. Endüstriyel çalışmalarda maliyet, sürdürülebilirlik ve yenilenebilirlik en önemli faktörlerdir ve biyoteknoloji alanındaki çalışmalar da bunu amaçlamaktadır. Biyoteknoloji; mikroorganizmaların, hücre ve doku kültürlerinin ve bunların farklı bölümlerinin teknik uygulama potansiyelinden yararlanan mikrobiyoloji, biyokimya ve mühendisliğin multidisipliner bir uygulamasıdır. Biyoteknolojiyi kullanan uygulamalar çevreye zarar vermeyen teknikleri içermektedir.

Günümüzde su kirliliğini önlemek için kullanılan biyoteknolojik yöntemlerden biri olan biyosorpsiyon, sulu ortamlarda boya ve metal gibi kirleticilerin hücrel biyokütle kullanılarak uzaklaştırılması şeklinde tanımlanmakta ve atık suların temizlenmesinde önemli bir alternatif olarak karşımıza çıkmaktadır. Yöntemin ucuz olması, yüksek verim elde edilmesi, uygulama kolaylığı gibi avantajları biyosorpsiyon alanındaki araştırmalara olan ilgiyi giderek arttırmaktadır (Gadd, 2000).

Bu tez çalışmasının amacı; alkalın koşullarda ko-presipitasyon yöntemi kullanılıp tufalden izole edilmiş *Mucor circinelloides* manyetik biyosorbenti ile çevresel kirleticilerden olan ve tekstil endüstrisinde kullanılan reaktif boyarmaddelerden biri Reaktif Turuncu 13 (RO13)'ün renk giderim potansiyelinin araştırılmasıdır. Bu amaçla elde edilen manyetik biyosorbentin doygunluk miktatsızlanma değeri hesaplanmış, ham manyetik biyosorbent ile boya yüklü manyetik biyosorbentin yüzey alanları ölçülmüştür.

Ayrıca biyosorpsiyonu etkileyen parametrelerden olan başlangıç pH'sı, biyokütle miktarı, sıcaklık, denge süresi, boyarmadde konsantrasyonu etkisi gibi faktörler optimize edilmiştir. Biyosorpsiyon sürecinin matematiksel olarak ifade edilmesinde kullanılan izotermler (Langmuir ve Freundlich) hesaplanmış, biyosorpsiyon kinetiği ve termodinamiği değerlendirilmiştir. FTIR, zeta potansiyeli, RAMAN, XRD ve SEM-EDS analizleri biyosorpsiyon karakterizasyonu için kullanılmıştır.



## 2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

### 2.1. Boya, Boyarmadde ve Endüstriyel Boyarmaddeler

Tekstil endüstrisi diğer endüstriyel sektörlere kıyasla deşarj hacmi ve çıkış suyu kompozisyonu göz önüne alındığında en fazla kirleten endüstri olarak kabul edilmektedir (Şen ve Demirer, 2003; Uzal vd., 2005). Ticari olarak 100.000'den fazla sentetik boya kullanılmakta ve yılda 700.000 ton boya üretilmektedir (Kapdan ve Kargı, 2000).

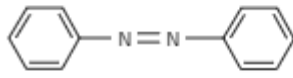
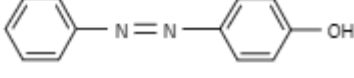
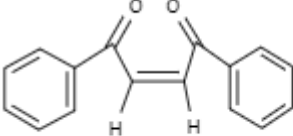
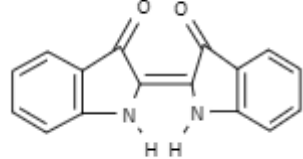
Boyalar, insanların ürettikleri veya kullandıkları cisimleri yüzeyinin (duvar, pencere, kapı vb.) dış etkilerden korunması veya güzel bir görünüm kazandırılması amacıyla kullandıkları malzemelerdir ve cismin yüzeyinden kazımakla temizlenebilir. Konuşma dilinde çoğu kez boya ve boyar madde kelimeleri birbirinin yerine kullanılmaktadır. Ancak, bu iki kelime eş anlamlı değildir. Boyalar uygulandıkları alanlara herhangi bir değişiklik yapmazken tekstil materyalinin renklendirilmesinde kullanılan (kumaş, elyaf, vb.) maddelere boyarmadde denir (Seventekin, 1988).

Tekstil, kağıt, baskı, plastik, kozmetik, ilaç ve gıda gibi birçok endüstride boyarmaddeler yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bitkisel ve hayvansal kökenli doğal boyarmaddelerin yanında daha çok sentetik boyarmadde kullanılmaktadır. Doğal boyarmaddeler, hayvanların salgı bezlerinden, bitkilerin kök, kabuk, meyve gibi bölümlerinden ve çeşitli mikroorganizmaların kimyasal işlem görmesiyle elde edilirler. Doğal kaynaklardan elde edilen indigo, alizarin, safran, kök gibi boyarmaddeler bitkisel kökenlidir. Benzen, naftalin, toluen, ksilen gibi hidrokarbonlardan elde edilen boyarmaddeler ise sentetik boyarmaddelerdir (Gürcüm, 2005; Yaman, 2009).

Boyalar genellikle inorganik bileşik oldukları gibi organik de olabilirler. Uygulandıkları yüzeyde değişiklik yapmaz, fiziksel uygulamalarla parçalar halinde uzaklaştırılabilirler (Başer ve İnanıcı, 1990). Tekstilde kullanılan boyarmaddeler organik yapıdadır. İnorganik doğal boyalara,  $Fe_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $Pb_3O_4$ ,  $HgS$  ve grafit gibi maddeler örnek olarak verilebilir (Hunger, 2003; Gupta ve Suhas, 2009).

Boyarmadde molekülleri kromofor ve okzokrom olmak üzere iki temel yapıdan oluşmaktadır. Kromofor, moleküle renk veren kısımdır. Okzokrom ise kromofora bağlı olup boyarmadde molekülünün suda çözünmesini sağlayarak boyanın bağlanacağı maddeye karşı ilgisini artırır (Hunger, 2003; Gupta ve Suhas, 2009).

Çizelge 2.1. Kromojen ve oksokrom boyar maddeler (Erdoğan, 2008).

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

### 2.1.1. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

Boyarmaddeler birçok şekilde sınıflandırılabilir. Sınıflandırma çözünürlüklerine, boyama özelliklerine, kimyasal yapılarına, kullanış yerlerine göre yapılmaktadır (Seventekin, 1988; Kurbanova vd., 1998).

#### 2.1.1.1. Boyarmaddelerin çözünürlüklerine göre sınıflandırılması

Bu sınıflandırmadaki boyalar suda çözünen ve suda çözünmeyen olarak iki grupta incelenmektedir (Kurbanova vd., 1998).

##### a) Suda çözünen boyarmaddeler:

Suda çözünen boyarmaddeler, en az bir tane tuz oluşturan grup içermektedir. Tekstilde ve diğer alanlarda kullanılan ve suda çözünebilen boyar maddeler tuz oluşturan grubun karakterine göre üçe ayrılırlar (Seydioğlu, 2009).

**i) Anyonik suda çözünen boyarmaddeler:**

Suda çözünen grup olarak en çok sülfonik ( $-\text{SO}_3^-$ ), kısmen de karboksilik ( $-\text{COO}^-$ ) asitlerin sodyum tuzlarını içerirler ( $-\text{SO}_3\text{Na}$  ve  $-\text{COONa}$ ). Renk, anyonun yapısından ileri gelmektedir. Boyama özelliklerine göre sınıflandırma yöntemindeki asit ve direkt boyar maddeler bu tipin özelliklerindedir (Seydioğlu, 2009).

**ii) Katyonik suda çözünen boyarmaddeler:**

Moleküldeki çözünürlüğü sağlayan grup olarak bir bazik grup ( $-\text{NH}_2$ ) bulundurlar. Bu gruptaki boyarmaddeler anorganik asitler (HCl) veya organik asitler ( $\text{COOH}$ )<sub>2</sub> ile reaksiyonu sonucu tuzları oluşturularak kullanılmaktadır (Seydioğlu, 2009).

**iii) Zwitter iyon karakterli boyarmaddeler:**

Bunların molekülünde hem asidik hem de bazik grup bulundurlar. Bunlar bir iç tuz oluştururlar. Boyama sırasında bazik ve nötral durumda anyonik boyar madde gibi davranış gösterirler (Seydioğlu, 2009).

**b) Suda çözünmeyen boyarmaddeler:**

Tekstil ve diğer alanlarda kullanılan suda çözünmeyen boyarmaddeler aşağıdaki gibi sınıflandırılmaktadır:

**i) Substratta çözünen boyarmaddeler:**

Suda çok ince süspansiyonlar halinde dağılırlar. Sentetik elyaf üzerine uygulanan dispersiyon boyar maddeleri bu sınıfa katılmaktadır (Seydioğlu, 2009).

**ii) Organik çözücülerde çözünen boyarmaddeler:**

Bu sınıfın boyar maddeleri her türlü organik çözücüde çözünürler. Matbaa mürekkebi, vaks ve petrol ürünlerinin renklendirilmesinde kullanılırlar (Seydioğlu, 2009).

### **iii) Geçici çözünürlüğü olan boyarmaddeler:**

Çeşitli indirgenme maddeleri kullanılarak suda çözünebilir hale getirildikten sonra elyafa uygulanabilirler. Daha sonra elyaf içinde tekrar yükseltgenerek suda çözünmez hale gelmektedirler (Seydioğlu, 2009).

### **iv) Polikondenzasyon boyarmaddeleri:**

Elyaf üzerine uygulandığı zaman veya uygulandıktan sonra birbiriyle ya da başka moleküller ile kondense olarak büyük moleküller meydana getiren boyar maddelerdir. Bunların Inthion boyar maddeleri elyaf üzerinde sodyumsülfür ile polimer yapıda disülfürleri oluştururlar (Seydioğlu, 2009).

### **v) Elyaf içinde oluşturulan boyarmaddeler:**

İki ayrı bileşenden elyaf içinde kimyasal bir reaksiyon ile oluşturulan boyar maddelerdir. Bu kategori azo boyar maddeleri ve fitasiyaninleri içermektedir (Seydioğlu, 2009).

### **vi) Pigmentler:**

Elyafa ve diğer bileşenlere karşı affinitesi olmayan, boyarmaddelerden farklı yapıda olan bileşiklerdir. Kuruyan yağlar ve reçineler içerisinde süspansiyonları şeklinde uygulanırlar (Seydioğlu, 2009).

## **2.1.1.2. Boyarmaddelerin boyama özelliklerine göre sınıflandırılması**

### **a) Asidik (Anyonik) boyarmaddeler:**

Genel formülleri Bm-SO<sub>3</sub>-Na (Bm: boyar madde, renkli kısım) şeklinde olan asit boyar maddeleri, molekülde bir veya birden fazla sülfonik asit grubu (SO<sub>3</sub>H) veya karboksilik asit grubu (-COOH) içerir. Naylon, akrilik elyaf, kağıt, deri, ipek, yün, poliamit gibi azot içeren kumaşların boyanmasında kullanılırlar. Azo boyarmaddeler,

boyarmaddelerin büyük bir bölümünü oluşturmaktadır. Boyarmadde ile boyanacak cisim arasındaki bağ iyoniktir; boyarmaddenin anyonu ile cismin katyonik grupları aralarında tuz oluşumu söz konusudur. Bu boyar maddelere asidik boyar maddeler ismi verilmesinin nedeni, uygulamanın asidik banyolarda yapılması ve tamamına yakınının organik asitlerin tuzları oluşlarındandır (Kurbanova vd., 1998, Çelik, 2011).

#### **b) Bazik (Katyonik) boyarmaddeler:**

Organik bazların hidroklorürleri şeklinde olup, katyonik grubu renkli kısımda taşırlar. Yapılarında pozitif yük taşıyıcı olarak S ve/veya N atomu içerirler. Yapılarından dolayı bazik (proton alan ) olarak etki ettiklerinden anyonik grup içeren liflerle bağlanırlar. Genellikle poliakrilonitril, yün, ipek, pamuk cinsindeki kumaşları boyamada kullanılır. Elyaf-boyarmadde ilişkisi iyoniktir (Seventekin, 1988, Kurbanova vd., 1998; Çelik, 2011).

#### **c) Doğrudan boyarmaddeler (Direkt “Substantif” boyarmaddeler):**

Bunlar genellikle sülfonik, bazen de karboksilik asitlerin sodyum tuzlarıdır. Yapı bakımından, direkt ve asit boyarmaddeler arasında kesin bir fark yoktur ama boyama yöntemi bakımından farklılık gösterirler. Direkt boyarmaddeler önceden bir işlem yapılmaksızın (mordanlama) boyarmadde çözeltisinden selüloz veya yüne doğrudan doğruya kimyasal olarak bağlanmaktadır. Selülozik elyaf, kağıt, deri, yün, ipek, naylon boyanmasında kullanılmaktadır. Boyama sırasında kimyasal madde kullanılmasına da gerek yoktur. Elyafın iç misellerinde hiçbir kimyasal bağ meydana getirmeksizin depo edilmektedirler. Bu yüzden direkt boyarmadde adı verilir. Renkli kısımda bazik grup içeren direkt boyarmaddeler, sulu çözeltide zwitter iyon şeklinde bulunurlar. Suyu karşı dayanıklılığı (yaş özellikleri) sınırlıdır. Bu gruptaki boyarmaddelerin maliyetlerinin düşük olması ve işlem kolaylığı gibi olumlu yönleri vardır (Seventekin, 1988; Kurbanova vd., 1998; Karaca, 2006)

#### **d) Mordan boyarmaddeler:**

Mordan sözcüğü, boyarmaddeyi elyafa bağlayan madde ve bileşim olarak mordan kelimesi kullanılır. Bu grup da doğal ve sentetik birçok boyarmaddeden meydana

gelmiştir. Yapılarında asidik veya bazik fonksiyonel gruplar içerirler ve bitkisel ve hayvansal elyaf ile kararsız bileşikler oluştururlar. Bu nedenle hem elyafa hem de boyarmaddeye afinitesi olan bir madde (mordan) önce elyafa yerleştirilir; daha sonra elyaf ile boyarmadde arasında kimyasal bir reaksiyonla suda çözünmeyen bileşik meydana gelir. Daha sonra elyaf ve boyarmadde tepkimeye girerek suda çözünmeyen bir bileşik oluştururlar. Böylece boyarmaddenin elyafın üzerinde tutulması sağlanmış olur (Başer ve İnancıcı, 1990; Kurbanova vd., 1998; Çelik, 2011)

#### **e) Reaktif boyarmaddeler:**

Reaktif boyalar uygun koşullar altında lif ile kimyasal reaksiyona girerek, kovalent bağ oluşturur. Kovalent bağ kurma özelliğine sahip tek boya sınıfıdır. Reaktif boyalar yüksek renkli organik bir madde olup daha çok tekstil boyama işinde kullanılır. Reaktif boyalar, boyama işlemi esnasında kimyasal reaksiyona girerek boya molekülü ile elyaf molekülü arasında kovalent bağ oluşturur. Tüm reaktif boyarmaddelerin ortak özelliği hepsinin kromoforu içeren renkli bir grupta birlikte, reaktif olan ve moleküle çözünürlük sağlayan grup içermesidir. Reaktif boyarmaddeler, elyafın yapısında bulunan fonksiyonel gruplar ile kovalent bağ oluşturabilecek reaktif gruplar içerir. Reaktif boyalar yıkama gibi işlemlerle kolayca çözünüp gitmez, bu nedenle bugünün tekstilde en yaygın kullanılan boyalarıdır. Bu boyarmaddeler selülozik elyaf, yün, ipek ve poliamid boyanmasında sıklıkla kullanılmaktadır (Clarke ve Anliker 1980; Başer ve İnancıcı 1990; Çelik, 2011).

#### **f) Küpe boyarmaddeleri:**

Karbonil grubu içerirler ve suda çözünmezler. Boyama sırasında çeşitli indirgeyici maddeler kullanılarak suda çözünebilir hale getirilirler. Daha sonra elyafa bağlı haldeyken oksidasyonla yeniden suda çözünmez hale getirilmektedirler. İndirgeme aracı olarak sodyum ditiyonit ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ), oksidasyon için hava oksijeni kullanılır. İndirgeme sonucu boyarmadde molekülündeki keto grubu enol grubuna dönüşür. Meydana gelen sodyum leuko bileşiğinin direkt boyarmaddeler gibi elyaf affinitesi yüksektir. Daha çok selülozik, kısmen de protein elyafın boyanması ve baskı boya yapımında kullanılmaktadırlar (Seventekin, 1988; Kurbanova vd., 1998; Çelik, 2011).

### **g) Metal kompleks boyarmaddeler:**

Belirli gruplara sahip bazı azo boyarmaddeleri ile metal iyonlarının kompleks teskili ile oluşturulan boyarmaddelerdir. Kompleks oluşumunda azo grubu rol oynamaktadır. Metal katyonu olarak genellikle kobalt "Co", krom "Cr", bakır "Cu" ve nikel "Ni" iyonları kullanılmaktadır. Genellikle yün, pamuk, deri ve poliamid boyamasında kullanılırlar (Başer ve İnanıcı, 1990).

### **h) Dispersiyon boyarmaddeleri:**

Suda çok az çözünen boyarmaddelerdir böylece sudaki dispersiyonları halinde uygulanabilirler (Zollinger, 1991). Boyama sırasında boyarmadde dispersiyon ortamından hidrofobik elyaf üzerine difüzyon yolu ile alınır ve boyarmadde elyafın içinde çözünmesiyle boyama gerçekleşir. Bu tür boyarmaddeler polyester, poliamid ve akrilik elyafların boyanmasında kullanılmaktadır (Başer ve İnanıcı, 1990). Dispers boyalar plastik yüzeylerin renklendirilmesinde de kullanılırlar. En önemli dispersiyon boya monoazo, diazo, antrakinin, nitrodifenilamin, metin, kinofalon ve aftokinon boya olup bunlar kimyasal yapılarına göre sınıflandırılmaktadır (Seydioğlu, 2009).

### **i) Pigment boyarmaddeleri:**

Pigment boyarmaddeleri, karışık kimyasal solventlerde çözünmez. Tekstil elyafının boyanmasında, organik ve inorganik pigmentler de boyanabilmektedir. Daha çok organik olanları tercih edilmektedir. Pigment boyarmaddeleri elyaflara bağlanma aktifliği içermez. Bağlayıcı madde denilen kuruyan yağ veya sentetik reçineler kullanılarak elyaf üzerine bağlanırlar (Seventekin, 1988; Kurbanova vd., 1998; Gürcüm, 2005).

#### **2.1.1.3. Boyarmaddelerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması**

Boyarmaddelerin yapısal olarak sınıflandırılması, molekülün temel yapısı, molekülün kromofor ve renk verici özellikteki grupları esas alınarak yapısına dayanır (Kurbanova vd., 1998).

### **a) Azo boyarmaddeleri:**

Azo grubu boyarmaddeler, diğer boyalara göre ticari olarak daha temin edilebilir boyalarda bulunur. Bu grup boyarmaddeler; tekstil, kozmetik, deri, ilaç, kağıt, boya ve gıda endüstrilerinde yaygın olarak kullanılırlar. Azo boyaları çeşitli faktörlerden dolayı avantajlıdır. Bu faktörler; birleştirme reaksiyonunun basitliği, yapısal değişiklikler için muazzam olanaklarının bulunması, bu boyaların çeşitli uygulamaların gereksinimlerine uyum sağlayabilmeleri ve azo bileşiklerinin genellikle çok yüksek molar sönümü olmasıdır. Azo boyaları yapı bakımından çeşitlidir, ancak en önemli yapısal özelliği azo bağının (N = N) bulunmasıdır. Bu bağ, birden fazla olabilir, mono azo boyarmaddelerde bir azo grubu, di-azo-boyarmaddelerde iki azo grubu ve tri-azo-boyarmaddelerde üç azo grubu vardır (Kurbanova vd., 1998; Seventekin, 1998; Kiernan, 2001; Chang, 2001).

### **b) Nitroso boyarmaddeleri:**

Bu sınıf boyarmaddeler kimyasal yapılarında nitroso grubuyla birlikte elektron verici grup içerirler. Bunlar fenolik-OH'ye bir karbon atomu (orto veya para) üzerinde bir nitroso (-NO) grubu yerleştiren fenollerin nitröz asit ile reaksiyonundan kaynaklanır. Oksijen atomu nitrosoya orto ise, oksijenler bir metal atomuna bağlar oluşturabilir. Naftol yeşili buna örnek olarak verilebilir (Kiernan, 2001).

### **c) Nitro boyarmaddeleri:**

Bu sarı boyarmaddeler bir veya daha fazla nitro (-NO<sub>2</sub>) grubu içerir. Bunlar en eski sentetik boyalar olarak bilinir. Nitro grubunun N-O ve N = O bağları rezonans nedeniyle eşdeğerdir ve aromatik halkanın rezonans eden C-C ve C = C bağlarıyla bağlanır. Eğer bileşik bir fenol ise, aromatik bileşik bir kinonoidon ile dengede bulunur. Örnekler arasında pikrik asit ve naftol sarısı bulunur (Kiernan, 2001).

### **d) Polimetin boyarmaddeleri:**

Polimetin boyarmaddeleri, zincirin bir ucunda bir elektron verici ve diğer ucunda bir elektron alıcısı olan bir veya daha fazla -CH = (metin) grubundan oluşur. Bu tür boyarmaddeler genellikle fotoğrafçılıkta kullanılmaktadır (Gregory, 1990; Arslan, 2011).



### e) Arilmetin boyarmaddeleri:

Arilmetin boyarmaddelerinin genel formülleri Ar-X-Ar şeklinde gösterilmektedir. X'in temsil ettiği grup, arilmetin boyarmaddelerinde absorpsiyon sisteminin temel elemanını oluşturmaktadır. Eğer bu bileşikte X'in yerine C atomu değiştirilirse bileşiğin adı arilkarbonyum olur. Arilkarbonyum boyarmaddeleri, tekstil uygulamaları için geliştirilen tarihteki ilk sentetik boyarmaddelerdir (Christie, 2001).

### f) Azo (18) annulen boyarmaddeleri:

Bu kategorideki boyarmaddeler konjuge olmuş ve  $18\pi$  elektronlu çift bağlara sahip olup heterosiklik halka içerirler. Azo boyarmaddeler, plastik, baskı, deri ve kâğıt boyamacılığında kullanılırlar (Başer ve İnanıcı, 1990).

### g) Karbonil boyarmaddeleri:

Karbonil grubu aldehitler (R-CHO) ve ketonlarda (R-CO-R) meydana gelir. Kinonlar C = O çift bağın bir halka içinde karbon-karbon bağları ile konjüge edildiği siklik diketonlar olarak bulunmaktadır. Zollinger tarafından tanınan karbonil boya ailesi, iki karbonil grubunun, bir elektron verici ve bir elektron alıcısı arasına yerleştirilmiş birleşik bir bağ zincirinin parçalarını oluşturduğu bileşikleridir (Zollinger, 1991; Kiernan, 2001).

### h) Kükürt boyarmaddeleri:

Bu sınıfta yer alan boyarmaddeler genellikle organik bileşiklerin, kükürt, sodyum sülfid ve sodyum polisülfitle yapmış oldukları bileşikler olup, sülfür (-S-), disülfür (-S-S-), sülfhidrür (-SH), sülfoksit (-SO-), polisülfür (-Sn-), diğer gruplar içeren ve suda çözünen kükürtlü boyarmaddelerdir. Sülfür boyarmaddeleri esas olarak tekstil selülozik maddelerin veya selülozik elyafların sentetik elyaflarla karışımlarının boyanmasında kullanılmaktadır (Shore, 1995). Ama kükürt boyarmaddeleri suda çözünmez. Bu boyarmaddeler pamuk, kâğıt ve suni ipek boyamada kullanılmaktadır (Gürcüm, 2005).

### 2.1.2. Boyarmaddelerin Olumsuz Etkileri

Renkler ve yağlı pisliklerle birlikte gelen koloidal madde bulanıklığı artırır ve suya kötü bir görünüm ve kötü koku verir. Fotosentez işlemi için gerekli güneş ışığının içeri girmesini önler. Buna bağlı olarak su ortamındaki fotosentezi azaltarak durdurur. Fotosentezin durması suyun içindeki çözülmüş oksijen miktarının azalmasına neden olur ve aerobik mikroorganizmaların yerine anaerobik mikroorganizmalar oluşur. Ortamda anaerobik mikroorganizmalar çoğalarak kötü kokulu bileşiklere neden olurlar (Aksu ve Çağatay, 2006; Kumar vd., 2006).

Boyalar ayrıca sülfonatlı ve bunların biyolojik olarak parçalanabilen ürünleri doğada nadir bulunan ve olumsuz estetik etkileri olan yapısal elementler içerdiğinden sucul ve toprak toksisitesine katkıda bulunur (Chung vd., 1981; Reid vd., 1984; Rosenkranz ve Klopman, 1990; Wang ve Hu, 2007).

Boyarmadde atık suları, mısır (Nirmalarani ve Janardhanan, 1988) börülce (*Phaseolous aureus*) ve Bengal gram (Mohamad ve Khan, 1985), soya fasulyesi (Ravi, 2014) gibi bazı mahsullerde tohum çimlenmesinin büyümesi ve bitkilerin büyümesi olumsuzluklarına sebep olmuştur. Boya içeren atık sularda mevcut yüksek konsantrasyonda toksik metal ve organik bileşik bulunmaktadır. Dolayısıyla söz konusu atık sular efecton fide sayısının, bitki sürgün uzunluğunun, kök uzunluğunun, bitki biyokütlesinin ve pigment içeriğinin olumsuz etkilenmesine neden olmuştur (Singh vd., 2017).

1 kg kumaş üretmek için neredeyse 0,08-0,15 m<sup>3</sup> su kullanılır. Günde yaklaşık 12 - 20 ton tekstil işlendikten sonra yaklaşık 1.000-3.000 m<sup>3</sup> su deşarj edildiği tahmin edilmektedir. Bu atık sular, bazıları biyolojik olarak parçalanabilen ve kanserojen olmayan boyalar ve kimyasal maddeler bakımından zengindir ayrıca sağlık ve çevre için büyük bir tehdit oluşturmaktadır ( Kdasi vd., 2004).

Bazı boyarmaddelerin çalışma ortamında belli oranlarda olması, az miktarda fakat uzun süreli maruz kalındığında kronik etkilerin dikkate alınması gerekliliği gibi boyarmaddelerin sahip olduğu zehirli özellikler hakkında boyarmadde ile çalışan işçiler

üzerinde bazı araştırmalar yapılmıştır. Bu araştırmalara göre, boyarmaddeler metabolizmaları kanserojenik olarak etkilemektedir. Boyarmaddelerin içerisindeki kanserojen maddeler ise nitro bileşikleri, polisiklik aromatik hidrokarbonlar ve benzeri diğer bileşiklerdir. Boyarmaddelerle doğrudan temas edilmesi durumunda cilt hastalıkları ve alerjik haller oluşabilmektedir. Solunması ve gözle teması tehlikelidir ve özellikle alkali boyarmaddeler göz kayıplarına neden olabilmektedir (Ogutveren ve Koparal, 1994; Report by LGC, 1999; Manu, 2003).

Ticari olarak kullanılan sentetik boyaların çoğu toksik, kanserojen ve mutajenik özelliklere sahip olan azo boyalar oluşurmaktadır (Seesuriyachana vd., 2007). Boyalar hayvanlarda hepatokarsinoma ve nükleer anomalilere, memelilerde kromozal sapmalara neden olur (Garg ve Kaushik, 2008).

## **2.2. Boyarmadde Atıksularının Arıtımında Kullanılan Yöntemler**

Günlük olarak, tekstil endüstrisinde çeşitli boyarmaddelerin kullanımını artmaktadır, dolayısıyla, akan tekstil atıksularının miktarı doğada da artmaktadır, bu nedenle tekstil atıksularının arıtılması zor olmakla birlikte, kaçınılmaz hale gelmektedir. Boyarmadde içeren atıksu; boyarmaddenin kimyasal yapısı, uygulama tesisinin öngördüğu işlem, atıksudaki renk miktarı ve onu içeren kimyasallara göre değişkenlik göstermektedir. Bu tür atıksulardan renk giderimi için kullanılan yöntemler atıksuyun karakterine bağlıdır (O'Neill vd., 1999). Atıksuların arıtım yöntemleri klasik olarak fiziksel, kimyasal ve biyolojik olabilmektedir (Sun ve Xu, 1997). Bu yöntemlerin her biri, su arıtımı için ayrı olarak kullanılabilir veya aynı anda birkaç yöntem kullanılabilir.

Biyolojik yöntemler kimyasal ve fiziksel yöntemlerle karşılaştırıldığında düşük maliyetli ve en etkili arıtım gibi görünmektedir (Mcmullan vd., 2001).

### **2.2.1. Fiziksel Yöntemler**

Fiziksel işlem membran filtrasyonu, pıhtılaşma, flokulasyon, yüzdürme, adsorpsiyon, iyon değişimi, ultrasonik mineralizasyon ve elektrokimyasal işlemleri içermektedir (Singh vd., 2017).

Fiziksel süreçler arasında adsorpsiyon teknolojisi, hem su hem de atık su arıtımında potansiyel uygulamaya sahip en etkili ve kanıtlanmış teknolojilerden biri olarak kabul edilir. Adsorpsiyon teknolojisinde aktif karbon, boya çıkarma yönteminin en yaygın kullanılan yöntemidir (Nassar ve El-Geundi, 1991).

Membran filtrasyonu tekniği uygulamalarında, sistemin sıcaklığa, kimyasal çevreye ve mikrobiyal aktiviteye karşı dirençli olması gibi avantajları nedeniyle diğer yöntemlere göre önemli bir avantajdır. Bununla birlikte, membran teknolojileri, arıtma sonrasında kalan yoğun atıkların bertaraf edilmesi problemleri oluşturması, yüksek sermaye giderleri, membran tıkanma olasılığı ve yenileme ihtiyacı gibi dezavantajları da vardır (Akyol, 2008). Kullanımı ekonomik olmaması nedeniyle yaygın olmayan iyon değiştirme yöntemi, boyaların dağılmasında çok etkili değildir (Akyol, 2008). Organik kirleticilerin atıksulardan uzaklaştırılması için sayılan bu çeşitli geleneksel fiziksel yöntemler, hem maliyet açısından pahalı hem de etkinlik açısından yetersiz kalmaktadır (Akyol, 2008).

### **2.2.2. Kimyasal Yöntemler**

Kimyasal teknoloji, oksidasyon (klorlama, ağartma ve ozonlama) ve homojen ve heterojen katalizörlerle (Fenton ve fotokimyasal vb.) gerçekleştirilebilmektedir. En yaygın olarak incelenen kimyasal renk açma yöntemi, işlemin basitliğinden dolayı oksidasyondur. Bu işlemde, boya molekülleri oksitlendiğinden, boya yapısına ve kullanılan oksidanın kuvvetine bağlı olarak karbondioksit, su, azot, aldehit asit ve sülfat gibi küçük renksiz bir moleküle parçalanmaktadırlar (Uygur, 1997, Singh vd., 2017).

Çeşitli endüstriler tarafından bir dizi fizyokimyasal yöntem uygulanmıştır, ancak etkinlik çok düşüktür, renk giderimi daha azdır (% 20-30), yüksek maliyet ve sınırlı çeşitlilik söz konusudur. Aynı zamanda büyük miktarda sulu çamur üretmektedir (Saroj, 2014).

### **2.2.3. Biyolojik Yöntemler**

Biyolojik yöntemler genellikle çevre dostu olarak kabul edilir, çünkü düşük maliyetli organik kirleticilerin mineralleşmesine yol açabilir (Pandey, 2007). Mantar,

bakteri, maya ve alg gibi çeşitli mikroorganizmaların, belirli çevresel koşullar altında birçok azo boyasının rengini giderebileceği ve hatta tamamen mineralize edebileceği bilinmektedir (Uygur, 1997, Singh vd., 2017). Sentetik boyaların endüstriyel atıklardan çıkarılmasında mikroorganizmaların kullanılması önemli avantajlar sağlar; işlem nispeten ucuzdur, işletme maliyetleri düşüktür ve tüm mineralizasyonun nihai ürünleri toksik değildir (Forgacs, 2004). Biyolojik arıtmanın belirli fizikokimyasal arıtım yöntemlerine göre avantajı, kimyasal oksijen ihtiyacı analizi ile belirlenen organik maddelerin % 70'inden fazlasının biyo-katılara dönüştürülebilmesidir. Boyaların tekstil boya imalat endüstrilerinin atıksularından biyolojik olarak uzaklaştırılması, anaerobik arıtma, aerobik arıtma ve birleşik anaerobik-aerobik arıtma gibi üç kategoride sınıflandırılabilir (Singh vd., 2017).

### **2.2.3.1. Aerobik arıtma**

Aerobik arıtma, mikroorganizmaların varlığında organik bileşenleri bozmak için atık suda çözünen serbest oksijen kullanımını içerir. Boyaların kendileri genel olarak oksidatif biyodegradasyona karşı dirençlidir, çünkü ticari boyaların en önemli şartlarından biri kimyasal ve foto-oksidasyonun neden olduğu solmaya karşı direnç göstermeleridir. Geleneksel aerobik arıtma sistemlerine stabilizasyon havuzları, havalandırılmış lagünler, damlatma filtreleri (paketlenmiş yataklı reaktörler) ve aktif çamur sistemleri örnek verilebilir (Singh vd., 2017).

### **2.2.3.2. Anaerobik arıtma**

Anaerobik arıtma serbest oksijen yokluğunda gerçekleşir ve organik bileşikleri metan ve karbondioksite dönüştürür. Renk kaybının, toksik ve anaerobik arıtmaya yeniden zararlı olan fakat aerobik olarak parçalanabilen aromatik aminler oluşturması beklenmektedir (Singh vd., 2017).

Kombine anaerobik/aerobik sistemde hem çözünür hem de çözünmeyen boyalar içeren tekstil atık suyunun renk giderilmesi ve detoksifiye edilmesi daha uygulanabilir görülmektedir. Kısmen, anaerobik arıtmanın gerçekleştirilmesi, aerobik arıtmanın atık ürünlerinde toksisitenin artmasına neden olmuş ve renk gideriminin önemli ölçüde

azalmasına sebep olmuştur. Literatürde de anaerobik arıtmanın ardışık anaerobik-aerobik sistemdeki tekstil atıksuyunun renginin giderilmesine ve detoksifikasyonuna ana katkısını gösteren çalışmalar mevcuttur (Singh vd., 2017).

### **2.2.3.3. Biyosorpsiyon**

1970'lerin artan çevre bilinci ve kaygıları sırasında, kirli atık suların boyalarla ucuz bir şekilde arıtılabilmesi için yeni teknikler aranmasına yol açmıştır. Atık sulardan toksik metallerin uzaklaştırılmasını içeren yeni teknolojilerin araştırılması, çeşitli biyolojik malzemelerin bağlanma kapasitelerine dayanarak biyosorpsiyona dikkati çekmiştir (Ramachandra vd., 2005 ).

Bugüne kadar, biyosorpsiyon alanındaki araştırmalar, metal/boya içeren atık suların dekontaminasyonu için ideal bir alternatif olduğunu öne sürmüştür. Biyosorbentler doğal biyokütle/adsorbanlar veya kullanılmış biyoküteller olduklarından etkili bir şekilde kullanılmaktadır (Ramachandra vd., 2005 ).

Biyosorpsiyon, kirletici maddelerin sulu çözeltilerden biyolojik bir materyal vasıtası ile adsorbe edilmesi olarak tanımlanabilir. Bu tür maddeler organik ve inorganik ya da çözünür ve çözünmez formlarda olabilir. Biyosorpsiyon, fiziko-kimyasal bir işlemdir ve absorpsiyon, adsorpsiyon, iyon değişimi, yüzey kompleksi ve çökeltme gibi mekanizmalarını içermektedir. Canlı organizmalardaki metabolik süreçler, fiziko-kimyasal biyosorpsiyon mekanizmalarının yanı sıra kirletici biyoyararlanım, kimyasal türleşme ve birikim veya metabolizmaya bağlı özelliklerin dönüşümünü etkileyebilir (Gadd, 2008). Geleneksel arıtma teknolojileri ile karşılaştırılacak olunursa, biyosorpsiyon, kolay kullanım, düşük maliyet, yüksek metal uzaklaştırma verimliliği ve biyolojik ve kimyasal çamurun azaltılması şeklinde büyük avantajlar sunmaktadır (Quintelas vd., 2011).

Biyosorpsiyon terimi, bir sorbatın (örneğin bir atom, molekül, bir moleküler iyon) bir biyosorbentle (örneğin bir biyolojik matrisin katı bir yüzeyi) etkileşime girdiği herhangi bir sistem; sorbat-biyosorbent ara yüzeyinde bir birikim ile sonuçlanan ve dolayısıyla çözelti sorbat konsantrasyonunda bir azalma olarak tanımlanabilir (Volesky, 1990).

## 2.3. Literatürde Biyosorpsiyon Çalışmaları

### 2.3.1. Biyosorpsiyon ve Mekanizmaları

Biyosorpsiyon işlemi katı bir fazı (sorbent veya biyosorbent; adsorban; biyolojik materyal) ve emilecek bir çözünmüş materyal (adsorbat, metal/boyalar) içeren bir sıvı fazı (çözücü, normalde su) içerir. İşlem, katı bağlı adsorbat türlerinin miktarı ile çözeltide kalan kısmı arasında denge sağlanana kadar devam eder. Adsorbat için adsorban (emici) afinite derecesi, katı ve sıvı fazlar arasındaki dağılımını belirler (Ramachandra vd., 2005). Boyalar için biyosorpsiyon mekanizmaları, boya molekülündeki fonksiyonel gruplara ve biyosorbent yüzey özelliklerine bağlıdır. Mikroorganizmaların yüzeyi, hücrenin çevresiyle etkileşiminde hayati bir rol oynar. Fizyolojik durumda, mikrobiyal biyokütlenin hücre duvarları temel olarak polisakkarit, protein ve yağlar gibi metal bağlayıcı negatif yüklü fonksiyonel grupları (karboksil, hidroksil, sülfat, fosfat ve amino grupları) içeren yapılardan oluşur (Aksu ve Tezer, 2002). Mikroorganizmaların kompleks yapısı hücre tarafından tutulan boya için pek çok yol sağlar. Biyosorpsiyon mekanizmaları bu yüzden farklılık gösterir. Bu mekanizmalar kriterlere ayrılabilir (Bozanta ve Ökmen, 2011):

Hücre mekanizmasına göre biyosorpsiyon mekanizması ikiye ayrılır;

#### 1. Metabolizmaya bağlı

- \* Hücre membranı içine taşınım
- \* Presipitasyon

#### 2. Metabolizmadan bağımsız

- \* Presipitasyon
- \* Fiziksel adsorbsiyon
- \* İyon değişimi
- \* Kompleks oluşumu

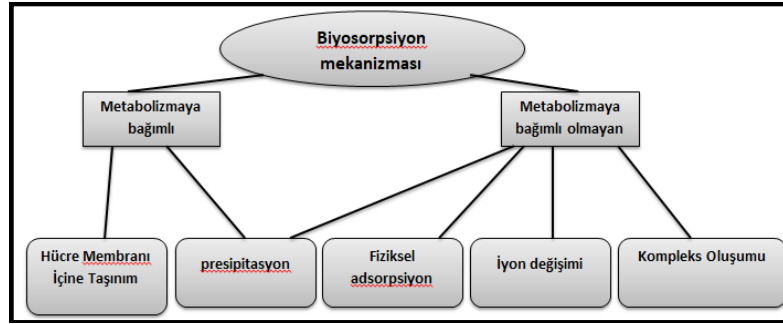
Çözeltiden uzaklaştırılan boyanın bulunduğu yere göre biyosorpsiyon üçe ayrılır;

#### 1. Hücre dışı birikim/çökme\* Presipitasyon

#### 2. Hücre yüzeyinde sorpsiyon/çökme

- \* İyon değişimi
- \* Kompleks oluşumu

- \* Fiziksel adsorbsiyon
  - \* Presipitasyon
3. Hücre içi birikim
- \* Hücre membranı içine taşınım



Şekil 2.1. Hüresel metabolizmaya bağlı olarak biyosorpsiyon mekanizmaları (Bozanta ve Ökmen, 2011).



Şekil 2.2. Biyosorpsiyonun gerçekleştiği yere göre biyosorpsiyon mekanizmaları (Veglio ve Beolchini, 1997).

### 2.3.2. Biyosorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Biyosorpsiyon hızlı bir süreç olmasının yanı sıra oldukça seçicidir. Biyosorpsiyon hız ve kapasitesi adsorpsiyonu etkileyen tüm parametrelerden etkilenmektedir (Kodal, 2010). Biyosorpsiyon oranının ve kapasitesinin bağlı olduğu parametreler şunlardır (Akın, 2006) :

- **Biyosorbentin özellikleri** (biyosorbentin türü, hazırlanma şekli, miktarı, yüzey alanı, yüzeyinde içerdiği fonksiyonel gruplar),



- **Kirleticinin fiziksel ve kimyasal özellikleri** (çözünürlük, derişim, molekül ya da iyon yapısı, molekül ya da iyon büyüklüğü, içerdiği fonksiyonel gruplar),
- **Biyosorpsiyon ortamının özellikleri** (pH, sıcaklık, ortamda bulunan diğer anyon ve katyon derişimleri, ortamın iyonik gücü) (Akın, 2006).

### 2.3.3. Biyosorpsiyon Avantajları

Biyosorpsiyon, geleneksel tekniklerle karşılaştırıldığında avantajlara sahiptir (Bağcı, 2012). Bunlardan bazıları aşağıda listelenmiştir:

- **Ucuz olması:** Biyosorbantın maliyeti, çoğu zaman bol miktarda temin edildiğinden ya da elde edildiğinden veya atık malzemedenden de üretildiğinden maliyet düşüktür.
- **Adsorbe edilecek metale/boyaya seçici olması:** Farklı türdeki biyokütlenin metal/boya emici performansı, farklı metallerde az çok seçici olabilir. Bu, biyokütle türü, çözeltideki karışım, biyokütle hazırlama türü ve fiziko-kimyasal arıtma gibi çeşitli faktörlere bağlıdır.
- **Rejeneratif olması:** Metal geri dönüştürüldükten sonra, biyosorbanlar tekrar kullanılabilir.
- **Çamur oluşmaması:** Diğer birçok teknikte olduğu gibi, biyosorpsiyonda çamur oluşması ikincil problem olarak meydana gelmez.
- **Metal geri kazanımının mümkün olması:** Metaller söz konusu olduğunda çözeltiden alındıktan sonra geri kazanılabilir.
- **Rekabetçi performansının olması:** Biyosorpsiyon, en benzer teknik olan iyon değişimi işlemiyle karşılaştırılabilir bir performansa sahiptir. Düşük biyosorpsiyon maliyeti iyon değişimi maliyeti ile rekabet edebilir (Bağcı, 2012).

### 2.3.4. Biyosorpsiyonda Kullanılan Biyosorbent Çeşitleri

#### 2.3.4.1. Bakteriyel Biyosorbentler

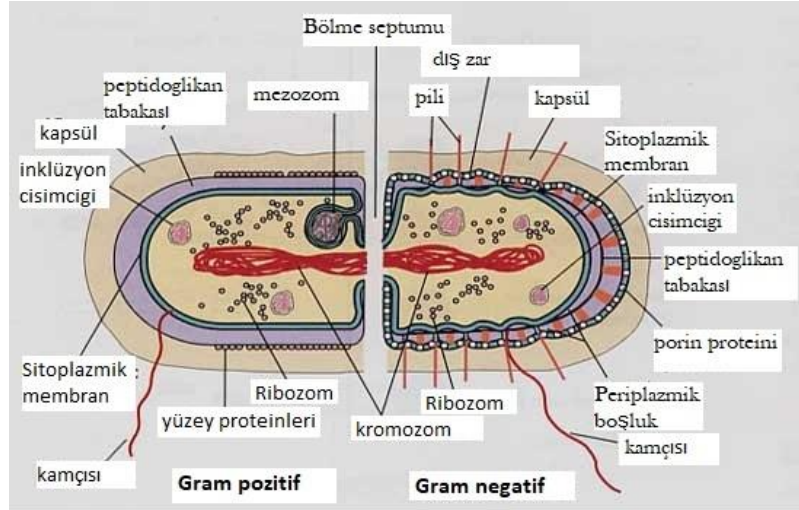
Bakteriler, toprak ve suda her yerde bulunan ve diğer organizmaların simbiyotikleri olabilen, prokaryotlara ait canlı organizmalar grubudur. Bakteriler, kok (*Streptococcus* gibi), çubuk (*Bacillus* gibi), spiral (*Rhodospirillum* gibi) ve filamentli (*Sphaerotilus* gibi)

şekillerde bulunabilir. Eubacteria domaini, hücre çekirdeği olmayan ancak hücre duvarları sahip olan nispeten basit bir hücre yapısına sahiptir (Salton, 1964). Hücre yüzey yapısı biyosorpsiyonda hayati bir rol oynar. Bakterilerin hücre duvarı, esas olarak sitoplazmik membranın hemen dışına yerleştirilmiş olan peptidoglikandan (poli-N-asetilglukosamin ve N-asetilmuramik asitten) oluşur (Rogers vd., 1980). Peptidoglikan, bakteri hücre duvarının sertliğinden sorumludur ve hücre şeklini belirler (Kolenbrander ve Ensign, 1968). Aynı zamanda nispeten gözeneklidir ve küçük substratlara karşı geçirimsizlik engeli olarak kabul edilir.

Tüm bakterilerin hücre duvarları aynı değildir. Aslında hücre duvarı bileşimi, bakteri türlerinin analizinde ve ayırt edilmesinde en önemli faktörlerden biridir. Buna göre, Gram pozitif bakteriler, (Şekil 2.3) amino asit köprüleri ile bağlanmış kalın bir peptidoglikan tabakasından oluşur (Beveridge, 1981; Dijkstra ve Keck, 1996). Gram pozitif hücre duvarına gömülmüş, lipid bağlı olan teikoik asitler, lipoteikoik asit olarak bilinen polialkollerdir. Lipoteikoik asitler, sitoplazmik membran içindeki lipidlere kovalent olarak bağlı olduklarından, peptidoglikanın sitoplazmik membrana bağlanmasından sorumludurlar. Çapraz bağlı peptidoglikan molekülleri, hücreyi ızgara gibi örten bir ağ oluşturur. Teikoik asitler, Gram pozitif hücre duvarına, teikoik asit monomerleri arasındaki fosfodiester bağlarının varlığından dolayı hücreye bir negatif yük verir (Sonnenfeld vd., 1985). Genel olarak, Gram pozitif hücre duvarının %90'ı peptidoglikandan oluşur. Aksine, Gram negatif bakterilerin hücre duvarı (Şekil 2.3) çok daha incedir ve sadece %10-20 kadarı peptidoglikandan oluşur (Kolenbrander ve Ensign, 1968; Beveridge, 1999). Ek olarak, hücre duvarı fosfolipitler ve lipopolisakaritlerden oluşan ilave bir dış zar içerir (Sheu ve Freese, 1973). Lipopolisakaritlerin yüksek yüklü olması, hücrede negatif yüke neden olur.

Sherbert, Gram pozitif bakterilerin peptidoglikanlarında, teikoik asit ve teikuronik asitlerin bulunduğunu ve Gram negatif bakterilerin peptidoglikanlarında, fosfolipitlerin ve lipopolisakaritlerinde bulunan anyonik fonksiyonel grupların olduğunu göstermiştir. Bunlar öncelikle hücre çeperinin anyonik karakterinden ve metal bağlama yeteneğinden sorumlu olan bileşenlerdir (Sherbert vd., 1978). Hücre dışı polisakaritler ayrıca metalleri bağlama yeteneğine de sahiptir (McLean vd., 1992). Bununla birlikte, bunların

bulunabilirliği bakteri türlerine ve büyüme koşullarına bağlıdır ve basit mekanik işlem veya kimyasal yıkama ile kolayca çıkarılabilirler (Yee ve Fein, 2001).



Şekil 2.3. Gram-pozitif ve negatif bakteri yapıları.

Bakteriyel hücre duvarı, çözünenlerin yüzeyde veya hücre duvarı yapısı içinde birikebileceği metal iyonları/boyalari ile temas eden ilk bileşendir (Beveridge ve Murray, 1976; Doyle vd., 1980). Ölü/inaktif hücreler tarafından çözünen madde alımı hücre dışı olduğundan, hücre duvarının kimyasal fonksiyonel grupları biyosorpsiyonda hayati rol oynar. Hücresel bileşenlerin yapısından dolayı bakteri hücre duvarında karboksil, fosfonat, amin ve hidroksil grupları dahil olmak üzere çeşitli fonksiyonel gruplar mevcuttur (Doyle vd., 1980; van derWal vd., 1997).

Negatif yüklü ve bol miktarda mevcut olduklarından, karboksil grupları aktif olarak metal katyonların bağlanmasında rol oynar. Solüsyonlarda boya katyonları olarak bulunan birkaç boya molekülü de karboksil ve diğer negatif yüklü gruplara doğru çekilir. *Streptomyces pilosus*'un hücre duvarı peptidoglikanının karboksil gruplarının, bakırın bağlanmasından sorumlu olduğu belirtilmiştir (Golab ve Breitenbach, 1995). Ayrıca, amin grupları, sadece katyonik metal iyonlarını şelatlamakla kalmayıp, aynı zamanda elektrostatik etkileşim veya hidrojen bağıyla anyonik metal türlerini veya boyalari adsorbe ettiği için metal iyonlarının giderilmesinde de çok etkilidir. Yapılan bir çalışmada amin gruplarının pH 3'te protonlaştığı ve elektrostatik etkileşimle negatif yüklü kromat iyonlarını çektiği gözlemlenmiştir (Kang vd., 2007). Başka bir çalışmada, *C. glutamicum*

amin gruplarının, reaktif boya anyonlarının elektrostatik çekim yoluyla bağlanmasından sorumlu olduğu doğrulanmıştır (Vijayaraghavan ve Yun, 2007).

Genel olarak, pH'nin artırılması, tüm ilgili fonksiyonel gruplar deprotonatlanana kadar hücrelerin yüzeyindeki toplam negatif yükü artırır, bu da elektrokimyasal çekimi ve kationların adsorpsiyonunu destekler. Anyonların, fonksiyonel grupların düşük pH değerlerinde protonasyonundan dolayı artan pozitif yük konsantrasyonuna sahip hücrelerle daha güçlü etkileşime girmesi beklenir. Çözelti kimyası sadece bakteriyel yüzey kimyasını değil, metal/boya spesifikasyonunu da etkiler. Solüsyondaki metal iyonları, pH yükseldikçe hidroliz olur. Hidrolizin derecesi farklı pH değerlerinde ve farklı metallerde farklıdır, ancak normal hidroliz, hidroksillenmiş monomerik türlerin oluşumu, ardından polimerik türlerin oluşumu ve daha sonra kristalin oksit oluşumu ile gerçekleşir (Baes ve Mesmer, 1976).

#### **2.3.4.2. Fungal Biyosorbentler**

Funguslar, karakteristik özellikleri olan büyüme kolaylığı, yüksek biyokütle verimi ve modifikasyon kolaylığından (kimyasal ve genetik olarak) dolayı ekonomik ve çevre dostu biyosorbentler olarak da kabul edilir (Mulligan vd., 2001).

Fungusların hücre duvarı, farklı türleri arasındaki kitin, lipitler, polifosfatlar ve proteinler gibi ayırt edici özellikleri nedeniyle mükemmel bağlanma özellikleri gösterir (Javaid vd., 2011). Fungusların hücre duvarı, aminler, fosfatlar, karboksiller ve hidroksiller gibi çeşitli metal bağlayıcı gruplar içeren polisakaritler ve glikoproteinler bakımından zengindir.

Fungus organizmaları çok çeşitli fermentasyon işlemlerinde kullanılır. Böylece, metal iyonlarının büyük hacimli kirli su kaynaklarından biyosorpsiyonu için endüstriyel düzeyde kolayca üretilebilirler. Ayrıca, biyokütle ucuz büyüme ortamlarından ve hatta birçok fermentasyon endüstrisinin yan ürünleri olarak kolayca ve ucuz bir şekilde elde edilebilir. Ayrıca funguslar, besin maddeleri ve pH, sıcaklık ve havalandırma gibi diğer işlem parametrelerindeki değişikliklere karşı daha az hassastır (Leitão, 2009). Filamentli

yapıları nedeniyle, filtrasyon gibi basit tekniklerle ayrılması kolaydır. Çizelge 2.2, biyosorbentler olarak bazı fungus örneklerini özetlemektedir.

Çizelge 2.2. Boyarmadde biyosorpsiyonu çalışmalarında kullanılan fungal biyosorbentlere örnekler

Fungal biyosorbentler	Boyarmadde	$q_{max}/\%$ giderim	Referans
<b>İnaktif <i>R.arrhizus</i></b>	Remazol Siyah B	588,2 mg /g	Aksu ve Tezer 2000
<b><i>Candida</i> sp.</b>	Mavi Reaktif Boya	170 mg/g	Aksu ve Dönmez, 2003
<b><i>C. lipolytica</i></b>		233 mg/g	
<b><i>C. tropicalis</i></b>		182 mg/g	
<b><i>C. quilliermendii</i></b>		154 mg/g	
<b><i>Rhizopus arrhizus</i></b>	Remazol Turkuaz Mavisi-G	773 mg /g	Aksu ve Çağatay, 2006
<b><i>Coriolus versicolor</i></b>	Malakit Yeşili	%88,10	Levin vd., 2004
	Poly R-478	%29,97	
	Remazol Parlak Mavi R	%43	
	İndigo Karmin	%98	
	Ksilidin	%27,58	
<b><i>Fomes sclerodermus</i> BAFC 2752</b>	Malakit Yeşili	%90	Papinutti vd., 2006
<b><i>Trametes versicolor</i></b>	Gri Lanaset G	%90	Romero vd., 2006
<b><i>Trichophyton rubrum</i></b>	Remazol Tiefschwarz	%83	Yeşildalı vd., 2006
	Remazol Mavi RR	%86	
	Supranol Turkuaz GGL	%80	
<b><i>Rhizopus stolonifer</i></b>	Bromofenol Mavisi	1111 mg/g	Zeroual vd., 2006
<b><i>Fusarium</i> sp.</b>		714 mg/g	
<b><i>Geotrichum</i> sp.</b>		588 mg/g	
<b><i>Aspergillus fumigatus</i></b>		526 mg/g	
<b><i>Ganoderma</i> sp. WR-1</b>	Asit Kırmızısı 27	%96	Revankar ve Lele, 2007
<b><i>Pleurotas ostreatus</i></b>	Disperse Turuncu 3	%65	Zhao ve Hardin, 2007
	Disperse Sarı 3	%57	
<b><i>Trametes versicolor</i></b>	Direkt Mavi 1	101,1 mg/g	Bayramoğlu ve Arica, 2007
	Direkt Kırmızı 128	189,7 mg/g	
	Reaktif Siyah 5	%97	Mercimek ve Çolak, 2008
	Reaktif Mavi 19	%93	
	Reaktif Kırmızı 194	%92	
<b><i>Saccharomyces cerevisiae</i></b>	Reaktif Siyah 8	%69	Kumari ve Abraham, 2007
	Reaktif Kahverengi 9	%66	
	Reaktif Yeşil	%83	
	Reaktif Mavi 38	%83	
	Reaktif Mavi 3	%91	

Çizelge 2.2. (devamı) Boyarmadde biyosorpsiyonu çalışmalarında kullanılan fungal biyosorbentlere örnekler

Fungal biyosorbentler	Boyarmadde	$q_{max}/\%$ giderim	Referans
<i>Irpex lacteus</i>	Reaktif Turuncu 16	%88,5	Svobodova vd., 2008
	Remazol brilliant Mavisi R	%98,6	
<i>Aspergillus foetidus</i>	Reaktif Siyah 5	%>99	Patel ve Suresh, 2008
<i>Trichosporon beigeli</i> NCIM-3326	Reaktif Mavisi 171	%95	Saratale vd., 2009
Aktif olmayan <i>Aspergillus niger</i>	Direkt Mavi 199 (FBL)	%97,7	Skult ve Meng, 2009
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	Asit Kırmızı 14 (AR14) anyonik boya	%75	Farah, El-Gendy, 2013
<i>Pleurotus ostreatus</i> (makrofungus)	Malakit Yeşili (MG)	%89,58 $q_{max}$ : 32,33 mg/g	Heng Xu vd., 2014
<i>Aspergillus niger van Tieghem 595</i>	Reaktif Turuncu 13	pH= 2; 53,08 mg/g	Saraf ve Vaidya, 2015
	Reaktif Yeşil 8	pH= 2; 51,51 mg/g	
	Reaktif Mavi 256	pH =2; 51,51 mg/g	
	Reaktif Mavi 222	pH =2; 49,00 mg/g	
	Asit Kırmızı 151	pH =2; 49,38 mg/g	
	Direkt Mavi 199	pH =2; 50,23 mg/g	
	Bazik Mavi 9	pH =10; 60,2 mg/g	
<i>Aspergillus oryzae</i> NCIM 643	Reaktif Turuncu 13	pH= 2; 57,65 mg/g	Saraf ve Vaidya, 2015
	Reaktif Yeşil 8	pH = 2; 52,6 mg/g	
	Reaktif Mavi 256	pH =2; 52,6 mg/g	
	Reaktif Mavi 222	pH =2; 49,01 mg/g	
	Asit Kırmızı 151	pH =2; 52,63 mg/g	
	Direkt Mavi 199	pH =2; 50,58 mg/g	
	Bazik Mavi 9	pH=10; 59,67 mg/g	
<i>Rhizopus arrhizus</i> NCIM 997	Reaktif Turuncu 13	pH = 2; 58,44 mg/g	Saraf ve Vaidya, 2015
	Reaktif Yeşil 8	pH = 2; 58,48 mg/g	
	Reaktif Mavi 256	pH = 2; 58,48 mg/g	
	Reaktif Mavi 222	pH = 2; 49,73 mg/g	
	Asit Kırmızı 151	pH = 2; 49,02 mg/g	
	Direkt Mavi 199	pH = 2; 53,99 mg/g	
	Bazik Mavi 9	pH = 2; 51,58 mg/g	
<i>Rhizopus oryzae</i>	Reaktif Mavi 4	%99	Bagchi ve Ray, 2015
<i>Rhizopus arrhizus</i>	Kırmızı A	108,8 mg/g	Salvi ve Chattopadhyay, 2016
	Metanil Sarı	128,5 mg/g	

### 2.3.4.3. Algal Biyosorbentler

Alglerin biyosorbent olarak kullanılması, az miktarda besin gereksinimi, yüksek emilim kapasitesi, bol miktarda kullanılabilirlik, yüksek yüzey alanı/hacim oranı, bertaraf

edilecek daha az çamur hacmi ve metal rejenerasyon ve geri kazanma potansiyeli gibi sebeplerden dolayı tercih edilebilmektedir. Atıksu arıtımı için hem ekonomik hem de çevre dostu çözümler olarak görülmektedir (Pahlavanzadeh vd., 2010). Kahverengi, kırmızı ve yeşil alglerde bulunan hücre duvarlarındaki farklılıktan dolayı adsorpsiyon mekanizmaları da farklılık göstermektedir.

Hücre duvarının bileşiminde farklı alg grupları farklıdır. Kahverengi alglerin hücre duvarı temel olarak üç bileşen içerir: Selüloz (yapısal destek), aljinik asit (mannuronik ve glukuronik asitlerin polimeri ve karşılık gelen sodyum, potasyum, magnezyum ve kalsiyum tuzları) ve karboksil gruplarının yüksek içeriği olan sülfatlanmış polisakkarit tuzları; metallerin/boyaların biyosorpsiyon mekanizmalarında rol oynamaktadır (Kanamarlapudi vd., 2018).

Kırmızı algler, galaktanlardan (sülksil ve karboksil gruplarının yüksek içeriğine sahip) yapılmış sülfatlanmış polisakkarit varlığından dolayı biyosorpsiyonda dikkat çekmiştir (Kanamarlapudi vd., 2018).

Yeşil algler, amino, sülfat, hidroksil ve karboksil gibi birçok fonksiyonel grubu içeren polisakkaritlere bağlı yüksek oranda protein içeren selüloz içerir (Romera vd., 2007). Çizelge 2.3, biyosorbent olarak alglerin kullanıldığı çalışmaları özetlemektedir.

Çizelge 2.3. Boyarmadde biyosorpsiyonu çalışmalarında kullanılan algal biyosorbentlere örnekler

Algal Biyosorbentler	Boyarmadde	%giderim	Kaynakça
<i>Chlorella vulgaris</i>	Sarı 2G (TY2G)	%63	Acuner ve Dilek, 2004
<i>Cosmarium</i> sp.	Malakit Yeşili	%87,1	Daneshvar vd., 2007
<i>Shewanella algae</i>	Asit Kırmızısı 18	%54	Zhang vd., 2014
<i>Scenedesmus bijugatus</i>	Tartrazin	%68	Hanan, 2008

#### **2.3.4.4. Atık kökenli biyosorbentler**

Şeker kamışı atığı, soya fasulyesi kabuğu, ceviz kabuğu, pamuk tohumu kabuğu ve mısır koçanı gibi tarımsal yan ürünler biyosorbent olarak değerlendirilmiştir (Vargas vd., 2011). Kolayca temini sağlanabileceğinden değerlendirilen ve biyosorpsiyon için

kullanılan havuç atıkları, ağır metallerin adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Söz konusu adsorpsiyon mekanizması kation değişim özellikleri, ya selülozik matris içinde ya da hemiselüloz ve lignin gibi selülozla ilişkili materyallerde bulunan karboksilik ve fenolik fonksiyonel grupların varlığına bağlanabilmiştir (Nasernejad vd., 2005). Çizelge 2.4, biyosorbent olarak atık kökenli adsorbentleri özetlemektedir.

Çizelge 2.4. Metal iyonların biyosorpsiyonunda kullanılan atık kökenli biyosorbentlere örnekler (Abdia ve Kazemia; 2015).

Atık kökenli Biyosorbentler	Metal iyonlar	Q <sub>max</sub>	Kaynakça
<i>Cupressus female</i>	Cr(VI)	119,0 mg/g	Vijayaraghavan vd., 2008
Durian kabukları (meyve)	Cr(VI)	117,0 mg/g	Kurniawan vd., 2011
Mantar atıkları	Pb(II)	13,46 mg/g	Mesas vd., 2011
Tütün atıkları	Zn(II)	25,1 mg/g	Qi vd., 2008
	Pb(II)	39,6 mg/g	

### 2.3.5. Modifiye Biyosorbentler

Son yıllarda, biyokütlenin sorpsiyon kapasitesinin artırılmasına yönelik çalışmalar yapılmaktadır. Belirli prosesleri takip eden endüstriyel atıklar olarak kabul edilen birçok biyokütle, düşük biyolojik adsorpsiyon kapasitelerine sahiptir. Sorpsiyon esas olarak biyokütle yüzeyinde gerçekleşir, yüzeydeki bağlanma bölgelerinin artırılması/aktive edilmesi, biyosorpsiyon kapasitesinin artırılması için etkili bir yaklaşım olmaktadır.

#### 2.3.5.1. Kimyasal Modifikasyona Uğratılmış Biyosorbentler

Kimyasal modifikasyon prosedürleri, ön muamele, bağlama bölgesi geliştirme, bağlama bölgesi modifikasyonu ve polimerizasyonu içerir. Yaygın kimyasal ön işlemler, biyokütlenin asit, alkalın, etanol ve aseton işlemlerini içerir (Bai ve Abraham, 2002; Selatnia vd., 2004a; Göksungur vd., 2005; Vijayaraghavan ve Yun, 2007b). Kimyasal ön işlemin başarısı, biyokütlenin hücresel bileşenlerine bağlıdır. Birçok durumda, asidik ön işlem başarılı olmuştur. Bunun nedeni, bağlanma yerlerini bloke eden bazı safsızlık ve



iyonların kolayca giderilebilmesidir (Vijayaraghavan ve Yun, 2007). Ön muamele için uygun kimyasal maddelerin seçilmesinde azami özen ve dikkatli tarama yöntemleri kullanılmalıdır.

Yapılan çalışmalarda karboksil, amin, fosfonat, sülfonat ve hidroksil gruplarının, metal/boya bağlanmasından sorumlu olduğu anlaşılmıştır. Bu grupların yoğunluğu düşük olduğundan, çoğu düşük biyosorpsiyon kapasitesine sahiptir. Biyokütle üzerindeki bu fonksiyonel grupların geliştirilmesi için çeşitli prosedürler mevcuttur. Jeon ve Höll (2003), hidroksil grupları yerine karboksil gruplarını vermesi için kloroasetik asit kullanmıştır. Daha sonra karboksilatlı biyokütle, amilen biyokütlenin oluşturulması için etilendiamin ve ardından karbodiimid ile muamele edilmiştir. Yazarlar, amin gruplarındaki artışın, civa alımını kontrol grubuna göre %47 oranında arttırdığını gözlemlemiştir (Jeon ve Höll, 2003).

Birçok çalışma, biyosorpsiyonu iyileştirmek için aktif bağlanma bölgelerini güçlendirmeye odaklanmıştır. Bununla birlikte, inhibisyon bölgelerine daha az dikkat çekilmiştir. Örneğin, amin grupları boya anyonlarının elektrostatik etkileşim yoluyla bağlanmasından sorumludur; oysa karboksil gibi negatif yüklü grupların varlığı, boya anyonlarını itebilir. Bir çalışmada, yabancı suş *C. glutamicum* ile Reaktif Siyah 5 için 111,8 mg/g biyosorpsiyon kapasitesi elde edilmiştir, ancak karboksil grupları maskelendiğinde, söz konusu biyokütle Reaktif Siyah 5 için 257,3 mg/g biyosorpsiyon kapasitesi sergilemiştir (Vijayaraghavan ve Yun, 2007a).

### **2.3.5.2. Genetiği Modifiye Edilmiş Biyosorbentler**

Genetik mühendisliği teknolojileri, biyolojik metal tutma sistemlerinin daha yüksek verim elde etmelerinin yanı sıra ortam koşullarına özgüllük ve daha yüksek direnç göstereceği mikroorganizmaları geliştirme veya yeniden tasarlama potansiyeline sahiptir (Bae vd., 2000; Majare ve Bulow, 2001). Ham biyosorbentlerinin, genellikle metal bağlanmada özgüllüğü bulunmadığı bilinmektedir; bu, istenen metal(ler)in geri kazanılması ve geri dönüşümünde zorluklara neden olabilir. Genetik modifikasyon, hücrelerin akümüle edici özelliklerinin yanı sıra seçiciliği artırmak için potansiyel bir çözüm olarak da değerlendirilmektedir. Genetiği modifiye edilmiş mikroorganizmaların

kullanıldığı fermentasyon işlemleri sonrası eldesinden sonra alternatif olarak biyosorpsiyon sürecinde de kullanılabilir (Vijayaraghavan vd., 2008).

Bazı organizmalar, sistein bakımından zengin peptidlerin üretilmesiyle metallerin varlığına tepki verir, glutatyon (GSH) (Singhal vd., 1997), fitoklatinler (PC'ler) ve metalotiyoninler (MT'ler) gibi (Mehra ve Winge, 1991) metal iyonlarını biyolojik olarak aktif olmayan formlarda bağlayabilirler (Hamer, 1986; Bae vd., 2000).

Bakteriyel hücrelerde metalotiyoneinler (MT'lerin) aşırı ekspresyonu, gelişmiş bir metal/boya birikimine neden olur ve bu nedenle, metal/boya kirliliğinin giderilmesi için yüksek seçicilik ve biriktirme kapasitesine ek olarak mikrobiyal bazlı biyosorbentlerin geliştirilmesi açısından umut verici bir strateji sunar (Pazirandeh vd., 1995).

Rekombinant olarak elde edilen *E. coli*'nin (*Neurospora crassa* metalotiyonein genini periplazmik boşluk içinde ifade etmek suretiyle) metal alımının hızlı olduğu başka bir çalışmada gösterilmiştir. İlk 20 dakikada %75'ten fazla Cd alımı gerçekleşmiş ve 1 saatten daha az bir sürede de maksimum Cd alımı elde edilmiştir (Pazirandeh vd., 1995).

Yüksek metal bağlama kapasitesine sahip rekombinant bakteriler oluşturma girişimleri, şimdiye kadar çoğunlukla *Escherichia coli* bakterisi ile sınırlandırılmıştır. Bunun nedeni, *E. coli*'nin genetik mühendislik deneylerini büyük ölçüde kolaylaştırması, hücre kütlesi birimi başına daha fazla yüzey alanına sahip olması ve böylelikle çözeltiden daha yüksek metal uzaklaştırma oranları sağlamasıdır (Chen ve Wilson, 1997). Bununla birlikte, kesme kuvvetlerine daha az hassas olması ve daha kalın bir hücre duvarına sahip olması sebebi ile saha uygulamaları için daha elverişli kabul edilebilir (Malik vd., 1998; Samuelson vd., 2000).

### **2.3.5.3. İmmobilize Biyosorbentler**

Mikrobiyal biyosorbentler, düşük yoğunluklu, zayıf mekanik mukavemeti ve az sertliği olan genelde küçük partiküllerdir. Yüksek biyosorpsiyon kapasitesi, hızlı kararlı hal kazanma, daha az işlem maliyeti ve iyi kütle transferi gibi faydaları olsa da, çoğu zaman bazı dezavantajları da mevcuttur. Katı-sıvı ayırma problemleri, muhtemel biyokütle

şışmesi, yenilenememe/tekrar kullanılamaması ve kolon modunda yüksek basınç düşüşünün gelişmesi sayılabilecek dezavantajlar arasında yer almaktadır (Vegliò ve Beolchini, 1997; Vijayaraghavan ve Yun 2007a).

Biyosorbentleri işlem uygulamaları açısından uygun hale getirmek için çeşitli teknikler mevcuttur. Bunlar arasında, tuzlanma ve çapraz bağlama gibi immobilizasyon teknikleri yer almaktadır (Vegliò ve Beolchini, 1997; Volesky, 2001). Polimerik bir matris içindeki mikroorganizmaların immobilizasyonu nispeten daha büyük potansiyel göstermiştir, özellikle, dolgulu veya akışkan yataklı reaktörlerde, partikül büyüklüğünün kontrolü, biyokütlenin yenilenmesi ve tekrar kullanılması, biyokütle ve atık suların kolay ayrılması, sürekli biyokütle yüklemesi ve sürekli akış koşulları altında minimum tıkanma gibi avantajlar söz konusu olmuştur (Hu ve Reeves, 1997). İmmobilizasyon kavramı, boya biyosorpsiyonuna göre metal biyosorpsiyonu için daha çok kullanılmıştır (Vijayaraghavan vd., 2007).

Biyosorbent immobilizasyonunda kullanılan önemli immobilizasyon matrisleri arasında sodyum aljinat, polisülfon, poliakrilamid ve poliüretan bulunur (Hu ve Reeves, 1997; Bai ve Abraham, 2003; Beolchini vd., 2003; Xiangliang vd., 2005; Vijayaraghavan vd., 2007). İmmobilizasyon matrisinin seçimi, immobilize edilmiş biyokütlenin çevresel uygulamasında kilit bir faktördür. Polimerik matris, art arda gelen sorpsiyon - desorpsiyon döngüleri için kullanılacak son biyosorbent partikülün mekanik dayanımını ve kimyasal direncini belirler (Bai ve Abraham, 2003). Bununla birlikte, kütle transferi sınırlamaları ve ek işlem maliyetlerinden dolayı immobilizasyon işlemi ile ilgili dezavantajlar da mevcuttur. İmmobilizasyondan sonra, biyokütle genellikle immobilizasyon için kullanılan matrisin içinde tutulur. Bu nedenle, kütle transfer direnci, biyosorpsiyon oranının kararlaştırılmasında hayati bir rol oynayacaktır. Kütle transfer direncinin varlığı genellikle dengenin elde edilmesini yavaşlatır. Bununla birlikte, başarılı bir immobilizasyon matrisi, tüm aktif bağlama bölgelerinin, daha yavaş bir hızda bile çözünene erişebilmesine izin vermelidir (Sivashankar vd., 2014).

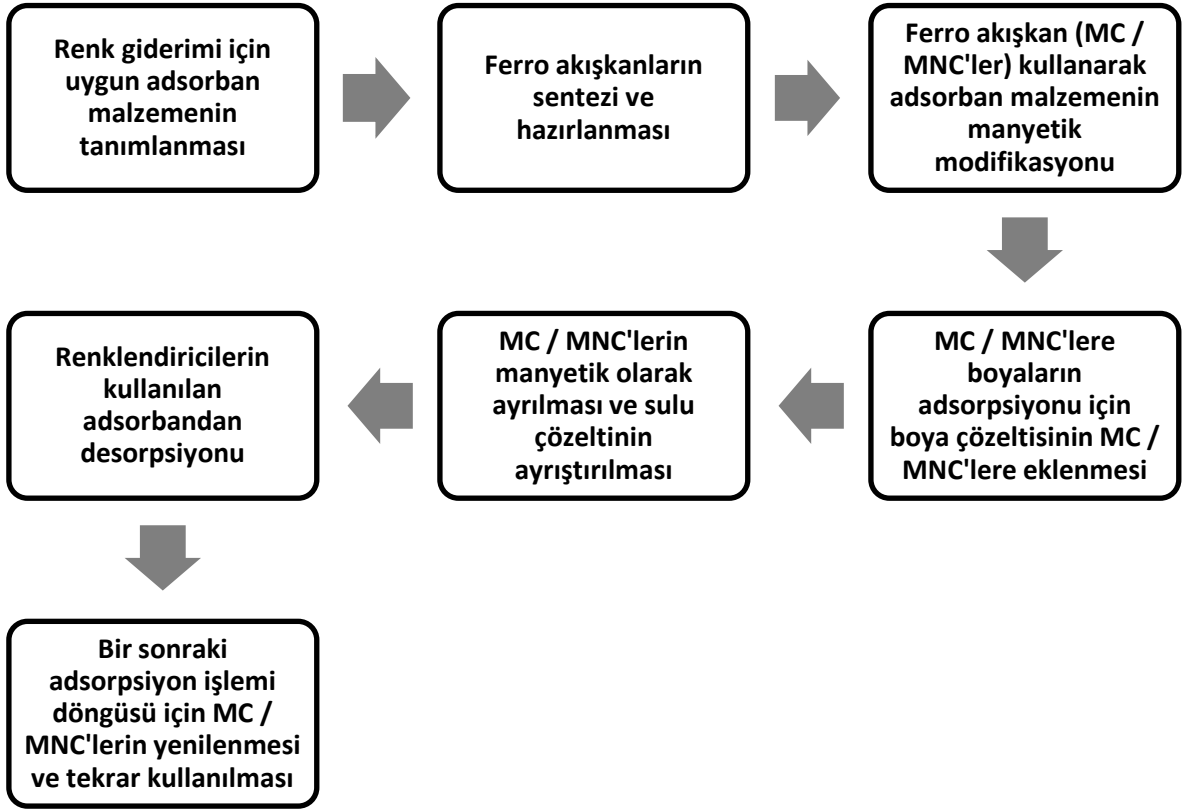
Yapılan bir çalışmada *C.glutamicum* biyokütlesi bir polisülfon matrisi içinde immobilize edilerek dengenin sağlanmasını geciktirdiği bildirilmiştir. Bununla birlikte, boya alımı, serbest biyokütle ile yapılan biyosorpsiyon ile yarışabilir düzeydedir.

Biyosorpsiyon, genellikle diğerkanıtlanmış teknolojilere kıyasla çekici bir seçenek olarak vurgulanan uygun maliyetli bir süreçtir. Biyokütlenin sadece biyosorpsiyon amacıyla immobilize edilmesi işlem maliyetlerini artıracak olsa da, gerçek uygulamalarda pratik olarak biyosorpsiyon uygulanması için gereklidir (Vijayaraghavan vd., 2007).

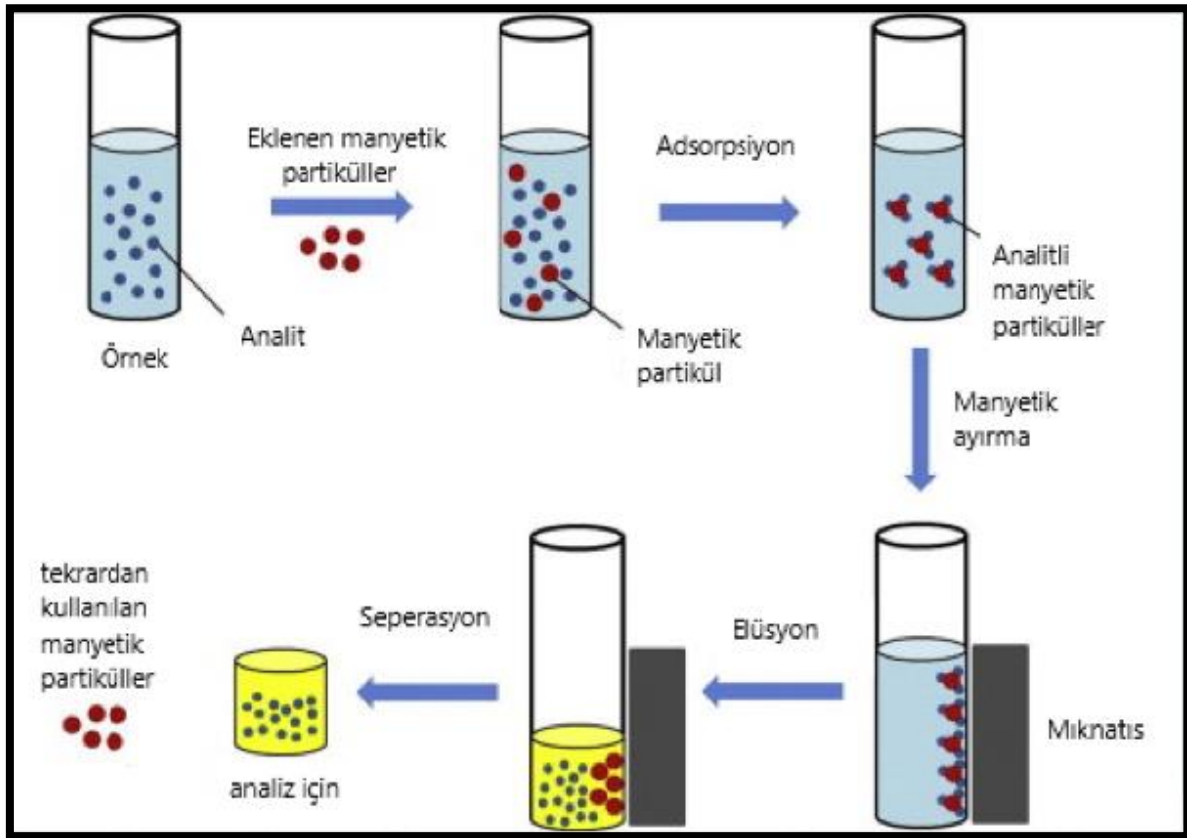
#### **2.3.5.4. Manyetik Biyosorbentler**

Tehlikeli kirleticinin manyetik olarak ayrılması, manyetik biyosorpsiyonu atık su arıtımında önemli bir potansiyel yöntem haline getirmektedir ve geleneksel arıtma yöntemine kıyasla boyaların giderilmesinde etkin olduğu düşünülmektedir. Literatürde çalışılan çok sayıda doğal ve sentetik adsorbent değerlendirildiğinde, manyetik bileşikler (MC'ler) ve manyetik nanokompozitlerin (MNC'ler), boyaların sulu çözeltiden uzaklaştırılmasında dikkat çektiği aşıkardır (Sivashankar vd., 2014).

Doğal olarak mevcut adsorbanların MCs/MNC'ler olarak uyarlanması, onlara mükemmel bir avantaj getirmektedir; adsorpsiyon veya rejenerasyon sonrasında, manyetik ayırma teknolojisi ile iyi bir şekilde geri kazanılmalarını sağlar (Solis vd., 2012). Bir miktatısla muamele edilerek, adsorbanlar manyetik alan altındaki çözeltilerden kolaylıkla ayrılabilir (Slunjski, 2000; Yang vd., 2009; Pham vd., 2011). pH, aktivatörler ve bastırıcılar, adsorban ve adsorbat konsantrasyonları, sıcaklık, karıştırma gibi diğerk faktörlerin araştırılması, manyetik kompozitlerde boyaların adsorpsiyonunun anlaşılmasında önemlidir (Salleh vd., 2011). Şekil 2.4 MCs/MNC'ler kullanılarak adsorpsiyon işlemlerine genel bakışı açıklar ve Şekil 2.5 ise adsorbent olarak kullanılan manyetik malzemelerin hazırlanmasını şematize etmektedir.



Şekil 2.4. MC/MNC'ler kullanılarak adsorpsiyon işlemine genel bakış (Sivashankar vd., 2014).



Şekil 2.5. Sorbent olarak kullanılan manyetik malzemelerin hazırlanması (Giakisikli ve Anthemidis, 2013).

Çizelge 2.5. Manyetik olarak modifiye edilmiş mikrobiyal hücreler ve adsorbent olarak kullanımları

Biyosorbent	Manyetik	Adsorbe edilen bileşik	% giderim/ maksimum adsorpsiyon kapasitesi	Kaynakça
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	iyonik ferrofluid (perklorik asit ile stabilize edilmiş)	Akridin oranj	82,8 mg/g	Safarik vd., 2002
		Anilin mavisi	430,2 mg/g	
		Kristal viyole	85,9 mg/g	
		Malakit yeşili	19,6 mg/g	
		Safran O	90,3 mg/g	
<i>Saccharomyces cerevisiae</i> <i>subsp. uvarum</i>	perklorik asitle stabilize edilmiş manyetik sıvı	Anilin mavisi	228,0 mg/g	Safarikova vd., 2005

Çizelge 2.5. (devamı) Manyetik olarak modifiye edilmiş mikrobiyal hücreler ve adsorbent olarak kullanımları

Biyosorbent	Manyetik	Adsorbe edilen bileşik	% giderim/ maksimum adsorpsiyon kapasitesi	Kaynakça
<i>Kluyveromyces fragilis</i>	Manyetik sıvı uygulaması	Safranin O	138,2 mg/g	Safarik vd., 2007
		Amido siyahı 10B	29,9 mg/g	
<i>Chlorella vulgaris</i>	Manyetik sıvı uygulaması	Anilin mavi	257,89 mg/g	Safarikova vd., 2008
		Bismark kahverengi	201,93 mg/g	
Fıstık kabuğu	Perklorik asitle stabilize edilmiş manyetik sıvı	Akridin oranj	71,4 mg/g	Safarik vd., 2010
		Bismark kahvesi	95,3 mg/g	
		Kristal viyole	80,9 mg/g	
		Safranin O	86,1 mg/g	
Atık tohum	Manyetik sıvı uygulaması	Anilin mavisi	44,7 mg/g	Safarik vd., 2011
		Bismark kahverengi Y	72,4 mg/g	
		Kristal viyole	40,2 mg/g	
		Nil mavisi	64,1 mg/g	
Atık çay yaprakları	Perklorik asit ile stabilize edilmiş ferroakışkan	Akridin oranj	98,8 mg/g	Safarik vd., 2012
		Bismark kahvesi	71,7 mg/g	
		Kristal viyole	100,1 mg/g	
		Malakit yeşili	66,2 mg/g	
		Metil yeşili	30,8 mg/g	
		Nil mavi A	87,1 mg/g	
		Safranin O	84,7 mg/g	
Atık çay yaprakları	- FeCl <sub>3</sub> 6H <sub>2</sub> O ve FeCl <sub>2</sub> 4H <sub>2</sub> O - önceden işlenmiş çay atığı - % 30 NH <sub>3</sub> çözümü	Janus yeşil	129,87 mg/g	Madrakian vd., 2012
		Metilen mavisi	119,05 mg/g	
		Thionin	128,21 mg/g	
		Kristal viyole	113,64 mg/g	
		Kongo kırmızısı	82,64 mg/g	
		Nötr kırmızı	126,58 mg/g	
		Reaktif mavi 19	87,72 mg/g	
Mısır koçanı	- FeCl <sub>3</sub> 6H <sub>2</sub> O ve FeCl <sub>2</sub> 4H <sub>2</sub> O - önceden işlenmiş çay atığı - % 30 NH <sub>3</sub> çözümü	Metilen mavisi	%99,89	Morad vd., 2012

Çizelge 2.5. (devamı) Manyetik olarak modifiye edilmiş mikrobiyal hücreler ve adsorbent olarak kullanımları.

Biyosorbent	Manyetik	Adsorbe edilen bileşik	% giderim/ maksimum adsorpsiyon kapasitesi	Kaynakça
Şeker kamışı atığı	- ( FeCl <sub>3</sub> solüsyonu + FeSO <sub>4</sub> solüsyonu) = Fe <sup>+2</sup> Fe <sup>+3</sup> - amonyak - (SCB +N,N dimethylacetamide +PMDA) = PMDA modifiye SCB - EDTA ve distile su	Metilen mavisi	315,5 mg/g	Ru-an Chi vd., 2012
		Bazik macenta	304,9 mg/g	
Çam talaşı	Yüksek pH'da demir (II) sülfat varlığında mikrodalga ışıması	Bismark Kahverengi Y	50,1 mg/g	Safarik vd., 2013
		Safranin O	72,4 mg/g	
Kahve tohumu atığı	Yüksek pH'da demir (II) sülfat varlığında mikrodalga ışıması	Bismark Kahverengi Y	49,3 mg/g	Safarik vd., 2013
		Safranin O	146,6 mg/g	
Çay yaprağı atığı	Yüksek pH'da demir (II) sülfat varlığında mikrodalga ışıması	Bismark Kahverengi Y	120,7 mg/g	Safarik vd., 2013
		Safranin O	148,5 mg/g	
Fıstık kabuğu tozu	Yüksek pH'da demir (II) sülfat varlığında mikrodalga ışıması	Bismark Kahverengi Y	72,2 mg/g	Safarik vd., 2013
		Safranin O	70,2 mg/g	
Tohum atığı	Yüksek pH'da demir (II) sülfat varlığında mikrodalga ışıması	Bismark Kahverengi Y	76,7 mg/g	Safarik vd., 2013
		Safranin O	118,6 mg/g	
Talaş	Perklorik asit ile stabilize edilmiş su bazlı manyetik sıvı ile muamele	Akridin oranj	q <sub>m</sub> : 34-59 mg/g <sup>-1</sup>	Safarik vd., 2007
		Bismark kahvesi		
		Kristal viyole		
		Malakit yeşili		
		Metil yeşili,		
		Nil mavisi		
		Safranin O		
		Satürn mavisi LBRR 200		
Kahve tohum atığı	Perklorik asit ile stabilize edilmiş su bazlı manyetik sıvı ile muamele	Akridin oranj	73,4 mg/g	Safarik vd., 2012
		Amido siyahı 10B	1,24 mg/g	
		Bismark kahverengi Y	69,2 mg/g	
		Kongo kırmızısı	9,43 mg/g	
		Kristal viyole	68,1 mg/g	
		Malakit yeşili	43,0 mg/g	
		Safranin O	59,0 mg/g	



Çizelge 2.5. (devamı) Manyetik olarak modifiye edilmiş mikrobiyal hücreler ve adsorbent olarak kullanımları

Biyosorbent	Manyetik	Adsorbe edilen bileşik	% giderim/ maksimum adsorpsiyon kapasitesi	Kaynakça
<b>Talaş</b>	Malzeme yüzeyinde $CuFe_2O_4$ 'ün in situ kopresipitasyon	Siyanin asidi mavisi	178,6 mg/g	Hashemian ve Salimi, 2012
<b>Atık çay yaprakları</b>	Perklorik asit ile stabilize edilmiş ferrofluid ile muamele	Akridin oranj	98,8 mg/g	Safarik vd., 2012
		Bismark kahvesi	71,7 mg/g	
		Kristal viyole	100,1 mg/g	
		Malakit yeşili	66,2 mg/g	
		Metil yeşili	30,8 mg/g	
		Nil mavi A	87,1 mg/g	
<b>Bira mayası</b>	Manyetik demir oksitlerin yerinde kopyalanması (Piromelitik dianhidrit ile modifikasyon)	Metilen mavisi	609,0 mg/g	Jun-Xia Yu vd., 2013
		Bazik macenta	520,9 mg/g	
<b>Kahve çekirdeği zarı</b>	Tetrametilamonyum hidroksit ile stabilize edilmiş ferrofluid ile muamele	Metilen mavisi	556 mg/g	Zuorro vd., 2013
<b>Kahve çekirdeği zarı</b>	Tetrametilamonyum hidroksit ile stabilize edilmiş ferrofluid ile muamele	Metilen mavisi	99,0 mg/g	Zuorro vd., 2014
<b>Yeşil kahve atığı</b>			66,2 mg/g	
<b>Kahve atığı</b>			78,1 mg/g	
<b>Mısır samanı</b>	$Fe_3O_4$ nanopartiküllerin glutaraldehit çözeltisi ile emprenye edilmesi	Metilen mavisi	194,5 mg/g	Zhao vd., 2014
<b>Buğday kabuğu</b>	Manyetik parçacıklarla emprenye	Metilen mavisi	500,0 mg/g	Shah vd., 2014
<b>Buğday samanı</b>	$Fe_3O_4$ nanopartikülleri ile emprenye edilmesi (Postmagnetization)	Metilen mavisi	1374,6 mg/g	Pirbazari vd., 2014
<b>Ejderha meyvesi kabukları</b>	$Fe_3O_4$ nanopartikülleri ile emprenye	Malakit yeşili	70,4 mg/g	Zheng vd., 2015
<b>Çavdar samanı</b>	Mikrodalga sentezlenmiş manyetik demir oksit parçacıkları ile postmagnetizasyon (Sitrik asit - NaOH modifikasyonu)	Akridin oranj	208,3 mg/g	Baldikova vd., 2015
		Metil yeşili	357,1 mg/g	

Çizelge 2.5. (devamı) Manyetik olarak modifiye edilmiş mikrobiyal hücreler ve adsorbent olarak kullanımları

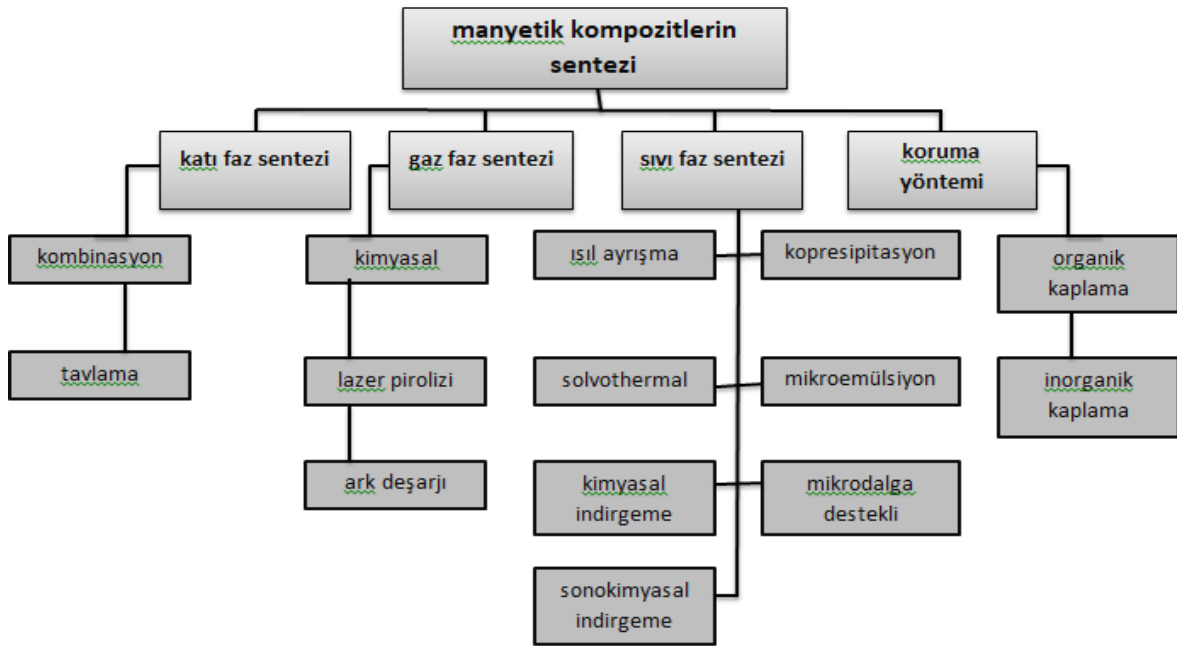
Biyosorbent	Manyetik	Adsorbe edilen bileşik	% giderim/ maksimum adsorpsiyon kapasitesi	Kaynakça
<b>Kırmızı çayı atığı</b>	Mikrodalga sentezlenmiş manyetit ile muamele (Postmagnetization)	Kristal viyole	98,4 mg/g	Safarik vd., 2015
		Parlak yeşil	62,4 mg/g	
		Metil yeşili	116,6 mg/g	
		Bismark kahvesi	119,5 mg/g	
		Akridin oranj	79,8 mg/g	
		Metilen mavisi	96,5 mg/g	
		Nil mavisi	141,8 mg/g	
<b>Pomelo kabuğu</b>	Solvotermal yöntem	Dizel	27,98 g/g	Zou vd., 2015
<b>Pomelo kabuğu</b>	Hidrotermal yöntem ile oluşturulan $CoFe_2O_4$ / grafen benzeri karbonlar (Karbon benzeri grafen dönüşümü)	Metilen mavisi	16,79 mg/g	Na Dong vd., 2016
<b>Kahve atıkları</b>	$Fe_3O_4$ nanopartiküllerin glutaraldehit çözeltisi ile emprenye edilmesi	Tetrasiklin	285,6 mg/g	Oladipo vd., 2016
<b>Arpa kepeği</b>	Mikrodalga sentezlenmiş manyetik demir oksit parçacıkları ile postmagnetizasyon (Sitrik asit-NaOH modifikasyonu)	Metilen mavisi	455,8 mg/g	Baldikova, vd., 2016
		Kristal viyole	410,8 mg/g	
		Bismark Kahverengi Y	520,3 mg/g	
		Safranin O	460,7 mg/g	
<b>Fıstık kabuğu</b>	Manyetik demir oksitlerin yerinde ko-presipitasyonu	Metilen mavisi	35,2 mg/g	Taha ve El-Maghraby, 2016
<b>Pomelo kabuğu</b>	Metanol manyetik partikül süspansiyonu ile postmagnetizasyon	Akridin oranj	106,6 mg/g	Safarik vd., 2016
		Metilen mavisi	179,0 mg/g	
<b>Mısır kepeği</b>	Manyetik grafen oksitle emprenye (Sitrik asit, grafen oksit)	Metilen mavisi	315,5 mg/g	Heyi Ge vd., 2016
<b>Mısır koçanları</b>	In situ manyetik demir oksitlerinin kopresipitasyonu (Etandiamin modifikasyonu)	Kongo kırmızısı	198,2 mg/g	Dong vd., 2016
<b>Buğday kepeği</b>	$Fe_3O_4$ nanopartikülleri ile emprenye (Postmag.)	Bazik Mavi 9	627,1 mg/g	Pirbazari vd., 2014

Çizelge 2.5. (devam) Manyetik olarak modifiye edilmiş mikrobiyal hücreler ve adsorbent olarak kullanımları

Biyosorbent	Manyetik	Adsorbe edilen bileşik	% giderim/ maksimum adsorpsiyon kapasitesi	Kaynakça
Argan kek nanoselüloz	Kobalt ferrit partikülleri ile modifikasyon	Sudan I	Gıda örneklerinden verimli boya ekstraksiyonu, iyi geri kazanım (%93,4)	Benmassaoud vd., 2017
		Sudan II		
		Sudan III		
		Sudan IV		
Bira mayası	Manyetik sıvı uygulaması (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> nanopartiküllerin glutaraldehit çözeltisi ile emprenye edilmesi)	Metil menekşe	60,84 mg/g	Tian vd., 2010

#### i) Manyetik Biyosorbentlerin Hazırlanmasında Kullanılan Preparasyon Teknikleri

Kopresipitasyon (Wua vd., 2011; Drbohlavova vd., 2009; Zhao vd., 2008), termal ayırma (Daengsakul vd., 2009), solvotermal (Li vd., 2013a), mikroemülsiyon (Drkota, 2012), sonokimyasal (Wu vd., 2007), kimyasal buhar biriktirme (Morales vd., 2013), mikrodalga destekli (Safarik vd., 2013), poliöl işlemi (Karipoth vd., 2013), hidrotermal (Nejati vd., 2012), fotoliz, Sol-Gel, elektrokimyasal (Starowicz vd., 2011), elektrodepozisyon (Banerjee vd., 2000), lazer piroliz yöntemleri (Sabino vd., 2004) gibi manyetik nanoparçacıkların sentezi için çeşitli hazırlama yöntemleri literatürde belirtilmiştir. Partikül büyüklüğü dağılımı, partikül büyüklüğü kontrolü, kristallik ve kristal yapısı, şekil kontrolü, hizalama (Rao, 2007; Hyeon, 2003) MNC'lerin sentezlenmesinde kilit hususlardır. Bu yöntemler, ortam sıcaklığında, tek biçimli boyutta, normal şekilde, yüksek seviyede monodispersiteye sahip, agrega olmayan manyetik bileşiklerin hazırlanmasına imkan tanımaktadır. Şekil 2.6 manyetik bileşiklerin sentezleme tekniklerinin sınıflandırılmasını sunmaktadır.



Şekil 2.6. Manyetik kompozitlerin sentezlenme tekniklerinin genel sınıflandırılması.

## ii) Manyetik Partiküllerin Davranışları

Malzemelere uygulanan dış manyetik alan, manyetik parçacıkların özelliğini belirler. Bir malzemede manyetik momentlerin yönelimlerinin tanımları, doğada gözlemlenen farklı manyetizma biçimlerini tanımlamaya yardımcı olur. Beş temel manyetizma türü tanımlanabilir: diamanyetizm, paramanyetizm, ferromanyetizm, antiferromanyetizm ve ferrimanyetizm (Akbarzadeh vd., 2012). Diamanyetizm, tüm atomların ana özelliğidir ve manyetizasyon çok küçüktür ve uygulanan manyetik alan yönünün aksinedir. Birçok malzeme, yörüngenin sıfırdan arttırılmasıyla uygulanan manyetik alana paralel olarak bir manyetizasyonun geliştiği paramanyetizm sergiler, ancak manyetizasyonun etkinliği küçüktür. Ferromanyetizma, doğal olarak manyetik olarak düzenlenmiş ve bir alan kullanmaya gerek kalmadan kendiliğinden manyetizasyon geliştiren nesnelere aittir. Ferromanyetizm konusundaki bir eşitsizlik, farklı atomların farklı moment kuvvetlerine sahip olduğu ferrimanyetizmdir, ancak bu durumda bile belirli bir kritik sıcaklığın altındaki düzenli bir durum söz konusudur (Akbarzadeh vd., 2012).

Manyetik malzeme, duyarlılıklarına göre, yani diamanyet'e ( $\chi < 0$ ), paramanyete ( $\chi > 0$ ), ferromanyet'e ( $\chi \gg 0$ ) göre sıralanabilir (Frey vd., 2009; Singamaneni vd., 2011).

Doygunluk manyetizması ( $M_s$ ), manyetizasyonun sabit olduğu ve kütle değerine yakın olduğu bir eşik boyutundan geçinceye kadar boyuta göre değişir. Şeklin etkisi üzerine yapılan araştırmalar, MC'lerin ve MNC'lerin hacmindeki veya ilgili boyut parametresindeki özelliklerini etkilemektedir. Küresel nanopartiküller için anizotropi değeri (manyetik anizotropi, bir malzemenin manyetik özelliklerinin yönsel bağımlılığıdır) aynı hacmin kübik nanoparçacıklarından daha yüksektir (Song ve Zhang, 2004; Ardisson vd., 2008; Noh vd., 2012; Salgueiro vd., 2013 ).

Kompozisyon, bir malzemenin spesifik manyetik özelliklerinin belirlenmesinden sorumlu olan en çok alıntı yapılan parametredir. Bu manyetik özellikler, MNP'lerde bulunan metal atomları veya metal iyonları üzerinde bulunan eşleştirilmemiş değerlik elektronlarının varlığında veya yokluğunda ortaya çıkar (Williams vd., 1982; Zhen vd., 2011). Elektronlarla ilişkili manyetik momentin  $\mu$  yönü, manyetik davranışı tanımlar. Tek bir elektronun manyetik momentini, 1.73 Bohr manyetonlarını (BM) kullanarak, MC ve MNC'lerde manyetik momenti hesaplayabiliriz (West, 1999; Kolkhatkar vd., 2013).

### **iii) Manyetik Partiküllerin Karakteristik Özellikleri**

Manyetik adsorbanlar, doğal ve sentetik adsorbanlar için bir destek malzemesi olarak metal oksit kullanılmak suretiyle hazırlanmaktadır. Manyetik metal oksit kompozit ve manyetik metal oksit destekli adsorbanlar kömür ve çelik endüstrilerinden, tekstil ve boyama endüstrisinden açığa çıkan organik ve inorganik atık sulara karşı yüksek adsorpsiyon kapasitesine ve katalitik aktiviteye sahiptir. Manyetik olarak değiştirilmiş adsorbanlar, manyetik partikül değiştirilmiş karbon adsorban, manyetik partiküller modifiye kil mineral adsorban, manyetik partikül modifiyeli biyopolimer adsorban gibi manyetik partiküllerin destek malzeme farklılığına göre sınıflandırılabilir (Jiuhui, 2008).

Manyetik metal oksit kompozit adsorban (toz  $CuFe_2O_4$  ve  $MnO-Fe_2O_3$ ) çevre dostu ve düşük maliyetli malzemeler kullanılmak suretiyle basit bir kopresipitasyon yöntemiyle hazırlanmıştır (Wu vd., 2004; 2005). Bu nanokompozitler nispeten yüksek bir yüzey alanına, daha küçük bir partikül büyüklüğüne ve gözenekli bir yapıya sahiptir. Özellikle, tozun mükemmel manyetik özelliği, genel toz halindeki adsorbanların ayırma zorluğunun

dezavantajının üstesinden gelerek adsorpsiyon veya rejenerasyondan sonra manyetik ayırma teknolojisi ile kolayca geri kazanılmasını sağlar. Ayrıca aynı ekip, azo boyalardan olan Asit Kırmızısı-B (ARB)'yi model bileşik olarak kullanıp manyetik bileşiklerin bu boya üzerinde adsorpsiyon performansını incelemiştir. Sonuçlar hem  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  hem de  $\text{MnO-Fe}_2\text{O}_3$  adsorbanlarının yüksek adsorpsiyon oranına sahip olduğunu ve ARB için maksimum adsorpsiyon kapasitelerinin sırasıyla 86,8 ve 105,3 mg/g olduğunu göstermiştir (Wu vd., 2004; 2005).

Manyetik olarak değiştirilmiş adsorbanlarda ferroakışkanların varlığı, bir elektron spin rezonansı (ESR) spektrofotometresi ile incelenebilir. Mikroskobik gözlem, manyetik olarak değiştirilmiş adsorbanları karakterize etmeyi kolaylaştırır. Dış manyetik alanın uygulanması, numunede dış alana eklenen veya dış alandan çıkacak olan bir iç manyetik alan ortaya çıkarabilir (Yavuz vd., 2006; Kara ve Demirbel, 2012,).

Elektron manyetik momenti tarafından oluşturulan yerel manyetik alan, ( $H_{\text{eff}}$ ) etkili bir alan sunmak için dış manyetik alana ( $H_{\text{ext}}$ ) vektörel olarak eklenecektir (Denklem (2.1)).

$$H_{\text{eff}} = H_{\text{ext}} + H_{\text{local}} \quad (2.1)$$

Yavuz ve arkadaşları, civa adsorpsiyonu için manyetik olarak modifiye edilmiş bir maya hücresi geliştirmişlerdir (Yavuz vd., 2006). Elde edilen göreceli yoğunluk değeri, maya hücresi yapısındaki ferroakışkanlık nedeniyle yerel bir manyetik alana sahip olduğunu gösterir.  $g$  faktörü, eşleştirilmemiş elektronların döndürüldüğü moleküllerin miktar karakteristiği olarak kabul edilebilir ve Denklem 2.2'den hesaplanır. Bilinmeyen bir sinyalin  $g$  faktörünün bozulması, bir sinyalin tanımlanmasında değerli bir yardımcı olabilir. Literatürde  $\text{Fe}^{+3}$  için  $g$  faktörü düşük spin için 1,4-3,1 ve yüksek spin kompleksleri için 2,0-9,7 arasında belirlenmiştir (Swartz, 1997). Manyetik olarak modifiye edilmiş maya hücre yapısı için  $g$  faktörünün (2) olduğu bulunmuştur

$$g = \frac{h\nu}{\beta H_r} \quad (2.2)$$

Bu denklemde,  $h$  Planck sabitidir ( $6,626 \times 10^{-27}$  erg/s);  $\beta$  evrensel sabittir ( $9,274 \times 10^{-21}$  Erg/G);  $\nu$  frekanstır ( $9,707 \times 10^9$  Hz) ve  $H_r$  ise manyetik alanın rezonansı olarak bilinmektedir (G). Bu değerler, manyetik olarak stabilize edilmiş akışkanlaştırılmış bir yatak veya manyetik filtreleme için önemli bir tasarım parametresi olacaktır. Bu manyetik alanın değeri, çıkarılacak katıların akış hızının, parçacık boyutunun ve manyetik duyarlılığının bir parçasıdır (Swartz, 1997; Akgol ve Denizli, 2004).

#### iv) Boya Adsorbenti Olarak Manyetik Kompozitler

MC'ler adsorpsiyon işlemlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. MC'lerin ana avantajı, çok kısa bir sürede bir atık su kütesinin bertaraf edilebileceği ve kirletici maddeler üretmeyeceğidir. Piyasada bulunan manyetik parçacıkların çoğu oldukça pahalıdır ve büyük ölçekli işlemlere uygulanamaz (Safarik vd., 2012). Düşük maliyetli adsorbanların manyetik modifikasyonu, biyoteknoloji ve çevre uygulamaları için uygun malzemelerin eldesini sağlayabilir (Safarik ve Safarikova, 2010). Manyetik ayırma, hedef türlere afiniteye sahip parçacıkların heterojen çözelti ile birleştirildiği yerinde ayırma için avantaj sunar. Solüsyon ile birleştirildikten sonra, parçacıklar hedef türleri etiketler. Dış manyetik alan daha sonra etiketli parçacıkları çözülden ayırmak için uygulanır (Sivashankar vd., 2014). Çizelge 2.6, manyetik kompozitlerin optimum pH ve sıcaklıkta maksimum adsorpsiyon kapasitesini ve çeşitli boyalara uyan modelleri göstermektedir.

Çizelge 2.6. Boyarmaddeler için manyetik kompozitlerin adsorpsiyon kapasitesinin özeti (Sivashankar vd., 2014).

Adsorbent	Adsorbat	Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)	pH	Sıcaklık (°C)	Kinetik model	İzoterm	Kaynakça
<b>Glutamik asit modifiye kitosan manyetik kompozit</b>	Kristal viyole	375,4	7	20	Yalancı ikinci dereceden	Langmuir	Yan vd., (2013)
	Açık sarı 7GL	217,3	7	20	Yalancı ikinci dereceden	Langmuir	Yan vd., (2013)

Çizelge 2.6. (devam) Boyarmaddeler için manyetik kompozitlerin adsorpsiyon kapasitesinin özeti (R. Sivashankar vd., 2014) (devam).

Adsorbent	Adsorbat	Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)	pH	Sıcaklık (°C)	Kinetik model	İzoterm	Kaynakça
<b>Monoamin modifiye manyetik silika</b>	Asit oranj 10	61,33	3	25	Yalancı ikinci dereceden	Langmuir	Atia vd., (2009)
<b>Epiklorohidrin manyetik aljinat tanecikleri</b>	Metil oranj	6,54	7,5	–	Yalancı ikinci dereceden	Langmuir	Rocher vd., (2010)
<b>Manyetik kitosan/poli (vinil alkol) hidrojel boncuk</b>	Kongo kırmızısı	470,1	–	25	Yalancı ikinci dereceden	Langmuir	Zhu vd., (2012)
<b>Manyetik grafen oksit (emprenye yöntemi)</b>	Reaktif Siyah 5	164	3	25	Yalancı ikinci dereceden	Langmuir	Kyzas vd., (2013)
<b>Manyetik grafen oksit</b>	Reaktif Siyah 5	188	3	25	Yalancı ikinci dereceden	Langmuir	Kyzas vd., (2013)
<b>Organosilan işlevselleştirilmiş Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> kompoziti</b>	Parlak mavi FCF	241 mmol/kg	6,5	<50	–	Langmuir	Wu vd., (2006)
<b>Manyetik selüloz Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> aktif karbon kompozit</b>	Kongo kırmızısı	66,09	4	25	Yalancı ikinci dereceden	Langmuir	Zhu vd., (2011)
<b>Manyetik <math>\gamma</math>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> çapraz bağlanmış kitosan kompoziti</b>	Metil turuncu	29,83	4	–	Yalancı ikinci dereceden	–	Zhu vd., (2010)
<b>Manyetik gözenekli kovalent triazin esash çerçeve kompozitleri</b>	Metil turuncu	291	–	25	Yalancı ikinci dereceden	–	Zhang vd., (2011)
<b>Manyetik toz MnO – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Asit kırmızı ARB	105,3	3,5	–	Yalancı ikinci dereceden	Langmuir	Wu vd., (2005)



Safarik ve Safarikova, suda çözünen organik boyaların sulu çözeltiden ayrılması için ferro-akışkan modifiye edilmiş fıstık kabuğu (FMMPH) uygulamışlar ve suda çözünür boyaların (akridin turuncu, bismarck kahverengi, kristal viyole ve safranin-O) bağlanmasını incelemek için bir adsorban olarak FMMPH'yi kullanmışlardır. Sonuçlar doğrultusunda Bismarck kahverengisi, safranin-O, kristal viyole ve akridin turuncusu için sırasıyla 95,3 mg/g; 86,1 mg/g; 80,9 mg/g ve 71,4 mg/g'ye kadar maksimum adsorpsiyon elde edilmiştir (Safarik ve Safarikova, 2010).

Çeşitli suda çözünür boyaların adsorpsiyonu için su bazlı manyetik sıvı kullanılarak manyetik olarak modifiye edilmiş bira maya hücreleri (*Saccharomyces cerevisiae*) sentezlenmiştir. Adsorpsiyon kapasiteleri, anilin mavisi, kongo kırmızısı, safranin-O, kristal viyole, naftol mavisi için sırasıyla 228,0 mg/g; 93,1 mg/g; 46,6 mg/g; 41,7 mg/g; 11,6 mg/g olarak bulunmuştur. Deney, heterojen bir adsorpsiyonu tanımlayan Freundlich izotermiyle iyi uyum sağlamıştır. Anilin mavisi için maksimum adsorpsiyon elde edilmiştir. Süreç, iki aromatik halkanın sülfonik grup ile taşınmasıyla indüklenebilmektedir (Safarikova vd., 2005).

Manyetik selüloz/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/aktif karbon kompozitleri (m-Hücre/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ACC'ler) başarıyla sentezlenmiş ve kongo kırmızısının adsorpsiyonu için kullanılmıştır (Zhu vd., 2011). M-Hücre/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ACC'lerin karakteristikleri XRD, BET, TGA, SEM ve VSM kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Başlangıç boya konsantrasyonu, temas süresi, sıcaklık, adsorban dozajı ve pH, m-Cell/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ACC'lerde boya adsorpsiyonunda önemli bir rol oynamıştır. M-Hücre/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ACC'ler üzerinde KK'nın maksimum adsorpsiyon kapasitesi 66,09 mg/g olarak bulunmuştur. Deneysel verilerle iyi donatılmış yalancı ikinci derece model ve Langmuir izoterm denklemi adsorpsiyonu daha iyi açıklayabilir. Serbest enerji değişiminin negatif değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden (spontaneous) olduğunu göstermiştir (Zhu vd., 2011).

Bir azo-boya, Asit Kırmızısı B'nin (AKB) sudan giderilmesi için manyetik toz halinde MnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kompozitler kullanılmıştır (Rongcheng vd., 2005). Katalitik yanma yoluyla AKB içeren adsorbanların adsorpsiyonu ve rejenerasyonu incelenmiştir. Bu toz adsorbanlar, asidik koşullar altında AKB'ye karşı mükemmel adsorpsiyon göstermiştir, adsorpsiyon oranı gözlenmiştir ve yalancı ikinci dereceden kinetik model tarafından iyi

tarif edilebilmektedir. Adsorpsiyon kapasitesi, artan Fe içeriği ve adsorbanın yüzey alanı ile artmıştır ve pH 3.5'te en yüksek 105,3 mg/g adsorpsiyon kapasitesi elde edilmiştir. Cl<sup>-</sup> varlığı adsorpsiyonu etkilemez, ancak SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>'dan önemli ölçüde etkilenmiştir (Rongcheng vd., 2005).

Mikrodalga esaslı yeni bir yüksek sıcaklık ionotermal yöntemle demir bazlı metal-organik çerçeveden (MOÇ) manyetik gözenekli karbonlar (MGK'ları) sentezlenmiştir (Xiao vd., 2013). MGK'ların yapısı, morfolojisi ve manyetik özelliği ile gözenekliliği toz XRD, X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzey alanı yöntemi, TGA, VSM, SEM ve yüksek-çözünürlük TEM ile incelenmiştir. Adsorpsiyon özellikleri, MM boyanın sulu çözeltiden adsorptif olarak çıkarılmasıyla ön test edilmiştir. Ürünler farklı manyetik ayırma performansına (MA = 4,12–19.54 emu/g) sahip yüksek yüzey alanları (800 m<sup>2</sup>/g'ye kadar) sergiler ve metilen mavisine (303,95 mg/g) karşı yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. MGK'ların ayrıca kirleticilerin giderilmesi ve geri kazanımı için geri kazanılabilir ve geri dönüştürülebilir, süper adsorbanlar olduğu bulunmuştur (Xiao vd., 2013).

Kolay, tek aşamalı düşük sıcaklıkta refluks yolunda manyetik ayırma potansiyeline sahip yeni bir adsorban montmorillonit/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> kompoziti geliştirilmiştir (Ai vd., 2011). Sentezlenen kompozitin yapısı, morfolojisi ve manyetik özellikleri XRD, SEM ve VSM ile karakterize edilmiştir. Kompozitin adsorpsiyon özellikleri, bir adsorbat olarak Metilen Mavisi (MM) kullanılarak incelenmiştir. Sonuçlar, adsorpsiyon izoterm verilerinin Langmuir izotermine uyum sağladığını ve yalancı ikinci dereceden kinetik modeli takip ettiğini göstermiştir. Adsorpsiyon mekanizmasının pH-bağımlı olduğu bulunmuştur. Çoğu silanol ve kenarlardaki bir luminol grubu pH<4'te protonlanmıştır. Dolayısıyla, adsorpsiyon kapasitesi düşük pH'da daha düşük bulunmuştur ve artan pH ile artmaktadır (Ai vd., 2011).

#### v) Boya Adsorbenti Olarak Manyetik Nanokompozitler

Manyetik özelliklere sahip, yüksek adsorpsiyon yeteneğine sahip özel nanoparçacıkların geliştirilmesi atık su arıtımı ile başa çıkmak için yeni bir araç sunar (Qu

vd., 2013). İşlevselleştirilmiş manyetik nanopartiküller algılama ve ayırma uygulaması için umut verici bir platform olarak incelenmiştir (Jung vd., 2011). Çizelge 2.7, MNC'lerin toksik boya kirletici maddelerinin toksik boyalara karşı yetkinliği ile adsorpsiyonu için kullanımı hakkında bilgi vermektedir.

Çizelge 2.7. Boyalar için adsorbanların (MNC'ler) adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması (Sivashankar vd., 2014).

Adsorbent	Adsorbat	Adsor. Kap. (mg/g)	pH	T (°C)	Kinetik model	İzoterm	Ref.
<b>Maghemite (<math>\gamma</math>-<math>\text{Fe}_2\text{O}_3</math>) nanopartiküller</b>	Metil oranj	$4,5 \times 10^3$ mmol/g	7	–	Yalancı ikinci dereceden	Langmuir	Luo ve Zhang, 2009
<b>Manyetik nanopartiküller (<math>\gamma</math> <math>\text{Fe}_2\text{O}_3</math>)</b>	Akridin oranj	59	4	24	Yalancı ikinci dereceden	Freundlich	Qadri vd., 2009
<b>Etilendiamin ile modifiye edilmiş manyetik kitosan nanopartikülleri</b>	Asit Turuncu 7	1214	3	25	Yalancı ikinci dereceden	Langmuir	Zhou vd., 2011
<b>Etilendiamin ile modifiye edilmiş manyetik kitosan nanopartikülleri</b>	Asit Turuncu 10	1017	3	25	Yalancı ikinci dereceden	Langmuir	Zhou vd., 2011
<b>Manyetik <math>\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}</math> çekirdek-kabuk nanopartikülleri</b>	Kresol kırmızısı	11,22	3	–	–	–	Zhang ve Kong, 2011
<b>Hallosit nanotüp - <math>\text{Fe}_3\text{O}_4</math> manyetik nanopartiküller</b>	Nötr kırmızı	13,62	–	–	–	–	Xie vd., 2011
<b>Hallosit nanotüp - <math>\text{Fe}_3\text{O}_4</math> manyetik nanopartiküller</b>	Metil oranj	0,65	–	–	–	–	Xie vd., 2011

Çizelge 2.7.(devam) Boyalar için adsorbanların (MNC'ler) adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması (Sivashankar vd., 2014)

Adsorbent	Adsorbat	Adsor. Kap. (mg/g)	pH	T (°C)	Kinetik model	İzoterm	Ref.
<b>Demir oksitler / N-benzil-O-karboksi-metil kitosan manyetik nanopartiküller</b>	Kristal viyole	248,42	7	–	Yalancı ikinci dereceden	Langmuir	Debrassi vd., 2012a
<b>Demir oksitler / N-benzil-O-karboksi-metil kitosan manyetik nanopartiküller</b>	Malakit yeşili	114,79	7	–	Yalancı ikinci dereceden	Langmuir	Debrassi vd., 2012a
<b>Manyetik karbon demir oksit nanokompozit</b>	Kristal Menekşe	111,8	8,5	50	–	Langmuir	Singh vd., 2011
<b>Polimer modifiye manyetik nanopartiküller</b>	Kristal viyole	208,3	7,5	–	Yalancı ikinci dereceden	Langmuir	Ge vd., 2012
<b>Polimer modifiye manyetik nanopartiküller</b>	Alkali mavi 6B	22	7,5	–	Yalancı ikinci dereceden	Langmuir	Ge vd., 2012
<b>Manyetik Zn Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanopartikülleri</b>	Asit kırmızı 88	111,1	3,2	20	Yalancı ikinci dereceden	Langmuir	Konicki vd., 2013
<b>Nişasta işlevselleştirilmiş manyetik MWCNT</b>	Metil turuncu	135,6	–	–	–	–	Chang vd., 2011
<b>Manyetik Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> @ grafen</b>	Kongo kırmızısı	33,06	–	–	Yalancı ikinci dereceden	Langmuir	Yao vd., 2012

Çizelge 2.7. (devam). Boyalar için adsorbanların (MNC'ler) adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması (Sivashankar vd., 2014).

Adsorbent	Adsorbat	Adsor. Kap. (mg/g)	pH	T (°C)	Kinetik model	İzoterm	Ref.
<b>Manyetik ferrit nanoparçacık aljinat kompozit</b>	Bazik Mavi 9	106	8	–	Yalancı ikinci dereceden	Temkin	Mahmo di, 2013
<b>Manyetik ferrit nanoparçacık aljinat kompozit</b>	Bazik Mavi 41	25	8	–	Yalancı ikinci dereceden	Langmuir	Mahmo di (2013)
<b>Manyetik ferrit nanoparçacık aljinat kompozit</b>	Bazik Kırmızı 18	56	8	–	Yalancı ikinci dereceden	Langmuir	Mahmo di (2013)
<b>Manyetik grafen oksit</b>	Turuncu G	20,85	3,5	–	Yalancı ikinci dereceden	Langmuir	Deng vd., 2013
<b>Süper para manyetik rektörüt nanokompozit</b>	Nötr kırmızı	16,0	–	–	Yalancı ikinci dereceden	Freundlich	Wu vd., 2011
<b>Süper para manyetik rektörüt nanokompozit</b>	Metil turuncu	0,36	–	–	Yalancı ikinci dereceden	Freundlich	Wu vd., 2011
<b>Biyobozunur oyuk zein nanopartikülleri</b>	Reaktif mavi 19	1016	9	–	–	Langmuir	Xu vd., 2013
<b>PANI / CO<sub>1</sub>-xMgx- Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	Bromopyrog allol kırmızı boya	0,4908	–	–	–	–	Farghali vd., 2010
<b>Manyetik N-loril kitosan nanokompozit</b>	Remazol kırmızı 198	267	–	–	Yalancı ikinci dereceden	Langmuir & Freundlich	Debrassi vd., 2012b

Çizelge 2.7. (devam). Boyalar için adsorbanların (MNC'ler) adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması (Sivashankar vd., 2014).

Adsorbent	Adsorbat	Adsor. Kap. (mg/g)	pH	T (°C)	Kinetik model	İzoterm	Ref.
<b>Manyetik zeolit /demir oksit nanokompozit</b>	Reaktif Turuncu 16	1,1	–	25 ± 2	Yalancı ikinci dereceden	Langmuir	Fungaro vd., 2011
<b>Manyetik zeolit /demir oksit nanokompozit</b>	İndigo Karmin	0,58	2	25 ± 2	Yalancı ikinci dereceden	Langmuir	Fungaro vd., 2011
<b>Manyetik MWCNT kompozit</b>	Nötr kırmızı	9,77	2	35	Yalancı ikinci dereceden	Freundlich	Gonga vd. (2009)
<b>Manyetik MWCNT kompozit</b>	Parlak kresil mavisi	6,28	2	35	Yalancı ikinci dereceden	Freundlich	Gonga vd., 2009
<b>Manyetik polimer MWCNT</b>	Turuncu II	67,57	2	25	Yalancı ikinci dereceden	Langmuir	Gao vd., 2013
<b>Manyetik polimer MWCNT</b>	sarı FCF	85,47	2	25	Yalancı ikinci dereceden	Langmuir	Gao vd., 2013
<b>Manyetik polimer MWCNT</b>	Mor boya	47,39	2	25	Yalancı ikinci dereceden	Langmuir	Gao vd., 2013
<b>Manyetik olarak modifiye edilmiş MWCNT</b>	Kristal Menekşe	227,7	7	–	–	Langmuir	Madrakiana vd., 2011
<b>Manyetik olarak modifiye edilmiş MWCNT</b>	Tiyonin	36,4	7	–	–	Langmuir	Madrakiana vd., 2011
<b>Manyetik olarak modifiye edilmiş MWCNT</b>	Janus green	250	7	–	–	Langmuir	Madrakiana vd., 2011

Çizelge 2.7. (devam). Boyalar için adsorbanların (MNC'ler) adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması (Sivashankar vd., 2014).

Adsorbent	Adsorbat	Adsor. Kap. (mg/g)	pH	T (°C)	Kinetik model	İzoterm	Ref.
<b>Manyetik Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> @ GPTMS ve Gly</b>	Turuncu I	45	1,5	–	Yalancı ikinci dereceden	Langmuir	Zhang vd., 2013
<b>Manyetik Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> @ GPTMS ve Gly</b>	Asit kırmızı 18	49	2	–	Yalancı ikinci dereceden	Langmuir	Zhang vd., 2013
<b>Manyetik Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> @ GPTMS ve Gly</b>	Azure I	123	12	–	Yalancı ikinci dereceden	Langmuir	Zhang vd., 2013
<b>Manyetik Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> @ GPTMS ve Gly</b>	Metil Mavisi	158	2	–	Yalancı ikinci dereceden	Langmuir	Zhang vd., 2013
<b>Manyetik Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> @ GPTMS ve Lys</b>	Turuncu I	83	2	–	Yalancı ikinci dereceden	Langmuir	Zhang vd., 2014
<b>Manyetik Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> @ GPTMS ve Lys</b>	Asit kırmızı 18	71	2	–	Yalancı ikinci dereceden	Langmuir	Zhang vd., 2014
<b>Manyetik Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> @ GPTMS ve Lys</b>	Azure I	190	13	–	Yalancı ikinci dereceden	Langmuir	Zhang vd., 2014
<b>Manyetik Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> @ GPTMS ve Lys</b>	Metil Mavisi	185	2	–	Yalancı ikinci dereceden	Langmuir	Zhang vd., 2014
<b>Aminoguanidin MNP</b>	Asit yeşili 25	95,2	1	–	Yalancı ikinci dereceden	Langmuir	Li vd., 2013b
<b>Aminoguanidin MNP</b>	Asit menekşe 43	137	1	–	Yalancı ikinci dereceden	Langmuir	Li vd., 2013b

Çizelge 2.7.(devam). Boyalar için adsorbanların (MNC'ler) adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması (Sivashankar vd., 2014)

Adsorbent	Adsorbat	Adsor. Kap. (mg/g)	pH	T (°C)	Kinetik model	İzoterm	Ref.
<b>Aminoguanidin MNP</b>	Asit turuncu 20	120	1	–	Yalancı ikinci dereceden	Langmuir	Li vd., 2013b
<b>Aminoguanidin MNP</b>	Asit kırmızı 27	83,3	1	–	Yalancı ikinci dereceden	Langmuir	Li vd., 2013b
<b>Aminoguanidin MNP</b>	Metil mavisi	165	1	–	Yalancı ikinci dereceden	Langmuir	Li vd., 2013b
<b>Grafen- Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanokompozit</b>	Pararosanilin	198,23	3–5	25	Yalancı ikinci dereceden	Langmuir	Wu vd., 2013
<b>Kitosan CNT-MNP</b>	Asit kırmızı 18	809,9	6,5	50	Yalancı ikinci dereceden	Redlich–Peterson	Wang vd., 2014

Zhang ve Kong manyetik Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/C çekirdek kabuğu nanopartiküllerini basit bir strateji ile sentezlemiş ve organik boyaların sulu çözümlerinden giderilmesi için adsorban olarak kullanılmıştır. Elde edilen ürünler SEM, enerji dağıtıcı X-ışını spektrometresi (EDX), XPS, XRD ve FTIR ile karakterize edilmiştir. Ortalama büyüklüğü 250 nm olan Süper paramanyetik Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/C nanopartiküllerinin adsorpsiyon performansları, Metilen Mavisi (MM) ve Kresol Kırmızısının (KK) sulu çözümlerinden çıkarılmasıyla test edilmiştir. İncelenen konsantrasyon aralığında MM ve KK için adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 44,38 mg/g ve 11,22 mg/g'dır. MB için daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi, kompozit yüzeydeki fonksiyonel gruplara (OH, CO gibi) ve katyonik boya ile nanomateryaller arasında zayıf elektrostatik etkileşim sağlayan manyetik nanokompozitlerin negatif potansiyeline tanınmıştır (Zhang ve Kong, 2011).



Metilen mavisi (MM), Nötr Kırmızı (NK) ve Metil Turuncu (MT) olmak üzere üç boyanın adsorpsiyonu için manyetik bir sorbent HNT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> oluşturmak üzere hallosit nanotüp (HNT) üzerinde demir oksit nanopartikülleri denenmiştir (Xie vd., 2011). HNT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, TEM, FTIR, XRD ve TGA ile karakterize edilmiştir. Manyetik özellikler HNT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>'ün doyma mıknatıslanması (27,91 emu/g) ile süperparamanyetik olduğunu göstermiştir. Manyetik HNT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, MM'de (18,44 mg/g) NK'dan (13,62 mg/g) daha iyi adsorpsiyon göstermiştir (Xie vd., 2011).

Bir anyonik biyopolimer poli (c-glutamik asit) (PGA-MNP'ler) ile kaplanmış manyetit nanopartiküller Inbaraj ve Chen tarafından sentezlenmiştir. Hem boya yüklenmemiş hem de boya yüklü PGA-MNP'ler FTIR, TEM ve VSM ölçümleriyle karakterize edilmiştir. Redlich-Peterson ve Langmuir modelleri, izotermi tam olarak tanımlamış ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi 78,67 mg/g olarak bulunmuştur. Desorpsiyon, deiyonize suyun pH'ı 5'ten 1'e düşürülerek gerçekleştirilmiştir. Boya geri kazanım yüzdesi, % 91,0 geri kazanım ile 17,6'dan 100'e yükseltilmiştir (Inbaraj ve Chen, 2011).

Demir oksit ile manyetik nanopartiküller ve bir amfilik kitosan türevi olan N-benzil-O-karboksimetil kitosan, birleştirme yöntemiyle hazırlanmıştır. MNC'lerin karakterizasyonu FTIR, TGA, TEM, Mossbauer spektroskopisi ve mıknatıslanma ölçümleri ile yapılmıştır. Malzeme sulu çözeltiden üç katyonik boya [MB, CV ve Malakit Yeşili (MG)] adsorbe etmek için kullanılmıştır. Langmuir-Freundlich denklemi en iyi izoterm modeli olmuştur ve maksimum adsorpsiyon kapasiteleri MB, CV ve MG için sırasıyla 223,58 – 248,42 ve 144,79 mg/g olarak elde edilmiştir. Adsorbanı yeniden kullanmak için HCl çözeltisi ile desorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Boya adsorpsiyon kapasitesi döngülerinin sayısı arttıkça, yavaş yavaş azaldığı bulunmuştur (Debrassi vd., 2012a).

Kristal viyole (KV) boyasının sudan adsorpsiyonu için yeni bir manyetik karbon-demir oksit nanokompozit (MCIONC) geliştirilmiş ve karakterize edilmiştir (Singh vd., 2011). MNC'ler tarafından sulu çözeltiden KV giderilmesini maksimuma çıkarmak için yanıt yüzeyi modellemesinden (RSM) biri olan dört faktörlü bir merkezi kompozit tasarım (CCD) kullanılmıştır. Adsorbanın Langmuir adsorpsiyon kapasitesi 81,70 mg/g olarak

belirlenmiştir. Model, deneylerle belirlenen (111,80 mg/g) deneysel değere çok yakın olan, değişkenlerin optimum koşulları altında (boya konsantrasyonu 240 mg/L; sıcaklık 50 °C; pH 8,50; biyosorbent miktarı 1 g/L) 113,31 mg/g maksimum adsorpsiyonu öngörmüştür (Singh vd., 2011).

Metilen mavisi (MM) ve Turuncu G (TG) dahil olmak üzere Cd (II) ve iyonik boyaların eşzamanlı olarak giderilmesi için bir adsorban olarak manyetik grafen oksit (MGO) kullanılmıştır (Deng vd., 2013). MGO adsorbanı TEM, SEM, XRD ve XPS ile karakterize edilmiştir. Tek bileşenli sistemde, Cd(II), MM ve TG için ultra saf sudaki maksimum sorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 91,29 mg/g, 64,23 mg/g ve 20,85 mg/g olmuştur. Artan MM konsantrasyonu ile Cd (II) için bastırılmış sorpsiyon kapasitesi ve Cd(II) –MM ikili sistemindeki Cd(II) konsantrasyonunun artırılmasıyla MM'den neredeyse hiç etkilenmemiştir. Musluk suyu örneklerinde, Cd(II) için sorpsiyon kapasitesi ultra saf sudakinin %65,39 olarak elde edilmiştir (Deng vd., 2013).

Boyama sonrası simüle edilmiş atık sudaki reaktif boyaları son derece yüksek verimlilikle gidermek için 100 nm'den daha küçük çaplı biyoparçalanabilir içi boş zein nanopartiküller (HZN) geliştirilmiştir (Xu vd., 2013). HZN, Reaktif Mavi19 için katı yapılara göre daha yüksek adsorpsiyon göstermiş ve sıcaklık azaldıkça, pH azaldıkça veya başlangıç boya konsantrasyonu arttıkça adsorbe edilen miktar artmıştır. pH 6,5 ve pH 9,0'da, artan elektrolit konsantrasyonu boya adsorpsiyonunu önemli ölçüde artırabilir. 50,0 g/L tuzları ve pH 9,0 ile simüle edilmiş boyama sonrası koşullar altında, gram zein nanoparçacıkları başına maksimum 1016,0 mg boya adsorpsiyonu elde edilebilmektedir (Xu vd., 2013).

Başka bir çalışmada manyetik biyo-adsorban, manyetik kitosan ve grafen oksit ile sentezlenmiş ve metilen mavisi boyasının sulu çözeltiden giderilmesi için kullanılmıştır (Fan vd., 2012). Kompozit malzeme SEM, FTIR ve XRD ölçümleriyle karakterize edilmiştir. Nanokompozit, MM boyasına karşı test edilmiştir. Nanokompozit gelişmiş adsorpsiyon aktif sitelerinin yüksek yüzey alanı, sitelerin etrafındaki ilave hedef maddelere çekilmek için yararlı bir durum sunmuş ve absorpsiyon oranını ve adsorpsiyon kapasitelerini eşit derecede geliştirmiştir. Deneysel veriler yalancı ikinci derece kinetik ve

Langmuir izotermi takip etmektedir. 10 mg/L'lik başlangıç konsantrasyonu için maksimum 179,6 mg/g adsorpsiyon, pH 10'da elde edilmiştir (Fan vd., 2012).

Yapılan bir diğer çalışmada grafen-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanokompozit, solvotermal yöntemle sentezlenmiş ve organik boya pararosanilinin adsorpsiyonu için analiz edilmiştir (Wu vd., 2013). Boya adsorpsiyon oranı, pH'ı 3'ten 5'e yükselterek artmış ve pH 5'te önemli bir değişim bulamamıştır. Yalancı ikinci derece model ve Langmuir izotermi, deneysel adsorpsiyon verilerini tarif etmiştir. Pararosanilinin maksimum giderilmesi için Langmuir adsorpsiyon kapasitesi 198,23 mg/g olarak bulunmuştur. Desorpsiyon oranı %92 olmuş ve nanokompozitler pH 3'te etanol kullanılarak rejenere edilmiştir (Wu vd., 2013).

#### **vi) Manyetik Nanokompozitlerin Avantajları**

Nanoteknoloji şu anda çevre ve su arıtma teknolojisi de dahil olmak üzere geniş yelpazede kullanılmaktadır (Mak ve Chen, 2004). Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> metal oksitlerinin tekil veya bileşik formda bir adsorbent olarak uygulanması, ilk nesil nano ölçekli çevre temizleme teknolojisi olarak bilinmektedir (Yao vd., 2012; Xiao vd., 2013).

Makro boyutunda konvansiyonel doğal veya sentetik adsorbanlarla karşılaştırıldığında, MNC'ler, küçültülmüş boyutları, daha büyük yüzey alanı ve yüksek spesifik yüzey reaktivitesi vaadi nedeniyle çok iyi bir telafiye sahiptir. Ek olarak, MNC'ler, adsorbanın fonksiyonel grubunu değiştirerek veya çözeltinin iyonik kuvvetini değiştirerek veya MNC'lerin aktif alanlarını değiştirerek spesifik adsorban sekestrasyonuna uyarlanabilir (Zhou vd., 2011, Zhang ve Kong, 2011, Inbara ve Chenj, 2011, Debrassi vd., 2012a, Konicki vd., 2013). Adsorbentin geri kazanımı ve rejenerasyonu, ardışık döngüler için nanokompozitlerin kolaylığı ve yeniden kullanılabilirliği açısından avantajlı hale getirir, 3-10 adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsünden sonra bile mükemmel bir etkinlik gösterir (Wu vd., 2013, Wang vd., 2014, Xia vd., 2013). MNC'lerin rejenerasyonu için gereken sıcaklık çok düşüktür, rejenerasyon için tüketilen enerji diğer teknolojilerin >% 50'sidir, düşük işletme basıncı, düşük basınç düşüşüdür, performans oryantasyon ve titreşime karşı direnç, yani yüksek esneklik ve dayanıklılık, kompakt boyut, hızlı adsorpsiyon kinetiğine sahiptir, kontaminasyon oluşturmaz, tamamen doygun hale getirilebilir ve tamamen zarar görmeden geri kazanılabilir (Mak ve Chen, 2004; Singh vd.,

2011; Yao vd., 2012; Mahmoodi, 2013; Deng vd., 2013; Xu vd., 2013; Xia vd., 2013). Yüksek yüzey alanı-hacim oranları, MNC'lerin, makroskopik adsorbanlar MC'lere göre daha yüksek adsorpsiyon kapasitelerine sahip olmasını sağlar. Yüksek yüzey alanı hızlı adsorpsiyon kinetiği ve dolayısıyla nispeten kısa temas süresi üretir. Ayrıca, bu nanokompozitler, harici bir manyetik alan kullanılarak sulu akışlardan iyi bir şekilde ayrılabilirler. Genel olarak, manyetik nanokompozitlerin benzersiz özellikleri ve bunların mevcut arıtma teknolojileri ile entegrasyonu, onları, atık su arıtma için devrim yaratan bir araç haline gelmektedir (Sivashankar vd., 2014).

### **vii) Manyetik biyosorbentlerin akibeti**

Metal bazlı nanoparçacıklar sucul ve karasal çevreye salındıklarında dönüşebilmektedirler (Lombi vd., 2012). Örneğin, sıfır değerli demir nanoparçacıkları dahil olmak üzere demir esaslı nanoparçacıklar, gerçek atık su sisteminde doğal organik madde, pH, ortamda bulunan katyon ve anyonlar, çözülmüş oksijen, biyotik ve abiyotik sistemden etkilenen fiziksel, kimyasal ve biyolojik dönüşüm nedeniyle çevresel endişe oluşturmaktadır. Bakteriler, mantarlar, algler, balıklar dahil olmak üzere biyotik ve abiyotik sistem, demir nanoparçacıklarından reaktif oksijen türlerinin oluşması nedeniyle demir bazlı nanoparçacıkların toksisitesinden etkilenebilir. Bununla birlikte, yüzey kaplaması, nanopartiküllerin çevresindeki atık su sistemindeki zararlı bileşiklere dönüşümünü azaltarak metal nanoparçacıkların toksisitesini azaltabilir (Lei vd., 2018). Bu dönüşümler fizikokimyasal değişiklikler ile aglomerasyon, kümeleşme, çözündürme, sedimentasyon, sorpsiyon, degradasyon ve birikimin neden olduğu dönüşümleri içerir (Peijnenburg vd., 2015). Güneş ışığı ve farklı kimyasal maddeler dahil olmak üzere fiziksel kuvvetler, kimyasal süreçler ve mikrobiyal bozunma kuvvetlerinden dolayı bir dönüşüm meydana gelebilir (Peijnenburg vd., 2015). Metal nanopartiküller, anaerobik koşullar altında çok kısa bir sürede nanopartiküllerin sülfidlerine aktarılabilir (Lombi ve ark., 2012). Doğal ortamlardaki metal nanoparçacıkların akibeti hala belirsizdir, bu nedenle güvenli bertaraf ve uygun yönetim sistemleri gerektirmektedir. Kullanılan metal nanoparçacıkların ve nanotoksikolojinin yönetimi hakkında mevcut literatürde sınırlı bilgi bulunmaktadır. En iyi yaklaşım, nanoparçacıkların tekrar kullanım için geri dönüştürülmesidir. Kullanılmış nanoparçacıklar, tuğla imalatında kullanılmak üzere değerlendirilebilir. Ya da, metal nanokompozitler çelik bir silindirde saklanabilir ve

yeryüzünde derinlere gömülebilir. Geri kazanılan organik ve inorganik kirletici maddeler de yeryüzünün derinliklerindeki silindirlere ve gömülerin içine yerleştirilmelidir (Ahmad vd., 2016). Daha ileri araştırmalar, sürdürülebilir atık su arıtımını sağlamak için metal nanopartiküller, yüklü kirleticiler, doğal organik maddeler arasındaki etkileşime odaklanmalıdır (Hassan vd., 2020).

### **viii) Manyetik biyosorbentlerin atık sudan atılması ve kullanılması**

Manyetik biyosorbentlerin ve adsorbe edilen kirleticilerin güvenli bir şekilde atılması ve yönetimi daha fazla araştırılmalıdır (Mauter vd., 2018). Manyetik biyosorbentlerin geri kazanımı karmaşık ve zahmetli bir süreçtir (Ahmad vd., 2016; Reddy vd., 2017; Salt vd., 1995). Geri dönüştürülmüş manyetik biyosorbentler inşaat sektöründe tuğla ve çimento üretmek için kullanılabilirken, büyük miktarlar nihai ürünlerin mekanik özelliklerini etkileyebilir. Toprağın toplanması ve nem tutulması için tarımda kullanılması toprakta kirletici maddelerin birikmesine yol açabilir, bu da su ve insan yaşamının sağlığını ciddi şekilde etkileyebilir (Ahmad vd., 2016). Kirleticiler ayrıldıktan sonra, kontrollü bir ortamda imha edilebilirler. Bir başka etkili seçenek, adsorbanları toprağa yerleştirerek bu kirleticileri uzaklaştırmak için bitkiler yoluyla fitoremediasyondan faydalanmaktır. Bu bitkiler daha sonra biyokömürün sentezi için hammadde olarak kullanılabilir.

### **ix) Manyetik biyosorbentlerin maliyetinin hesaplanması**

Adsorbanların maliyet etkinliği genellikle göz ardı edilir, ancak büyük ölçekli atık su arıtmalarında herhangi bir adsorbanın uygulanabilirliğini sağlamak için uygun şekilde analiz edilmelidir. Adsorbanların istenen özelliklerinin çoğu, işletme maliyetlerini azaltmak için geri dönüşüm yoluyla geri kazanılmalıdır. Manyetik biyosorbentler manyetik alanlar tarafından kolayca ayrılması nedeniyle etkili bir seçenek olabilir. Bununla birlikte, manyetik adsorbanların maliyeti, ham biyokütlenin mevcudiyetine, metal nanoparçacıkların maliyetine ve modifikasyon işlemlerine bağlıdır. Ham biyokütle, biyokömür üretimi için uygun maliyetli, küresel olarak erişilebilir bir malzemedir (Kaushal ve Upadhyay, 2014; Mohan ve Pittman, 2006; Mohan vd., 2014c; Tran vd., 2015). Biyokütlenin maliyeti, hammaddelerin bulunabilirliğine, işleme değerine ve pazar talebine bağlıdır (Mohan ve Pittman, 2006). Biyokömür üretiminin maliyeti aktif karbon,

mineraller, polimer, grafen ve CNT'lerden çok daha düşüktür (Guo vd., 2010; Jasper vd., 2010). Öte yandan, metal veya metal oksit nanoparçacıkları karbon nanotüplerden, grafen ve diğer nanoparçacıklardan daha ucuzdur. Demir, nikel ve manganez oksit nanoparçacıkları, doymuş adsorban malzemelerin ayrılmasına ve rejenere edilmesine ve adsorpsiyon kapasitesinin artırılmasına yardımcı olabilecek manyetik özelliklere sahiptir (Ali vd., 2016; Bagheri ve Julkaplı, 2016; Pan vd., 2017; Yu vd., 2018). Manyetik biyosorbentleri bir kereden fazla geri dönüştürme ve tekrar kullanma, atık su arıtma maliyetini azaltır. Nanomalzemelerin fiyatı esas olarak gözenek boyutunun çapına bağlıdır. Çap ne kadar büyük olursa, maliyet o kadar düşük olur ve bunun tersi de geçerlidir. CNT'leri kullanmak yerine, karbon bazlı biyokütle malzemeleri kullanılabilir, çünkü yüzeylerinde düşük maliyetli veya maliyetsiz olarak farklı fonksiyonel gruplar geliştirme potansiyeli söz konusudur. Sonuç olarak, biyosorbentler CNT'ler ve grafen yerine uygun bir alternatif seçenek olabilir. Aynı zamanda demir nanomalzeme, atık suyun iyileştirilmesi için uygun maliyetli seçeneklerden biridir (Abdul-Raheim vd., 2016). Bununla birlikte, endüstriyel ölçekte uygulanabilmeleri için istenen ve düşük maliyetli manyetik nanoparçacıkların geliştirilmesi üzerinde daha fazla araştırmaya ihtiyaç vardır. Üretim maliyetlerini en aza indirmek ve yeniden kullanılabilirlik sınırlarını geliştirmek veya uzatmak, dünyanın gerçek su krizinin çözülmesine önemli ölçüde yardımcı olacaktır.

### **2.3.6. Adsorpsiyon Reaksiyon Modelleri**

Adsorpsiyon ile ilgili olarak, adsorpsiyon reaksiyon modeli, adsorpsiyon performansını ve mekanizmasını belirler. Boyaların sıvı bir çözülden alınması için gereken denge süresi, çözünen alım oranını belirleyen adsorpsiyon reaksiyonunun tamamlanması için gereken süredir (Qiu vd., 2009; Shankar vd., 2012). Yalancı birinci dereceden kinetiği ve yalancı ikinci dereceden kinetiği gibi çeşitli kinetik modeller önerilmiştir.

#### **2.3.6.1. Yalancı Birinci dereceden Tepkime**

Lagergren (1898), oksalik asit ve malonik asidin kömür üzerine sıvı-katı faz adsorpsiyonunun kinetik işlemini tarif etmek için birinci dereceden denklemi önermiştir.

Adsorpsiyon kapasitesine bağılı olarak adsorpsiyon oranına ilişkin en eski model olarak kabul edilir. Bu da Denklem 2.3'deki gibi ifade edilebilir:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{p1} (q_e - q_t) \quad (2.3)$$

$q_e$  ve  $q_t$  (mg / g) adsorpsiyon kapasiteleridir sırasıyla denge ve  $t$  (dak) zamanındaki,  $k_{p1}$  ( $\text{min}^{-1}$ ), kinetik model için yalancı birinci dereceden oran sabitidir. Yukarıdaki denklemin  $t = 0$ 'da  $q_t = 0$  ve  $t = t$ 'de  $q_t = q_t$  sınır koşulları ile entegrasyonu, Denklem 2.4'te verilmiştir (Ho, 2004).

$$\ln \frac{q_e}{q_e - q_t} = k_{p1} t, \quad (2.4)$$

Denklem aşağıdaki şekilde olduğu gibi düzenlenebilir (Denklem 2.5):

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_{p1} t}{2.303} \quad (2.5)$$

Adsorpsiyon kapasitesine dayanan kinetik denklemlerinde Lagergren'in birinci dereceden oran denklemine, yalancı birinci dereceden denir. Son yıllarda, kirletici maddelerin atık suların adsorpsiyonunu tanımlamak, örneğin boyaların sulu solüsyondan doğal ve sentetik adsorbanlar tarafından adsorpsiyonunu tanımlamak için yaygın olarak kullanılmıştır (Lagergren, 1898; Crini, 2005; Qiu vd., 2009).

### **2.3.6.2. Yalancı İkinci Dereceden Tepkime**

Lagergren yalancı birinci dereceden kinetik modeli biyosorpsiyon mekanizmasını açıklamak için yetersiz olduğunda, yalancı ikinci dereceden kinetik model kullanılmaktadır. Bu kinetik modeline göre biyosorpsiyonun hız belirleyici basamağında, biyosorbent ile biyosorbat arasında kimyasal bir etkileşim vardır (Ho ve Mc Kay, 1998). Yalancı ikinci derece kinetik modeli aşağıdaki denklem 2.6 ile ifade edilmektedir:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_{p2}q_e^2} + \frac{t}{q_e}, \quad (2.6)$$

Burada;

t: Temas süresidir (dk),

$k_{p2}$ : Yalancı ikinci derece hız sabiti ( $g \text{ mg}^{-1} \text{ dk}^{-1}$ ),

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

$q_t$  : Herhangi bir zamandaki biyosorbe olan madde miktarıdır ( $\text{mg g}^{-1}$ ) (Ho ve Mc Kay, 1998). Sabitler  $t/q_t$ 'nin t'ye karşı çizilmesiyle deneysel olarak belirlenebilir. Bu denklem, boyaların sulu çözeltilerden adsorpsiyonu için başarıyla uygulanmıştır (Ho, 2006; Cheng vd., 2008; Qiu vd., 2009).

### 2.3.7. Adsorpsiyon Difüzyon Modelleri

Genel olarak, sıvı-katı adsorpsiyonu difüzyon içerir ve ağırlıklı olarak adsorpsiyonun kinetik sürecini kontrol ettiğini bulmuştur. Yani, süreçlerden biri hız sınırlama adımı olmalıdır. Adsorpsiyon difüzyon modelleri her zaman üç ardışık adım temelinde yapılır (Lazaridis ve Asouhidou, 2003; Qiu vd., 2009): (1) adsorban partikülleri çevreleyen sıvı film boyunca difüzyon, yani dış difüzyon veya film difüzyonu; (2) iç difüzyon veya partikül içi difüzyon olarak adlandırılan gözeneklerde ve / veya gözenek duvarları boyunca bulunan sıvıdaki difüzyon; ve (3) adsorban ve aktif siteler arasında adsorpsiyon ve desorpsiyon, yani, kütle aksiyon. Bununla birlikte, kimyasal reaksiyon kinetiklerinden kaynaklanan adsorpsiyon reaksiyon modelleri, yukarıda belirtilen bu adımları dikkate almadan tüm adsorpsiyon sürecine dayanmaktadır.

#### 2.3.7.1. Sıvı Film Difüzyon Modeli

Film difüzyon kütle transfer hızı denklemi (Boyd vd., 1947) Denklem 2.7 ve 2.8'da sunulmuştur:

$$\ln \left( 1 - \frac{q_t}{q_e} \right) = -R^1 t \quad (2.7)$$

$$R1 = \frac{3D_e^1}{r_0 \Delta r_0 k} \quad (2.8)$$



Burada  $R^1$  (dak<sup>-1</sup>) sıvı film difüzyon sabitidir,  $D_e^1$  (cm<sup>2</sup> / dak) etkili sıvı film difüzyon katsayısıdır,  $r_0$  (cm) adsorban boncukların yarıçapıdır,  $\Delta r_0$  (cm) sıvı filmin kalınlığıdır ve  $k$  adsorpsiyonun denge sabitidir. Film difüzyonu hız belirleme aşamasıysa, bir arsa eğimi –  $R^1$  olan düz bir çizgi olmalıdır. Daha sonra, düzeltilmiş sıvı film difüzyon katsayısı  $D_e^1$ , doğrusal sürüş kuvveti oranı kanununa göre Denklem 2.9'daki gibi değerlendirilebilir (Cooney, 1999),

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_f s_0(C - C_i) \quad (2.9)$$

Burada  $k_f$  film kütle transfer katsayısıdır,  $s_0$ , birim partikül hacmi başına parçacık yüzey alanı arasındaki orandır,  $C_i$  ve  $C$ , partikül/sıvı arayüzündeki ve yüzeyden uzaktaki sıvının kütesinde çözünen konsantrasyonunu belirtir. Film difüzyon kütle transfer oranı denklemi, birkaç sıvı/katı adsorpsiyon prosesini modellemek için başarıyla uygulanmıştır (Ho vd., 2000).

### **2.3.7.2. Partikül İçi Difüzyon Modeli**

Weber ve Morris (1962), intrapartikül difüzyon hızının, zamanın yarı gücüyle orantılı olarak değiştiğine dair teori Denklem 2.10'deki gibi ifade edilir:

$$q_t = K_{id}(t^{1/2}) + C, \quad (2.10)$$

Burada  $q_t$ ,  $t$  zamanında adsorbat alımı olduğunda, (mg / g),  $K_{id}$ , partikül içi taşınım hız sabitidir (mg / g<sup>-1/2</sup>). Kesişim değeri,  $C$ , sınır tabakası kalınlığı ile ilişkilidir, yani, kesişme değeri ne kadar büyükse, sınır tabakası etkisi o kadar büyüktür (Kannan ve Rengasamy, 2005). Weber ve Morris'e göre, hız sınırlaması aşaması intrapartikül difüzyon ise, temas süresinin kareköküne karşı adsorbe edilmiş bir çözünen madde arsa orijinden geçen düz bir çizgi vermelidir. Ayrıca, intrapartikül difüzyon için hız sabiti, eğrinin eğiminden elde edilir (Ho vd., 2000).

### 2.3.8. Biyosorpsiyon İzotermi

Sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge derişimi arasındaki bağıntı adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılır. Adsorpsiyon izotermi çoğunlukla; adsorplanan maddenin kapasitesi ve adsorpsiyon enerjisi, adsorpsiyonun hangi türde olduğu gibi bir takım önemli bilgilerin elde edilmesini sağlar (Kertmen, 2006). İzotermier adsorpsiyonu incelemek için en uygun sunumlardır.

Katı tarafından adsorblanan madde miktarı, adsorban ve adsorplanan maddenin yapısına, adsorbanın yüzey özelliklerine, sıcaklığa ve adsorbe edilen maddenin derişimine bağlıdır. Genellikle sabit sıcaklıkta adsorplanan madde miktarı derişimin fonksiyonu olarak bulunmaktadır. Sabit sıcaklıkta, denge halinde çözültide adsorplanmadan kalan madde derişimine karşı birim adsorban ağırlığında adsorplanan miktar grafiğe aktararak adsorpsiyon izotermi elde edilmektedir (Daniels ve Alberty, 1972).

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonlarda, dengeyi belirlemek amacı ile farklı matematiksel modeller öne sürülmüştür. Farklı türde izotermier mevcut olup, su ve atık su arıtımında en fazla kullanılan Langmuir ve Freundlich izotermiieri aşağıdaki bölümlerde verilmiştir.

#### 2.3.8.1. Langmuir İzotermi

1915 yılında Langmuir tarafından verilen ve kuramsal bir bağıntı olan izoterm denklemini tüm basınç aralıklarında kullanılabilir. Denklem Langmuir tarafından kinetik, Volmer tarafından termodinamik, Fowler tarafından istatistiksel olarak türetilmiştir. Adsorpsiyon ve desorpsiyon olayları bu teorinin aslını oluşturur. Bu iki olayın hızlarının eşit olması durumunda sistemde denge durumu oluşacaktır. Denge durumunda adsorpsiyon ve desorpsiyon hızları birbirine eşit olur. (Langmuir, 1916). Langmuir izotermi aşağıda verilen karakteristik kurallara dayanır:

1. Adsorpsiyon tek tabaka halinde meydana gelir ve maksimum adsorpsiyon, adsorban yüzeyine bağlanan moleküllerin doymuş bir tabaka meydana getirdiği zamandaki adsorpsiyondur.

2. Adsorpsiyon yereldir, adsorplanan moleküller yüzey üzerinde hareket edemezler.
3. Adsorpsiyon entalpisi yüzey kaplanmasından bağımsızdır.
4. Katı yüzeyindeki bütün noktalar aynı adsorpsiyon eylemini göstermektedir.

Yüzey homojen enerjiye sahiptir.

5. Adsorplanmış moleküllerin arasında karşılıklı etkileşim bulunmaz. Bu nedenle birim yüzeyde adsorplanmış madde miktarının adsorpsiyon hızına herhangi bir etkisi olmaz.

6. Adsorpsiyon işlemi aynı mekanizmaya göre gerçekleşir ve adsorbe edilmiş kompleksler aynı yapıya sahiptir.

7. Desorpsiyon oranı sadece yüzeydeki adsorbe edilen madde miktarına bağlıdır.

8. Yüzey homojendir, yüzeyin her noktasının etkinliği gaz molekülleri için aynıdır.

9. Gaz fazı molekülleri yüzeyinde adsorpsiyon merkezleri adı verilen farklı noktalarda adsorbe edilir. Her konum sadece bir maddenin adsorpsiyonu için uygundur.

Langmuir modeli aşağıdaki denklem ile ifade edilir.

$$q_e = \frac{q_0 b C_e}{1 + b C_e} \quad (2.11)$$

Denklem 2.12 deneysel veri analizinde kullanılmak üzere doğrusal ifadeye dönüştürülebilir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b q_0} + \frac{C_e}{q_0} \quad (2.12)$$

Denklemlerde,  $q_e$  dengede adsorbanın birim kütlesi başına adsorplanan madde miktarı (mg/g),  $C_e$  adsorpsiyon sonrası çözeltilde kalan maddenin denge derişimi (mg/L),  $b$  adsorpsiyon enerjisini ifade eden Langmuir sabiti (L/mg),  $q_0$  maksimum adsorplanan madde miktarıdır (mg/g) (Langmuir, 1916).

Deneysel verilerden elde edilen  $C_e$ 'ye karşı  $C_e/q_e$  değerlerinin grafiğe geçirilmesinden elde edilen çizginin eğiminden  $q_0$  ve kesim noktasından  $b$  sabiti hesaplanır (Langmuir, 1916).

İzotermin etkisi, adsorpsiyon sisteminin istemli veya istemsiz olması yönüyle yorumlanırsa Langmuir izotermi için ayırma faktörü veya denge parametresi olarak tanımlanan tarif edilen  $R_L$  değeri :

$$R_L = \frac{1}{1+b C_0} \quad (2.13)$$

denklemleri ile hesaplanabilir.  $C_0$  başlangıç çözelti konsantrasyonudur (mg/L). Hesaplanan  $R_L$  değerlerine göre  $R_L > 1$  olması sürecin uygun olmadığını,  $R_L = 1$  olması lineer olduğunu,  $0 < R_L < 1$  uygun olduğunu ve  $R_L = 0$  olması ise döndürülemez olduğunu gösterir (Hall vd., 1966; Weber ve Chakravorti, 1974).

### **2.3.8.2.Freundlich İzotermi**

Freundlich izotermi, tek tabakalı formasyonla sınırlı olmayan, geri dönüşümlü ve optimal olmayan adsorpsiyon için betimlenen bilinen en eski korelasyonlardan biridir. (Freundlich, 1906). Freundlich'e göre bir adsorbanın yüzeyi üzerinde bulunan adsorplama alanları heterojendir yani farklı boyutta adsorplama sınırlarından oluşmuştur. Freundlich izotermi, heterojen yüzey üzerinde adsorpsiyon ısısının ve ilgisinin aynı dağılmadığı, çok tabakalı adsorpsiyon için kullanılabilir. Freundlich izotermi adsorpsiyon ısısının değişimine bağlı olan yüzey örtüsünün fonksiyonu olarak değişir ve adsorplanan konsantrasyondaki yükselişle, adsorban yüzeyindeki adsorplanmış madde konsantrasyonunun arttığı tahminine dayanmaktadır (Noll vd., 1992).

Freundlich tarafından çözeltilerin adsorplanmasını tanımlamak için aşağıdaki denklem meydana gelmiştir (Freundlich,1906).

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (2.14)$$

Denklem 2.15 deneysel veri analizinde kullanılmak üzere doğrusal ifadeye dönüştürülebilir:

$$\log q_e = \log K_f + (1/n)\log C_e \quad (2.15)$$

Burada,  $q_e$  adsorbanın birim kütlesi başına adsorplanan madde miktarı (mg/g),  $K_f$  adsorpsiyon kapasitesini gösteren sabit ( $\text{mg}^{(1-1/n)}\text{L}^{1/n}/\text{g}$ ),  $n$  adsorpsiyon şiddetini ifade eden Freundlich sabitidir.  $\log C_e$ 'ye karşı  $\log q_e$  değerleri grafiğe geçirildiğinde elde edilen çizginin eğiminden  $n$ , kesim noktasından  $K_f$  hesaplanır (Freundlich,1906).

## 2.4. İstatiksel Deney Tasarım ve Yöntemleri

Bir varsayımın ortaya konulması, doğrulanması veya araştırılması amacıyla gerçekleştirilen tüm düzenli çalışmalar deney olarak tanımlanır (Mendenhall, 2014; Schmidt, 2014). Kullanılan bilimsel yöntemlerin önemli bir parçası olduğu için deneysel çalışmalar önemlidir (Erbaş ve Olmuş, 2006). Bununla beraber deneysel çalışmalar bilimin merkezinde olan neden-sonuç ilişkilerini saptamak için kullanılmaktadır (Lazic, 2004). Süreç genellikle, bazı girdi parametrelerini, bir veya daha fazla ölçülebilir özelliğe sahip bir çıktıya dönüştüren bir sistem olarak tanımlanabilir (Sağol, 2015).

Alışlageldiği üzere çok sayıda deney yapılır. Laboratuvar ortamında yapılan bu deneyimler, pilot ölçekte uygulama, endüstriyel uygulama ya da klinik olarak yapılabilmektedir.

Deneysel çalışmalar esas olarak iki ana yöntem kullanılarak gerçekleştirilir (Czitrom, 1999). Bunlar;

- Klasik Yöntem
- İstatistiksel Yöntemler

### - Klasik Yöntem

Klasik ya da geleneksel yöntem kullanılarak yapılan deneysel çalışmalarda, her denemede bir bağımsız değişkenin değeri değiştirilir ve diğerleri sabit tutulur. Her defasında yalnızca bir parametrenin incelenmesi nedeniyle bu yöntem literatürde “One Factor At a Time-OFAT” olarak adlandırılır (Czitrom, 1999; Frey ve Jugulum, 2006). Bu durumda her bir deneyde yalnızca tek parametrenin tek seviyesine ait gözlem değeri elde edilir. Klasik yöntemle yapılan deneysel çalışmalarda sonucu etkileyen kontrol edilemeyen faktörler dikkate alınmamaktadır. Ek olarak, bu yöntemle yapılan çalışmalarda

parametreler arasındaki etkileşimler göz ardı edilmekte olup çok zaman gerektirmesi nedeniyle daha pahalıdır (Czitrom, 1999).

Bununla birlikte, etkili veya etkisiz olmak üzere çok sayıda faktörün incelenmesi gereken sistemlerde, optimizasyon aşamasından önce hangi faktörün etkili olduğunu belirlemek için OFAT yöntemi kullanılabilir (Qu ve Wu, 2005). Yukarıda belirtilen klasik yöntemin dezavantajları nedeniyle, deneysel çalışmalar genellikle istatistiksel deney tasarım yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilmektedir.

İstatistiksel deney tasarım, bir süreçteki ilgilenilen performans göstergesine etkileyebilecek kontrol edilebilir değişkenlerin değerlerini sistematik olarak değiştirerek, performansı etkileyen değişken değerlerini belirlemek için kullanılan bir tekniktir (Montgomery, 2009).

İstatistiksel yöntemler birçok farklı tasarımları içerir. Kullanılacak tasarım ise; yapılacak çalışmanın niteliği, etkisi incelenecek faktörlere ve süre-bütçesi gibi kısıtlamalara bağlı olarak değişmektedir (Sağol, 2015).

### **- İstatistiksel Yöntemler**

İstatistiksel deney tasarımı, deneylerin planlanması ve bu deneylerden elde edilen verilerin objektif olarak değerlendirilmesi için etkili bir araçtır (Croarkin ve Tobias, 2015). Deneysel tasarım kendi terminolojisi ve metodolojisine sahiptir. Deneysel tasarım kullanarak, bir sürecin gösterdiği davranışlar hakkında bilgi toplayıp, süreç performansını iyileştirmek mümkün olabilmektedir. Bunun için süreci etkileyen faktörlerin uygun seviyeleri vardır. Özellikle, bir ürünün veya sürecin istenen performansını kontrol edilemeyen faktörlere karşı tanımlayan güçlü tasarımlar da geliştirilmiştir. Deneysel tasarımının hedefleri aşağıdaki şekilde özetlenebilir (Montgomery, 2009):

1. Yanıt değişkenini daha fazla etkileyen faktörleri belirlemek,
2. Yanıt değişkenini istenilen değere taşıyan uygun faktör seviyelerini belirlemek,
3. Yanıt değişkenindeki sapmaları en aza indirecek faktör seviyelerini belirlemek,
4. Kontrolsüz faktörlerin etkisini en aza indirecek faktör seviyelerini belirlemek.

## 2.4. İstatistiksel Deney Tasarım Teknikleri

### 2.4.1. Faktöriyel Tasarımlar

#### 2.4.1.1. Tam Faktöriyel Tasarımlar

Tam faktöriyel tasarımlarda etkisi incelenecek faktör ve seviyelerinin bütün kombinasyonlarında denemeler gerçekleştirilmektedir. Tam faktöriyel tasarımlarda deney sayısı (N) Denklem 2.16'de olduğu gibi hesaplanabilir (Montgomery, 2009).

$$N=a^k*n \quad (2.16)$$

Burada a seviye, k faktör ve n ise tekrar sayısını temsil eder. Çizelge 2.8'de 2 seviyeli 4 faktör için hazırlanmış tasarım matrisi göstermektedir. Bu tasarım için olası bütün kombinasyonların sayısı  $2^4=16$ 'dır. Hata teriminin hesaplanabilmesi için de bu deneyler en az bir kez tekrarlanırsa;  $16*2=32$  adet deney gerçekleştirilmesi gerekli olacaktır.

Çizelge 2.8.  $2^4$  Tam Faktöriyel Tasarım Matrisi.

Deney	Faktörler				Deney	Faktörler				Deney	Faktörler			
	A	B	C	D		A	B	C	D		A	B	C	D
1	-	-	-	-	7	-	+	+	-	13	-	-	+	+
2	+	-	-	-	8	+	+	+	-	14	+	-	+	+
3	-	+	-	-	9	-	-	-	+	15	-	+	+	+
4	+	+	-	-	10	+	-	-	+	16	+	+	+	+
5	-	-	+	-	11	-	+	-	+					
6	+	-	+	-	12	+	+	-	+					

Çizelge 2.8'deki (-) ifadesi faktörün düşük, (+) ifadesi ise yüksek seviyesini temsil etmektedir.

### a) Kesirli Faktöriyel Tasarımlar

Mühendislikte yapılan deneysel çalışmalarda, faktörler arası etkileşimin yanıt değişkeni üzerindeki etkisi genellikle istatistiksel açıdan önemsiz olacak kadar düşüktür. Bu durum tam faktöriyel tasarımlarındaki birçok deneyin gereksiz yere yapıldığı anlamına gelir. Çoğu faktör etkileşimi etkisiz olduğunda, genellikle Kesirli Faktöriyel Tasarımlar kullanılır. Kesirli faktöriyel tasarımı, tam faktöriyel tasarımların belirli bir fraksiyonunun (kesrinin) uygulandığı tasarımlardır. Bu tür tasarımlarda, gerekli deney sayısı (N) Denklem 2.17'de ifade edildiği gibidir (Sağol, 2015).

$$N=a^{k-p} \quad (2.17)$$

Denklemdaki "p" ifadesi, tam faktöriyeye göre tasarımın boyutunu belirtir. Örneğin, 16 deney tarafından gerçekleştirilen 24 faktöriyel tasarımının yarı kesri 24-1 olarak ifade edilmektedir.

### b) Plackett-Burman Tasarımları

Plackett Burman tasarımı, tüm parametreleri birkaç deneyle tarayarak, çok faktörlü süreçlerde etkili parametreleri belirlemek için kullanılan bir tasarımdır. Plackett ve Burman (1946) tarafından yayınlanmış bir çalışmada, 11 faktörün temel etkilerinin 12 deneyde incelenebileceği ortaya çıkmıştır. Bununla birlikte, kesirli faktöriyel tasarımda olduğu gibi, burada da ikili ve daha yüksek dereceden etkileşimlerin etkisi hesaplanamamaktadır (Sağol, 2015).

### c) Taguchi Yöntemi

Taguchi yöntemi; parametre tasarımına, sistem tasarımına ve tolerans tasarımına bağlı bir deney tasarımı ve optimizasyon yöntemidir. En sık kalite güvence sistemleri altında toplanan verilerin istatistiksel analizinde kullanılmaktadır. Taguchi yöntemi, farklı parametrelerin farklı seviyeleri arasından optimum kombinasyonunu belirlemek için çok kullanışlı bir yöntemdir (Güral, 2003).



Taguchi yöntemi, diğer yöntemlerden farklı olarak tasarım matrisinde kontrol edilemeyen faktörlere (gürültü faktörü) dahil ederek, ortam koşullarını taklit etmeye çalışır. Taguchi yöntemi ile yapılan tasarımlar, gürültü faktörlerini de içerdği için “Güçlü tasarım” olarak ifade edilmektedir. Ek olarak, diğer yöntemlere kıyasla nispeten az sayıda deneyle fazla sayıda faktörün incelenmesi mümkündür. Bununla birlikte, birçok ikili ve üst dereceden etkileşimlerin etkisinin hesaplanmasında zorluklar söz konusudur. Bu nedenle, Taguchi yöntemi uygulanırken, tasarımın oluşturulması sürecinde faktör ve seviyelerin çok dikkatli bir şekilde seçilmesi gerekir (Croarkin ve Tobias, 2015).

#### **2.4.1.2 Cevap Yüzey Yöntemleri**

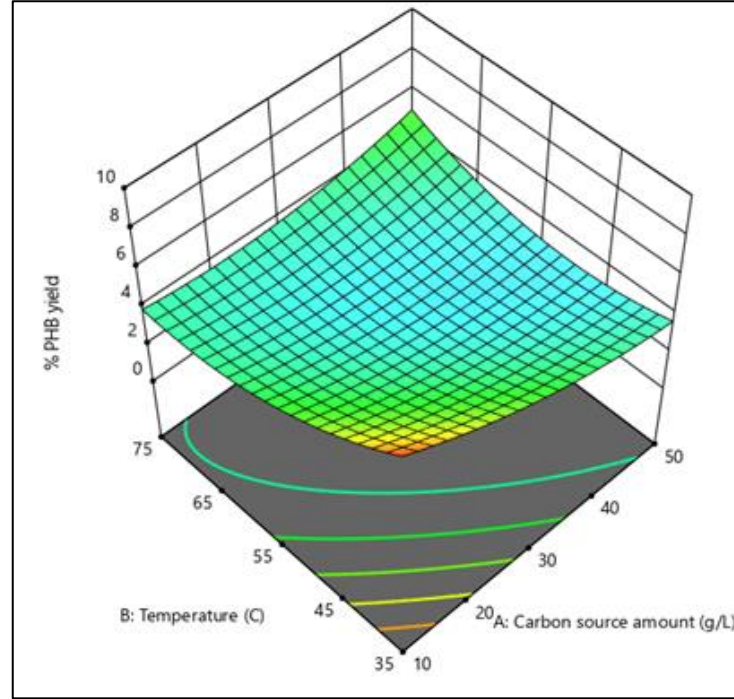
Cevap Yüzeyi Yöntemleri (Response Surface Methodology/RSM), genellikle birden fazla yanıt değişkeni birçok faktörden etkilendiğinde sorunları modellemek ve analiz etmek için kullanılan matematiksel ve istatistiksel tekniklerin toplamı olarak tanımlanır (Montgomery, 2009). Örneğin, kül azaltımı için bir kömür flotasyonu çalışmasında, toplayıcı ( $x_1$ ) ve köpürtücü ( $x_2$ ) miktarlarının yanabilir verim üzerine etkisi araştırıldığında; Denklem 2.18’de görüldüğü gibi yanabilir verimin bu iki parametrenin seviyelerine bağlı olduğunu göz önünde bulundurarak;

$$Y = f(x_1, x_2) + e \quad (2.18)$$

şeklinde bir fonksiyon elde edilir, burada e, hata terimidir. Beklenen cevap değişkeni Denklem 2.19’de olduğu gibi açıklanabilir;

$$E(y) = f(x_1, x_2) = \eta \quad (2.19)$$

Bu durumda  $\eta = f(x_1, x_2)$  ifadesi cevap yüzeyi olarak tanımlanmaktadır (Montgomery, 2009; Bradley, 2007). Sonuçları yorumlamak için kullanılan “örnek bir cevap yüzeyi” Şekil 2.7’de gösterilmektedir (Gedikli vd., 2019).



Şekil 2.7. Örnek cevap yüzeyi.

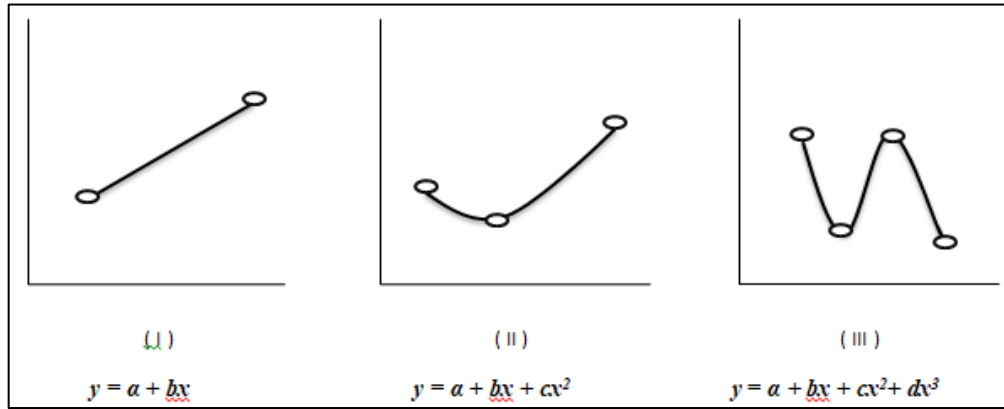
Cevap Yüzeyi Yöntemleri kullanılarak tasarlanan deneyler sonucunda, sürecin modeli olarak önceki denklemdaki gibi tanımlanan genellikle ikinci dereceden polinom denklemleri (regresyon modeli) elde edilir (Aslan, 2007; Montgomery, 2009; Khuri ve Mukhopadhyay, 2010). Elde edilen modelin ikinci dereceden terimler içermesi ile faktörlerin karesel etkileri de hesaplanabilmektedir (Denklem 2.20)

$$y = \beta_0 + \sum_{j=1}^k \beta_j x_j + \sum_{j=1}^k \beta_{jj} x_j^2 + \sum_{i < j=2}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (2.20)$$

Bu denklemde “y” cevap değişkeni, “ $\beta$ ” regresyon katsayıları, “x” bağımsız değişkenleri ve “ $\varepsilon$ ” ise hata terimini ifade etmektedir.

İstatistiksel deney tasarımında, etkisi incelenen faktörlerin cevap değişkeni üzerindeki etkisi Şekil 2.8. – (I)’de gösterildiği gibi doğrusal olduğu durumlarda elde edilecek regresyon modeli birinci dereceden olacaktır. Süreçlerde ise faktörler genellikle Şekil 2.8 - (II) 'de gösterildiği gibi karesel etki gösterirler. Karesel etkilerin regresyon

modeli ile tanımlanabilmesi için faktörlerin en az 3 farklı seviyesinde deneyler yapılmalıdır. Şekil 2.8 – (III)'te gösterilen kübik etkinin belirlenebilmesi için ise faktörün en az 4 seviyesi denenmiş olmalıdır. Tüm RSM yöntemlerinde faktörlerin en az 3 farklı seviyesinde deneyler gerçekleştirildiğinden, olası tüm faktör etkilerinin (doğrusal veya karesel) tanımlanması mümkündür (Sağol, 2015).



Şekil 2.8. Faktör etki çeşitleri.

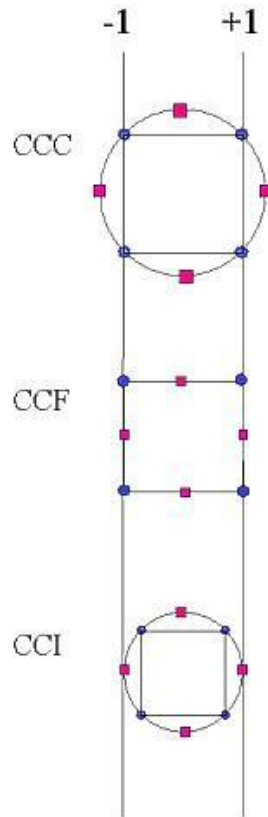
Literatürde en çok kullanılan cevap yüzeyi tasarımları Merkezi Kompozit Tasarım (Central Composite Design-CCD) ve Box-Behnken Tasarımı (Box-Behnken Design-BBD)'dir.

#### a) Merkezi Kompozit Tasarım

Deney sayısı açısından faktöriyel tasarımlarına etkili bir alternatif olarak CCD, daha az sayıda deneyle daha fazla bilgi elde edilmesini sağlamaktadır (Aslan, 2007). CCD tasarımı diğerlerine göre çok önemli bir avantaja sahiptir, bu avantaj da,  $\alpha$  (alfa) değeri ile ifade edilen aksel noktalarının kullanılmasıdır (Jensen, 1995). Aksel noktalarındaki her faktör için, düşük ve yüksek olmak üzere fazladan 2 seviyede deney gerektirir. Bu durumda, faktörlerin genellikle 5 seviyede denenmesiyle, bir önceki bölümde belirtilen karesel etkisinin açıkça ifade edilmesi söz konusudur. İstenilen tasarım özelliklerine ve faktör sayısına göre alfa terimi farklı değerler almaktadır (Croarkin ve Tobias, 2015).

Şekil 4.9'de standart bir CCD matrisi için grafiksel ifade dairesel (CCC) "Circumscribed" olarak gösterilmektedir. Bu tasarımda daire üzerinde bulunan aksel noktaların merkezden uzaklığı kullanıcının tercihine ve faktör sayısına göre değişkenlik

göstermektedir. Standart CCD matrisi (CCC) küresel, hiperferik veya dairesel simetriye sahiptir. Ek olarak, bu tasarımlarda faktörlerin 5 seviyesi gerekmektedir. Eksenel noktaların, faktörlerin düşük (-1) ve yüksek (+1) noktaları ile aynı seviyede olduğu tasarımlar yüz Merkezli (CCF) "Face Centered" olarak adlandırılırlar. Bu tasarımlar genel olarak faktörlerin 5 seviyeye uymadığı durumlarda kullanılmaktadır. Faktör seviyelerinin dar aralıkta değerlendirilmesi gereken durumlarda ise, eksenel noktalar faktörlerin yüksek ve düşük seviyeleri arasında seçilerek Şekil 4.9'de içine çizilmiş (CCI) "Inscribed" olarak gösterilen tasarımlar kullanılmaktadır. CCI tasarımını oluşturmak için CCC tasarımının her bir faktör düzeyinin  $\alpha$  ile bölünmüş bir CCC tasarımıdır. Bu tasarım aynı zamanda her faktörün 5 seviyesini gerektirmektedir (Croarkin ve Tobias, 2015).



**Şekil 2.9.** Alfa değerine göre CCD türleri

Eksenel noktaları belirlemek için kullanılan  $\alpha$  değerini seçmekte pek çok yöntem vardır. Alfa değeri genellikle eşitlik 2.21 ile hesaplanır (Croarkin ve Tobias, 2015; Myers, 1971):

$$\alpha = F^{\frac{1}{4}}; F = 2^k \quad (2.21)$$

Burada F; CCD yönteminde faktöriyel noktaların sayısını, k ise faktör sayısını ifade etmektedir (Denklem 2.22). Başka bir hesaplama yöntemi de şu şekildedir (Sağol, 2015) :

$$\alpha = (Q \times \frac{F}{4})^{\frac{1}{4}} \quad (2.22)$$

$$Q = (\sqrt{(F + T)} - \sqrt{F})^2 \quad (2.23)$$

$$T = 2k + n_0 \quad (2.24)$$

Denklemler 2.23 ve 2.24'de T; faktöriyel noktalar dışındaki tasarım noktalarını tanımlamaktadır.  $n_0$ , orta nokta tekrar sayısını temsil eder. Bu formüle göre, örneğin; 6 orta nokta tekrar deneyli 4 faktörlü bir CCD tasarımı oluşturulmak istendiğinde  $\alpha = 1,72$  değeri kullanılacaktır. Alfa bu formüle göre belirlenirse, oluşacak tasarım ortogonal tasarım olarak adlandırılmaktadır (Myers, 1971).

CCD için yapılacak deney sayısı ise Denklem 2.25 ile hesaplanabilmektedir.

$$N = 2^k + 2k + n_0 \quad (2.25)$$

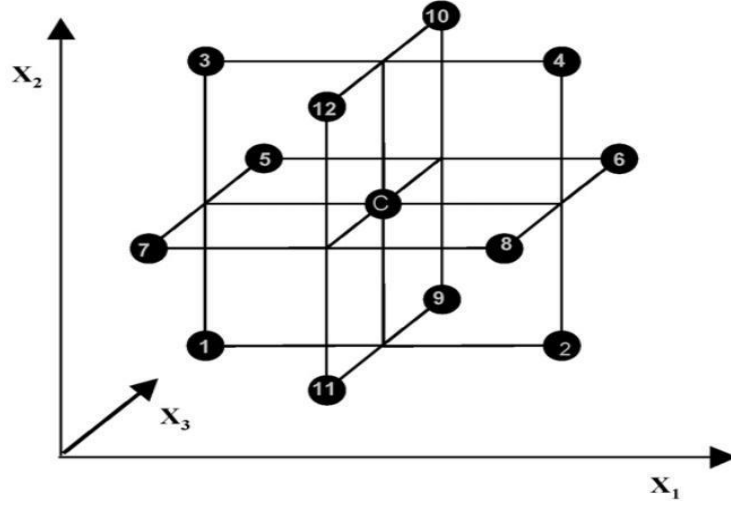
### **b) Box-Behnken Tasarım**

BBD, aşağıda grafiksel gösterimi verilen 3 aşamalı faktörel dizaynlarından elde edilen RSM yöntemi Box-Behnken tarafından oluşturulması için etkisi incelenecek parametre sayısı en az üç olmalıdır (Şekil 4.8) (Ferreira vd., 2007). Box-Behnken tasarımında gereken deney sayısını hesaplamak için eşitlik 2.26 kullanılmaktadır (Ferreira vd., 2007):

$$N = 2k(k-1) + n_0 \quad (2.26)$$

BBD yönteminin en önemli olumsuzluğu, Şekil 2.10'den de görüldüğü gibi, yapılan deneylerin çoğunlukla faktörlerin orta aşamalarında olmasıdır. Düşük (-1) ve yüksek (+1)

aşamalarda az sayıda deneyin yapılması, optimizasyon aşamasında bu bölgelere ait tahminlerin başarısını azaltmaktadır (Croarkin ve Tobias, 2015).



Şekil 2.10. Üç faktörlü Box-Behnken tasarımı

### 3. MATERİYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Materyal

##### 3.1.1. Çalışmada Kullanılan Cihaz/Ekipmanlar

Çalışmada kullanılan cihazların listesi Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Tez çalışmasında kullanılan cihazlar

Kullanılan Cihaz	Markası (modeli)
Otoklav	Hirayama, Japonya
pH Metre	WTW, Almanya
Saf su cihazı	Mes Mp Multipure
Mikrosantrifüj	Centurion Scientific K3 series, UK
Elektronik hassas terazi	Sartorius, Ohaus
Çalkalamalı inkübatör	Edmund Bühler, Johanna Otto GmbH, Almanya
Isıtmalı manyetik karıştırıcı	Heidolph, Almanya
UV-visible spektrofotometre	Shimadzu, Japonya
Vorteks	IKA MS2 minishaker
Sıcak su banyosu	Memmert, Almanya
Etüv	Binder, USA
Pipet seti	Nichipet, Eppendorf, Biohit
Mikroskop	Olympus

##### 3.1.2. Çalışmada Kullanılan Kimyasallar

Deneysel çalışmalarda kullanılan bütün kimyasallar analitik saflıkta olup Merck, Sigma, Fluka ve Applichem' den temin edilmiştir.

##### 3.1.3. Çalışmada Kullanılan Besiortamları

Çalışmada kullanılan tüm besiyerlerinin içerikleri izleyen metinde verilmiştir.

### **3.1.3.1. Malt Ekstrakt Broth (MB) Besiyeri (g/L)**

Malt ekstrakt	17
Distile su	1000 mL

Distile su ile 1 litreye tamamlanmıştır. 121 °C'de 15 dakika otoklavlanmış ve sterilize edilmiştir.

### **3.1.3.2. Malt Ekstrakt Agar Besiyeri (g/L) :**

Malt ekstrakt	30
Soya peptonu	3
Agar agar	15
Distile su	1000 mL

Distile su ile 1 litreye tamamlanmıştır. 121°C 'de 15 dakika otoklavlanarak steril edilmiştir.

### **3.1.4. Çalışmada Kullanılan Mikroorganizmalar**

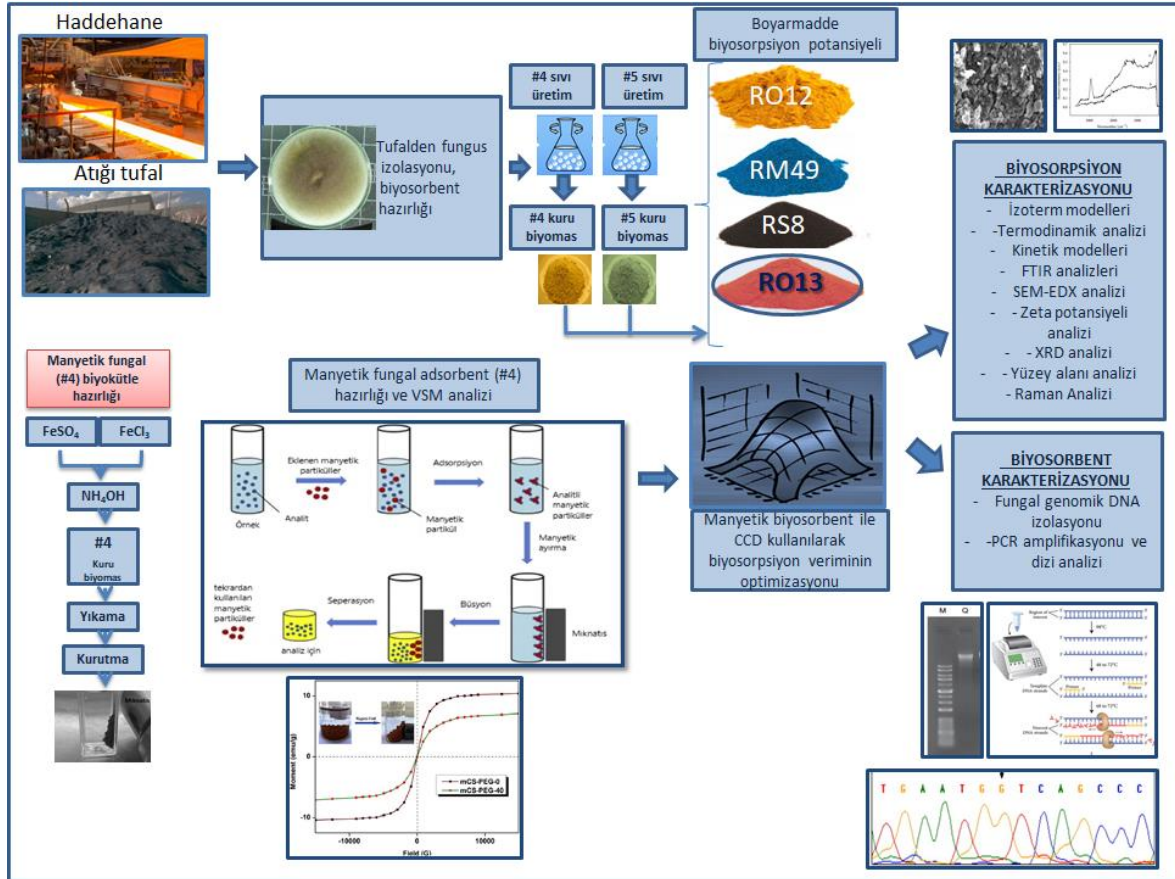
Bu tez çalışmasında kullanılan funguslar, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Biyoteknoloji Laboratuvarı'ndan temin edilmiştir. Mikroorganizmalar, Uzm. Biyolog Hakan Çakmak tarafından demir çelik fabrikasının proses atığı olan tufaldan izole edilmiştir. Tufal, entegre demir-çelik tesislerinin haddehaneleri, sürekli döküm tesislerinde ve tav fırınlarından çıkan çelik slab ve kütük yüzeylerinde tavlama esnasında gerçekleşen oksitlenme sonucu oluşan demir oksit tabakasıdır (Önkibar, 2006).

Çalışma süresince kültürler yatık agar kültür ortamında +4 °C'de muhafaza edilmiştir. İzole edilen fungus, hem %5 tufal içeren malt broth besiyerinde hem %5 tufal içeren sulu ortamda (herhangi bir besin takviyesi olmaksızın) hem de herhangi pH ayarı yapılmaksızın tufal içermeyen malt broth besiyerinde de gelişebilmiştir. %5 tufal içeren malt broth besiyerinde gözlenen değişim, söz konusu mikroorganizmaların (#4 ve #5 suşları) adsorpsiyon potansiyellerinin olabileceği düşüncesini beraberinde getirmiştir. Bu bağlamda mikroorganizmalar malt broth besiyerinde geliştirilip biyokütelleri filtre edilmiş ve kurutulmuş biyosorbent hale getirilmiştir.



### 3.2.Yöntem

Tez çalışmasında izlenen deneysel süreç Şekil 3.1’de şematize edilmiştir.



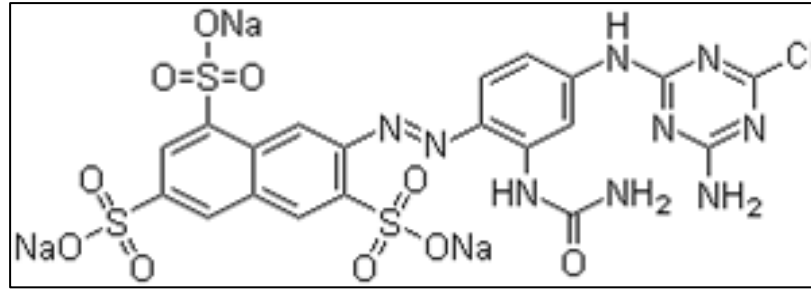
Şekil 3.1. Deneysel süreci anlatan şematik gösterim

### 3.2.1. Fungal Biyosorbentlerin Hazırlanması

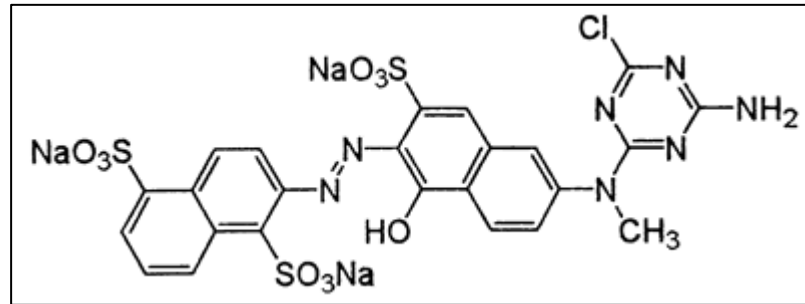
Demir çelik fabrikası proses atığı olan tufalden izole edilen 2 fungal suş, boyarmadde adsorpsiyon potansiyeli açısından değerlendirilmiştir. Bu potansiyelin saptanması için, malt ekstrakt brot besiyeri kullanılarak +4°C' deki malt ekstrakt agar besiyerinde bulunan stok kültürlerinden, aktive olmaları için iki fungusun ekimleri yapılmış ve 150 devir/dk çalkalama hızında, 48 saat 30°C'de inkübasyona bırakılmıştır. İnkübasyon süresi sonunda oluşan pelletler kurutma kağıdı ile süzülüş ve 60 °C' de 48 saat bekletilerek kurutulmuştur. Daha sonra öğütülerek 300 µm'lık eleklerden geçirilerek buzdolabında saklanmıştır (Cengiz vd., 2013).

### 3.2.2. Stok Boyarmadde Çözeltilerinin Hazırlanması ve Tarama Çalışması

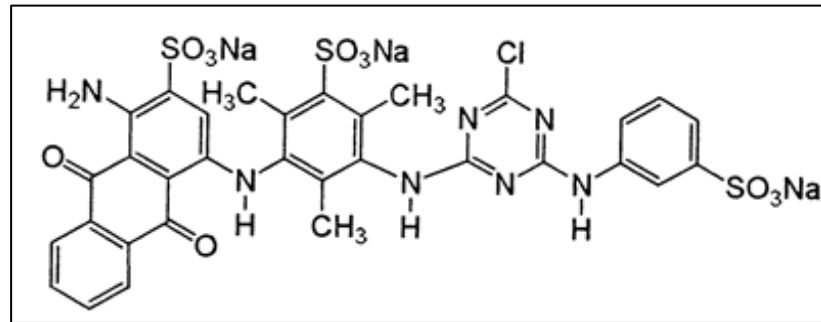
Tarama çalışmasında Eskişehir Sarar Giyim Tekstil San. ve Tic. A.Ş. Fabrikası'ndan temin edilen Reaktif Turuncu 12 (RT12) ( $C_{20}H_{13}ClN_9Na_3O_{10}S_3$ ), Reaktif Turuncu 13 (RT13) ( $C_{24}H_{15}ClN_7Na_3O_{10}S_3$ ), Reaktif Mavi 49 (RM49) ( $C_{32}H_{23}ClN_7O_{11}S_3.3Na$ ) ve Reaktif Siyah 8 (RS8) ( $C_{19}H_{11}ClN_8Na_2O_{10}S_2$ ) olmak üzere dört farklı boyarmadde kullanılmıştır. Boyarmaddelerin açık fomülleri Şekil 3.2'de verilmiştir. Boyarmaddelerin her birinden 1'er gr tartılarak 1000 mL saf suda çözülmüş ve stok çözeltileri hazırlanmıştır. Stok çözeltilerin derişimi 1 g/L olarak kabul edilmiştir. Farklı konsantrasyondaki boyarmaddeleri stok çözeltinin seyreltilmesi ile hazırlanıp kullanılmıştır. Her bir boyarmadde için spektrum taraması 190-900 nm dalga boyu aralığında Shimadzu 2550 UV-visible spektrofotometre ile yapılmıştır. Her bir boyarmadde için en yüksek absorbans değerinin gözleendiği dalga boyları belirlenmiştir (Çizelge 3.2). Çalışmanın ilerleyen aşamalarında her bir boyarmadde için belirlenen dalga boylarında çalışılmıştır (Katar vd., 2017).



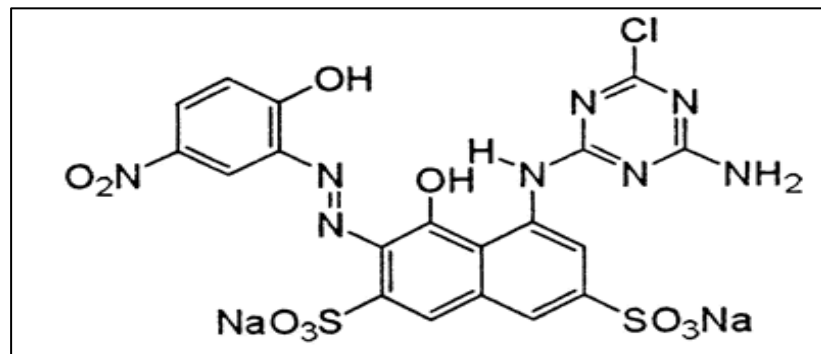
(A)



(B)



(C)



(D)

Şekil 3.2. Çalışmalarda kullanılan boyarmaddelerin açık formülleri (A) Reaktif Turuncu 12 (B) Reaktif Turuncu 13 (C) Reaktif Mavi 49 (D) Reaktif Siyah 8

Hazırlanan 2 fungal biyosorbent, herhangi bir modifikasyona uğratılmaksızın ham hali ile 4 boyarmaddenin biyosorpsiyon potansiyeli açısından değerlendirilmiştir. Tarama çalışması için her bir boyarmadde için ayrı ayrı ve 2 tekrarlı olacak şekilde 50 mL çalışma hacminde, 50 ppm başlangıç boyarmadde konsantrasyonuna sahip boyarmaddelerin pH değerleri 0,1 N HCl kullanılarak 2 olacak şekilde ayarlanmıştır. 1 g/L kuru biyokütle ilave edilerek, 60 dakika süre ile 30 °C sıcaklıkta 150 devir/dakika çalkalama hızında çalkalamalı etüvde karıştırılmıştır. Benzer şekilde 50 ppm haline getirilen boyarmadde çözeltileri herhangi bir pH değişikliği yapılmaksızın aynı işlemlere tabi tutulmuştur. Kontrol grubu olarak, eş zamanlı kuru biyokütle ilave edilmemiş boyarmadde çözeltileri aynı koşullarda karıştırılmıştır. Reaksiyon süresi sonunda absorbans değerleri spektrofotometrede her bir boyarmadde için belirlenen dalga boylarında okunarak renk giderim düzeyleri belirlenmiştir.

Çizelge 3.2. Çalışılan Boyarmaddelerin özellikleri

Boyarmadde	Dalga boyu- $\lambda_{max}$ (nm)	$M_a$ (g/mol)	Boyarmadde yapısı
RT12	418	739,00	Azo
RT13	488	762,04	Azo
RM49	587	882,19	Antraquinon
RS8	547	656,90	Azo, metal kompleks

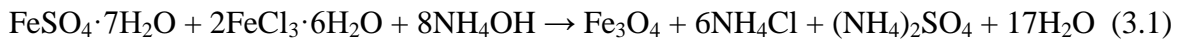
### 3.2.3. Manyetik Özellikli Biyosorbentin Hazırlanması ve VSM Analizi

Tarama çalışmaları sonucunda diğerine göre daha etkin olduğu düşünülen #4 fungal biyosorbenti manyetik özellik kazandırılarak optimizasyon çalışmalarında kullanılmıştır. Çalkalamalı inkübatörde 2 gün süre ile inkübasyona bırakılan biyokütle, filtrasyon yöntemi ile toplandıktan 60 °C’de 48 saat kurutmaya bırakılmış ve sonrasında 300 µm elek yardımıyla elenmiştir.

Manyetik biyosorbenti hazırlamak için bazik şartlar altında kopresipitasyon yöntemi kullanılmış, bunun için  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  (0.209 g) ve  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  (0.405 g) 8 mL distile suda çözülmüş ve bu karışım 80 °C’ye kadar ısıtılmıştır (Li vd., 2018). Sonrasında damla damla 1 mL  $NH_4OH$  solution (%25) eklenmiş ve karıştırılmaya devam edilmiştir.

En son olarak da 1 gr toz haline getirilmiş fungal biyosorbent eklenerek 30 dakika süresince aynı sıcaklıkta hızlıca karıştırılmıştır (Panneerselvam vd., 2011). Süre sonunda oda sıcaklığına soğutulan çözelti 3 defa distile su ile yıkanıp 1 gün boyunca 60 °C’de kurutulmuş ve toz formunda manyetik biyosorbent elde edebilmek için öğütülmüştür. Manyetik özellik kazandırılmış bu biyosorbent, sulu çözeltide mıknatıs yardımı ile separasyonun mümkün kılınması ile magnetit kaplı olduğu doğrulanmıştır. Bundan sonraki optimizasyon çalışmalarında elde edilen bu biyosorbent kullanılmış ve + 4 °C’de muhafaza edilmiştir.

Manyetik nanopartiküllerin üretimi aşağıdaki reaksiyonlar (Denklem 1 ve 2) ile özetlenmiştir.



Titreşimli Örnek Magnetometresi analizi ile manyetik özellik kazandırılmış biyosorbentin manyetik karakteri manyetizasyon eğrisi ile deneysel olarak grafiğe aktarılmıştır. Analizler LakeShore VSM 7407 model cihaz ile  $\pm 20$  kOe manyetik alan aralığında 20 Oe/s hızıyla=ramp rate ölçülmüştür.

### **3.2.4. Merkezi Kompozit Tasarım Yöntemi ile Biyosorpsiyon Veriminin Optimizasyonu**

Seviyeleri sayısal olarak değiştirilebilen dört farklı değişkenin optimizasyonu için istatistiksel yöntem uygulanmıştır. Cevap Yüzeyi Yöntemleri (Response Surface methodology=RSM) optimizasyon için kullanılmıştır. Bu yöntemleri kullanmak avantajlıdır, bunlardan biri de faktör etkilerinin matematiksel model ile ifade edilmesi iken bir diğeri denemesi yapılmayan kombinasyonlar için tahmin yapılabilmesidir. Bu yöntemle oluşturulmuş indirgenmemiş modele ait denklem Denklem 3.1’de verilmiştir.

Kullanılacak RSM yöntemi seçilirken, literatürde en yaygın kullanılan ve daha az veri ile sürecin iyi bir şekilde modellenmesine izin veren iki yöntem üzerinde durulmuştur.

Bu açıdan literatürde yaygın RSM yöntemlerinden olan Box-Behnken tasarımı, üç parametre ve üç seviye için deney sayısı azalmasına rağmen, deneylerin büyük bir çoğunluğu faktörlerin orta seviyelerinde gerçekleştirilmektedir. Bu durum, daha önce de belirtildiği gibi, elde edilecek modelin, özellikle parametrelerin en düşük ve en yüksek seviyelerinde, tahminleme başarısını düşürmektedir (Croarkin ve Tobias, 2015). Bu sebeple çalışmada Merkezi Kompozit Tasarım (CCD) uygulanmıştır. Bunun yanı sıra, CCD yöntemi ile parametrelerin 3 farklı seviyesi kullanılacağından, parametrelerin (varsa) karesel etkileri BBD'ye göre daha net olarak ortaya konulacaktır. Ayrıca  $\alpha$  değeri 2 seçilerek çalışılan düzey sayısı marjinal değerler ile 5'e çıkmaktadır. Seçilen RSM yöntemi ise parametrelerin en yüksek ve en düşük seviyelerde tahmin başarısını arttırmak amacıyla Merkezi Kompozit Tasarım olarak belirlenmiştir. İstatistiksel yöntem ile seviyeleri sayısal olarak değiştirilebilen üç farklı değişkenin optimizasyonu yapılmıştır. Deney sayısının az olmasının yanı sıra; hem faktör etkilerinin matematiksel bir model ile tanımlanabilmesi hem de tasarımda denemesi yapılmamış kombinasyonlara ait tahmin yapılabilmesi sebebiyle optimizasyonda CCD uygulanmıştır (Şener vd., 2018).

Tasarımda kullanılacak bağımsız parametreler ve onların seviyeleri Çizelge 3.3'te verilmiştir. Ortogonal quadratik dizayna göre aksenel noktaların hesaplanmasında kullanılan  $\alpha$  değeri 2 alınmıştır. Parametre seviyelerinden en düşük ( $-\alpha$ ), düşük (-1), orta (0), yüksek (+1) ve en yüksek ( $+2\alpha$ ) noktaları olarak adlandırılmıştır (Güngör vd., 2019).

Verilen koşullara göre:

Faktöriyel noktalarda deney sayısı :  $2^4 = 16$

Eksenel noktalarda deney sayısı :  $4 \times 2 = 8$

Orta nokta tekrar deney sayısı : 6

Olmak üzere toplam 30 deney planlanmıştır.

$$y = x_0 + x_1A + x_2B + x_3C + x_4A^2 + x_5B^2 + x_6C^2 + x_7AB + x_8AC + x_9BC + x_{10}ABC \quad (3.1)$$

Çizelge 3.3. CCD Parametre ve Seviyeleri

Parametre Kodu	Parametre	Birimi	Seviye				
			En düşük (-2)	Düşük (-1)	Orta (0)	Yüksek (+1)	En yüksek (+1)
A	Başlangıç boyarmadde konsantrasyonu	ppm	40	140	240	340	440
B	Biyosorbent miktarı	g/L	0,1	0,6	1,1	1,6	2,1
C	Reaksiyon süresi	dk	10	35	60	85	110
D	Sıcaklık	°C	20	25	30	35	40

Belirlenen parametre ve seviyelerin CCD yöntemine göre kombinasyonları tasarım matrisi olarak Çizelge 3.4'te verilmiştir. Seçilen yöntem toplam 30 deneyde gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 3. 4. Parametre ve seviyelerin CCD yöntemine göre kombinasyonlarının tasarım matrisi

Standart Düzen	Parametreler			
	A:Başlangıç boyarmadde konsantrasyonu (ppm)	B:Biyosorbent miktarı (g/L)	C:Reaksiyon süresi (dk)	D:Sıcaklık (°C)
1	140	0,6	35	25
2	340	0,6	35	25
3	140	1,6	35	25
4	340	1,6	35	25
5	140	0,6	85	25
6	340	0,6	85	25
7	140	1,6	85	25
8	340	1,6	85	25
9	140	0,6	35	35
10	340	0,6	35	35
11	140	1,6	35	35
12	340	1,6	35	35

Çizelge 3. 4 (devam). Parametre ve seviyelerin CCD yöntemine göre kombinasyonlarının tasarım matrisi

Standart Düzen	Parametreler			
	A:Başlangıç boyarmadde konsantrasyonu (ppm)	B:Biyo sorbent miktarı (g/L)	C:Reaksiyon süresi (dk)	D:Sıcaklık (°C)
13	140	0,6	85	35
14	340	0,6	85	35
15	140	1,6	85	35
16	340	1,6	85	35
17	40	1,1	60	30
18	440	1,1	60	30
19	240	0,1	60	30
20	240	2,1	60	30
21	240	1,1	10	30
22	240	1,1	110	30
23	240	1,1	60	20
24	240	1,1	60	40
25	240	1,1	60	30
26	240	1,1	60	30
27	240	1,1	60	30
28	240	1,1	60	30
29	240	1,1	60	30
30	240	1,1	60	30

Her deney sonrasında biyosorpsiyon verimi (%) olarak hesaplanıp yanıt değişkeni olarak kabul edilmiştir. 4 parametrenin biyosorpsiyon kapasitesi olarak belirtilen yanıt değişkeni üzerindeki etkisi, varyans analizi (ANOVA) ile istatistiksel olarak analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, yanıt değişkeni üzerinde, %95 güven aralığı için her bir terimin p değerine bakılarak, etkisi istatistiksel olarak anlamlı parametreler belirlenmiş, istatistiksel olarak anlamlı olmayan parametreler elenmiş ve “İndirgenmiş ANOVA tablosu” oluşturulmuştur. İndirgenmiş ANOVA tablosu oluşturulurken, etkileri anlamlı olan etkileşim terimlerinde yer alan ve fakat ana etkileri anlamlı olmayan terimler,



hiyerarşiyi korumak üzerine modelde tutulmuştur. Bu tablolardan yararlanılarak, her yanıt değişkeni için, parametrelerin matematiksel modelleri oluşturulmuştur. Daha sonrasında, tüm veriler grafiksel olarak da incelenmiş ve analiz edilmiştir. Oluşturulan grafiklerde, bir parametrenin etkisi incelenirken diğer parametreler orta noktalarda sabit tutulmuştur (Şener vd., 2018).

Son aşamada, elde edilen matematiksel modellerden yararlanarak, kullanılan paket programın “optimizasyon” modelinde her yanıt değişkeni için optimum koşulların ve bu koşullarda her bir yanıt değişkeninin alacağı değerlerin tahminlenmesi ve bu koşulların deneysel doğrulanması da yapılmıştır (Şener vd., 2018).

### **3.2.5. Biyosorpsiyon İzoterm Modellerinin Uygulanması**

Bu tez çalışmasında; Merkezi Kompozit Tasarım yöntemi kullanarak #4 fungal manyetik biyosorbenti ile RT13 boyarmaddesi adsorpsiyona tabi tutulmuş, deney setlerinin uygulamaları sonunda absorbans değerleri okunmuş, % boya giderimi ve  $q$  değerleri hesaplanmıştır. Boyanın adsorpsiyon çalışma koşullarına ve sonuçta elde edilen deneysel bulgulara bağlı olarak bulunan izoterm sonuçları değerlendirilmiştir. Langmuir izotermi için maksimum biyosorpsiyon kapasitesi ( $q_{max}$ ),  $b$  sabiti, Freundlich izotermi için  $K_f$  ve  $n$  katsayıları ve her iki izoterm için de  $R^2$  değerleri hesaplanmıştır (Katar vd., 2017).

### **3.2.6. Termodinamik Analizi**

Bu çalışmada; daha önce belirlenen optimizasyon koşullarında deney örnekleri hazırlanmıştır. Hazırlanan numuneler çalkalamalı inkübatöre yerleştirilerek 25 °C, 30 °C ve 35°C pH 2 ve 150 devir/dk karıştırma hızında 60 dk çalkalanmıştır. Bu süre sonunda absorbans değerleri okunmuş,  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  (J/ molK) değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen deneysel bulgulara bağlı olarak bulunan termodinamik sonuçları karşılaştırılmıştır.  $1/T$ 'ye karşı  $\ln b$  grafiğinden faydalanarak elde edilen termodinamik parametreler hesaplanmıştır (Aytar vd., 2015).

### 3.2.7. Biyosorpsiyonun Kinetik Modelleri ile Değerlendirilmesi

RT13 boyarmaddesinin biyosorpsiyonu için kesikli sistemde farklı sıcaklıklarda (25-30-35 °C) gerçekleştirilen kinetik çalışmalar Lagergren'in yalancı birinci derece kinetik modeli ve yalancı ikinci derece kinetik modeli ile değerlendirilmiştir (Katar vd., 2017).

### 3.2.8. Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi (FT-IR) Analizleri

Bu çalışmada, biyosorpsiyon işlemi sonrasında adsorbent olarak kullanılan #4 fungal biyosorbenti yüzeyinde bulunan RT13 boyarmaddesi ile etkileşime girebilecek olası grupların belirlenmesi için fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) analizleri yapılmıştır. FT-IR analizleri için kuru biyokütle ve ön işlem uygulanan kuru biyoküteller ile hazırlanan KBr diskleri kullanılmıştır. Herhangi bir işleme tabi tutulmamış ham biyosorbent ile boya yüklü biyosorbent örnekleri potasyum bromür (KBr) ile %1 oranında karıştırılarak (1 mg kuru biyosorbent örneği ve 100 mg KBr) preslenerek disk haline getirilmiştir. Diskin FT-IR spektrumu 400-4000 cm<sup>-1</sup> bölgesinde alınmıştır. FT-IR spektroskopisi Bruker Tensor 27 kullanılarak yapılmıştır (Aytar vd., 2016).

### 3.2.9. Taramalı Elektron Mikroskopisi İncelemeleri ve Enerji Yayılımlı X Işını Analizi (SEM-EDX)

Biyosorbentin yüzeysel davranışlarının incelenmesi amacı ile elementel analiz cihazı ile kombine edilmiş SEM cihazı (JEOL 560 LV SEM ) kullanılarak ham ve boyarmadde ile muamele edilmiş biyosorbent sistem yüzeylerinin fiziksel nitelikleri hakkında bilgiler edinilmiştir.

Hem manyetik özellik kazandırılmamış ham biyosorbent hem de manyetik özellik kazandırılmış fungal biyosorbente ait Enerji yayılımlı X ışını (EDX) analizleriyle biyosorbent üzerinde gerçekleştirilen manyetik modifikasyon değerlendirilmiştir (Katar vd., 2017).

### 3.2.10. İzoelektrik Noktanın (Zeta Potansiyelinin) Bulunması

Zeta potansiyeli elektrostatik dağılma kontrolünün anahtarıdır. Belli bir yükteki tane, süspansiyon içerisindeki karşı yükteki iyonları çeker ve yüklü tanenin yüzeyinde güçlü bir bağ yüzeyi oluşur sonrasında da yüklü tanenin yüzeyinden dışa doğru yayılmış bir yüzey oluşur. Yayılmış bu yüzey içerisinde "kayma yüzeyi" denilen bir sınır vardır. Yüklü tane ve onun etrafında bulunan iyonların kayma yüzey sınırına kadar olan kısım tek bir parça olarak hareket eder. Bu kayma yüzeyindeki potansiyele zeta potansiyeli denir ve hem tanenin yüzey yapısından hem de içinde bulunduğu sıvının içeriğinden etkilenir. Tanelerin polar sıvılar içerisindeki davranışlarını yüzeylerindeki elektrik yükünden ziyade zeta potansiyel değerleri belirler.

Manyetik hale getirilmiş biyosorbentın pHPZC noktasının belirlenmesi amacıyla erlenelere 100 mL hacminde distile su konulmuş ve pH değerleri 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0, 9.0, 10.0, 11.0 ve 12.0 olacak şekilde HCl ve NaOH ile ayarlanmıştır. Her erlene kolloidal sistem oluşturacak şekilde 1 g/L derişiminde manyetik biyosorbent konulmuş ve kolloidal sistemin kararlı hale gelmesi için karıştırılıp 5 dakika beklenmiştir. Sonrasında farklı pH'lardaki bu kolloidal sistemlerin zeta potansiyelleri ölçülerek yüzey yükleri belirlenmiştir (Katar vd., 2017).

### 3.2.11. X Işını Difraktometresi (XRD) Analizi

X-Işını Kırınım yöntemi (XRD), her bir kristal fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak X-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır. Her bir kristal faz için bu kırınım profilleri, parmak izi gibi o kristali tanımlar. X-Işını Kırınım analiz metodu, analiz sırasında numuneyi tahrip etmez ve çok az miktardaki numunelerin dahi analizlerinin yapılmasını sağlar.

Panalytical EMPYREAN marka XRD cihazında hem ham hem de manyetik özellik kazandırılmış biyosorbentın X ışını kırınım analizi yapılmış ve yapısal değişiklikler ortaya konmuştur.

### 3.2.12. Yüzey Alanı Analizi

BET (Brunauer–Emmett–Teller) cihazı, katı veya toz numunelerde fiziksel adsorpsiyon yöntemiyle yüzey alanı ölçümleri, mikro, mezo ve makro gözenek boyutunu ve gözenek boyut dağılımını düşük basınçlarda ve yüksek çözünürlükte tespit edebilmektedir. Deney öncesinde numuneler saflaştırma ve sudan arıtma işlemi için vakumlu ısıtma yapan (300 °C'ye kadar) degas ünitesine yerleştirilmektedir, ardından örnekler sıvı azot sıcaklığında adsorbat olarak kullanılan azot gazıyla analize tabi tutulmaktadır. Bu deneyler sonucunda maddenin hangi basınçta ne kadar azot tuttuğunu gösteren “adsorpsiyon izotermi” elde edilmektedir. Adsorpsiyon izotermi ortaya çıktıktan sonra katıların BET yüzey alanı (tek veya çok noktalı), mikro gözenek boyut dağılımı (0.5 nm–2 nm), mezo gözenek boyut dağılımı (2 nm–50 nm), toplam gözenek hacmi, ortalama gözenek boyutu gibi parametreleri hesaplanabilmektedir.

Yüzey alanı, bir adsorbanın kalitesini ve etkinliğini sınırlayan en önemli fiziksel özellikler arasında yer almaktadır. Yüzey alanı ve partikül gözenekliliğinin çeşitliliği, adsorbanın performansını ciddi şekilde etkiler. Parçacıkların yüzey alanı sonuçta adsorpsiyon kapasitesini belirler. Adsorban malzemelerin yüksek adsorpsiyon kapasitelerinin temel nedeni yüksek yüzey alanlarıdır. Bir adsorban madde daha yüksek bir yüzey alanına sahipse, daha düşük yüzey alanlı adsorbanlara kıyasla daha yüksek bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olacağı anlamına gelir (Muller, 2010).

Hem ham biyosorbentin hem de manyetik özellik kazandırılmış biyosorbentin yüzey alanı analizleri Quantachrome marka NOVA TOUCH LX4 model cihazında gerçekleştirilmiştir.

### 3.2.13. Raman Analizi

Raman spektroskopisi, 1928 yılında ismini yöntemi keşfeden C.V. Raman'dan almıştır. Çalışma prensibi ise, malzeme üzerine gönderilen ışığın saçılımının ve oluşturduğu titreşim frekansının ölçülmesine dayanmaktadır. Malzemelerin hem nitel hem de nicel özellikleri hakkında bilgi edinmek için kullanılabilir. Nitel analizlerde Raman saçılması yapan ışığın frekansı ölçülürken, nitel analizler amaçlandığında Raman

sinyalinin şiddetinin de ölçülmesi gerekmektedir. Bu analiz genel olarak malzemenin yapısı hakkında bilgi edinmek için yapılmaktadır.

Çalışmamızda, hem biyosorpsiyon öncesi hem de sonrası manyetik fungal biyosorbent yapıları hakkında bilgi edinmek, adsorbsiyon sonrası yapıda bir değişim olup olmadığını belirlemek amacıyla Raman Spektroskopisi analizi yapılmıştır. Ayrıca manyetik hale gelmesinde etkili olan  $\text{FeCl}_3$  ve  $\text{FeSO}_4$  bileşiklerinin biyosorbente tutunup tutunmadığı ve yeni manyetik biyosorbentin yapısı hakkında bilgi edinilmek istenmiştir. Bu amaçla Raman Analizi Renishaw INVIA marka Raman Spektroskopisi kullanılarak;  $100\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$  spektrum aralığında,  $532\text{ nm}$  dalga boyunda lazer kullanılıp,  $4\text{ cm}^{-1}$ 'de aralıklarında spektrum taraması yapılarak gerçekleştirilmiştir.

### **3.2.14. Çalışmalarda Kullanılan Fungusun Moleküler İdentifikasyonu**

#### **3.2.14.1. Genomik DNA'nın İzolasyonu**

Genomik DNA izolasyonu için malt ekstrakt sıvı besiyerinde 7 gün boyunca miselyum oluşumu beklenmiştir.  $500\text{ }\mu\text{l}$  CTAB buffer ve silika jel karışımı ile steril metal boncuklar  $1,5\text{ ml}$ 'lik ependorfa aktarılmıştır. Yaklaşık  $\pm 1\text{ cm}^2$  kadar miselyum bu ependorfa transfer edilip,  $0,5 - 1\text{ dk}$  süre ile parçalayıcıda miselyumun parçalanması sağlandıktan sonra  $65\text{ }^\circ\text{C}$  sıcak su banyosunda 1 saat ya da daha uzun süre bekletilmiştir. Bu süre sonunda  $500\text{ }\mu\text{l}$  kloroform eklenip narince bir şekilde  $1\text{-}2\text{ sn}$  karıştırılıp  $14000\text{ rpm}$  de  $5\text{ dk}$  santrifüj edilmiştir. Santrifüj sonunda üst kısımda toplanan su fazı dikkatlice kloroform ve hücre artığını almadan temiz bir ependorfa aktarılmıştır. Bu işlem tekrarlanarak  $500\text{ }\mu\text{l}$  kloroform ilave edilip  $14000\text{ rpm}$ 'de  $5\text{ dk}$  santrifüjlendikten sonra üst faz tekrar temiz ependorfa alınarak üzerine hacminin iki katı kadar ( $\pm 800\text{ }\mu\text{l}$ ) %96 lık etanol ilave edilmiştir. El ile yavaşça karıştırılıp DNA'nın presipite olması için  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  de bir gece bırakılmıştır. Daha sonra  $14000\text{ rpm}$  de  $5\text{ dk}$  santrifüj edilmiştir. Süpernatant kısmı dikkatlice atılıp pellet  $500\text{ }\mu\text{l}$  %70'lik etanol ile yıkanmıştır.  $14000\text{ rpm}$  de  $5\text{ dk}$  santrifüj edildikten sonra etanol dikkatlice uzaklaştırılmıştır (Gürsu vd., 2017).

DNA varlığını kontrol etmek için  $2\text{ }\mu\text{L}$  örnek %0,8'lik agaroz jele yüklenmiş ve 1X TAE tamponda yürütülmüştür. İncelenecek nükleik asitin tipine göre jellerde  $1\text{ kb}$  Plus

DNA Ladder (Invitrogen) marker olarak kullanılmıştır. Çukurlara 5 µL örnek ve 1 µL jel yükleme boyası olacak şekilde yükleme yapılmıştır. Tüm jellerde DNA'nın gözlenebilmesi amacıyla jeller, 0,5 µg/µL konsantrasyonlu etidyum bromid solusyonları içinde 15 dakika bekletildikten sonra 10 dakika kadar da distile su içerisinde tutulmuşlar ve 312 nm dalga boyunda UV veren transilluminatörler yardımıyla gözlenmişlerdir. Biorad Jel Dökümantasyon sistemi ile jel fotoğrafları elde edilmiştir. DNA ileriki çalışmalarda kullanılmak üzere -20°C'de saklanmıştır (Gürsu vd., 2017).

### **3.2.14.2. PCR Amplifikasyonu ve Dizi Analizi**

İzole edilmiş fungus DNA'larından, ITS1-5,8SrDNA-ITS2 bölgeleri ITS1 ve ITS4 (White vd., 1990) evrensel primer çifti kullanılarak amplifiye edilmiştir. PCR reaksiyonunda kullanılan primerler primerler (ITS1-5'-TCC GTA GGT GAA CCT TGC GG- 3') ve (ITS4-5'-TCC TCC GCT TAT TGA TAT GC-3') olmuştur, Son hacim 25 µl olacak şekilde, 1X PCR tamponu, 1,5 mM MgCl<sub>2</sub>, 0,4 mM dNTP, 1,25 ünite Taq DNA polimeraz, 0,8 mM her bir primer ve 1 µl DNA ekstraktı kalıp olarak kullanılmak üzere reaksiyon kurulmuştur. PCR işleminde thermal cyler kullanılmıştır.

Reaksiyon döngü şartları aşağıdaki gibidir:

Ön ısıtma	94°C	3 dakika
35 döngü	94°C	35 saniye
	56°C	35 saniye
	68°C	60 saniye
Son uzama	68°C	7 dakika
	4°C	Süresiz

PCR ürünleri elektroforezde %1 agaroz gel kullanılarak 90V'da 40 dk süre yürütülerek kontrol edilmiştir. DNA saflaştırılması ve otomatik DNA dizi analizi hizmet alımı yoluyla yaptırılmıştır. Dizi analizinde kullanılan olan primerler (ITS1-5'-TCC GTA GGT GAA CCT. TGC GG- 3') ve (ITS4-5'-TCC TCC GCT TAT TGA TAT GC-3') şeklindedir. ITS bölgelerine ait dizi analiz sonuçları bir bilgisayar programı (Seqman

program; Dnastar Inc., Madison, USA) yardımıyla düzenlenmiş ve gen bankasında (National Centre for Biotechnology Information, Bethesda, Md.; BLAST - search, [www.ncbi.nlm.nih.gov/BLAST/](http://www.ncbi.nlm.nih.gov/BLAST/)) gerçekleştirilen karşılaştırma çalışmasıyla türler tespit edilmiştir.

### 3.2.15. Tufalın Karakterizasyonu

Tufalın karakterizasyonu için minör element analizi (X-ışını floresans spektrometresi, XRF) ve organik elementel (C/H/N/S) analiz yapılmıştır.

Genel olarak XRF analizi, foton-madde etkileşmesi sonucu meydana gelen karakteristik X-ışınları ve saçılma fotonlarının nicel ve nitel değerlendirilmesinde kullanılır. Bu tez çalışmasında tufalın karakterizasyonunda kullanılan XRF analizi, Panalytical ZETIUM marka XRF cihazı ile yapılmıştır. Söz konusu XRF sistemi; analiz edilen örnekten elde edilen X-ışınlarının enerjisini hesaplayarak elementleri tayin ederken gelen ışınları da sayarak element miktarlarının belirlenmesini sağlar. Bu sistem, katı (mineral, metal, kayaç, toprak), sıvı (su, yağ, petrol ürünleri) ve preslenmiş toz gibi farklı formlardaki numunelerde ağır metal konsantrasyonlarını (Na-U element aralığında) yüzdelik (%) ve milyonda birlik (ppm) cinsinden yarı kantitatif olarak analiz edilmesine olanak sağlar. Uygun standart malzemeler kullanılarak tam niceliksel analiz ppm mertebesinde yüzdelik seviyesine kadar gerçekleştirilebilmektedir.

Tufalın karakterizasyonunda kullanılan bir diğer analiz de organik elementel analizdir. Elementel analizör doğanın temel elementleri olan karbon, hidrojen, azot, kükürt ve oksijen içeren organik numunelerde kantitatif tayin için kullanılan bir cihazdır. Cihazın temel çalışma prensibi numunenin yüksek sıcaklıkta ( $\geq 1100$  °C) yakılarak gaz haline getirilmesine dayanır. Gaz haldeki numune taşıyıcı olarak kullanılan inert bir gaz (He) ile kromatografi kolonuna gönderilir. Burada gaz haldeki numune oksijen (O<sub>2</sub>) gazı ile yakılıp, kantitatif yanma işlemini tam olarak gerçekleştirmek için uygun katalizörlerin bulunduğu yükseltgenme ve ardından indirgenme bölgesinden geçirilir. İşlem sonrasında C, H, N, S elementleri CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub> ve SO<sub>2</sub> gazlarına dönüştürülerek termal iletkenlik detektörüne gönderilerek her bir gazın miktarıyla orantılı elektrik sinyali kaydedilir. Bu elektrik sinyali daha sonra spektrumda elde edilen eğri alanlarıyla orantılı olarak örneğin

elementel bileşim yüzdesini verir. Oksijen elementinin tayininde ise numune hidrojen-helyum ( $H_2$ -He) gaz karışımı ile piroliz edilir. Yakma sonucu oluşan oksijen içerikli tüm ürünler katalizör sistemi ile karbon monoksit'e dönüştürülür ve benzer şekilde elementel tayin yapılır. Bu tez çalışmasında tufalın karakterizasyonu için yapılan organik elementel analiz, Perkin Elmer 2400 Series II cihazı ile yapılmıştır.



## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1. Renk Giderimi ve Tarama Çalışmaları

Renk giderimi çalışmalarında Sarar Tekstil Fabrikasından (Eskişehir) alınan Reaktif Turuncu 12 (RT12), Reaktif Turuncu 13 (RT13), Reaktif Mavi 49 (RM49) ve Reaktif Siyah 8 (RS8) boyar maddeleri kullanılmıştır. Çizelge 4.1’de boyar maddeler ve bu boyar maddelerle yapılan tarama çalışmasında okunan absorbans değerleri verilmiştir. Tarama çalışmasında tüm boyar maddelerin başlangıç konsantrasyonları 50 ppm tutulmuştur. Tüm deneyler hem asidik pH’da hem de herhangi pH değişikliği yapılmaksızın hazırlanan boya çözeltilerinin kendi pH’larında yapılmıştır.

Çizelge 4.1. Boyarmaddelerin fungal suşlar ile % biyosorpsiyon verimleri (Çalışma koşulları: 50 ppm başlangıç boyarmadde konsantrasyonu, 150 dev/dk, 30 °C, 60 dk, 1g/L biyosorbent miktarı)

Boyarmadde	Biyosorpsiyon verimi (%)			
	#5 fungal izolat		#4 fungal izolat	
	pH 2	pH kendi (pH 7)	pH 2	pH kendi (pH 7)
RT12	31,17	0	89,49	0
RT13	33,07	0	86,57	0
RM49	48,10	9,11	78,23	0
RS8	32,65	8,12	78,50	0

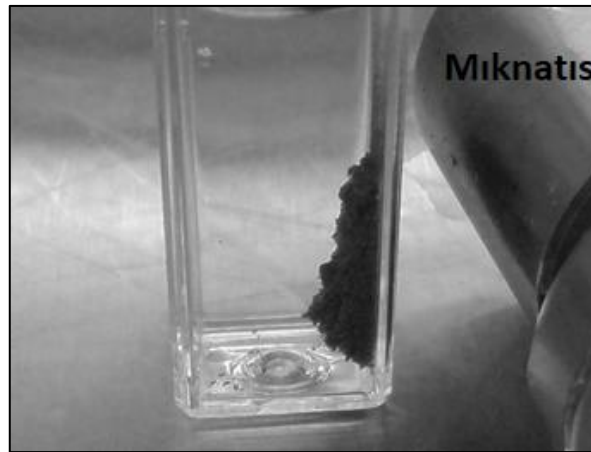
Çizelge 4.1’den de anlaşılacağı üzere her iki biyosorbent için 50 ppm başlangıç boyarmadde konsantrasyonu ile gerçekleştirilen deneyler sonucunda #4 fungal biyosorbentinin, #5 biyosorbente göre daha yüksek verimde biyosorpsiyon yapabildiği görülmüştür. Bu nedenle bundan sonraki deneylere #4 fungal biyosorbent ile devam edilmiştir. Deneysel tasarım kullanılarak yapılacak optimizasyon çalışmalarında başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun düzey seçimlerinde etkili olabileceği düşünüldüğünden diğerlerine göre nispeten daha yüksek adsorbe olabilen RT12 ve RT13 boyarmaddeleri için

200 ve 500 ppm konsantrasyonlarda da #4 fungal biyosorbenti ile pH 2’de biyosorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Buna istinaden elde edilen sonuçlar Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Farklı başlangıç boyarmadde konsantrasyonlarında #4 fungal biyosorbentinin % verimi (Çalışma koşulları: pH 2, 150 dev/dk, 30 °C, 60 dk, 1g/L biyosorbent miktarı)

Boyarmadde	Biyosorpsiyon verimi (%)	
	200 ppm	500 ppm
RT12	64,44	34,81
RT13	72,20	44,59

Tarama ve ön çalışmalar #4 fungal biyosorbentin özellikle RT12 ve RT13 boyarmaddelerinin adsorpsiyonunda daha etkin olduğunu göstermiştir. Bu sonuçlar ışığında #4 fungal biyosorbent, “Materyal ve Yöntem”in 3.2.3 kısmında anlatıldığı üzere manyetik modifikasyon ile manyetik hale getirilmiştir (Şekil 4.1).

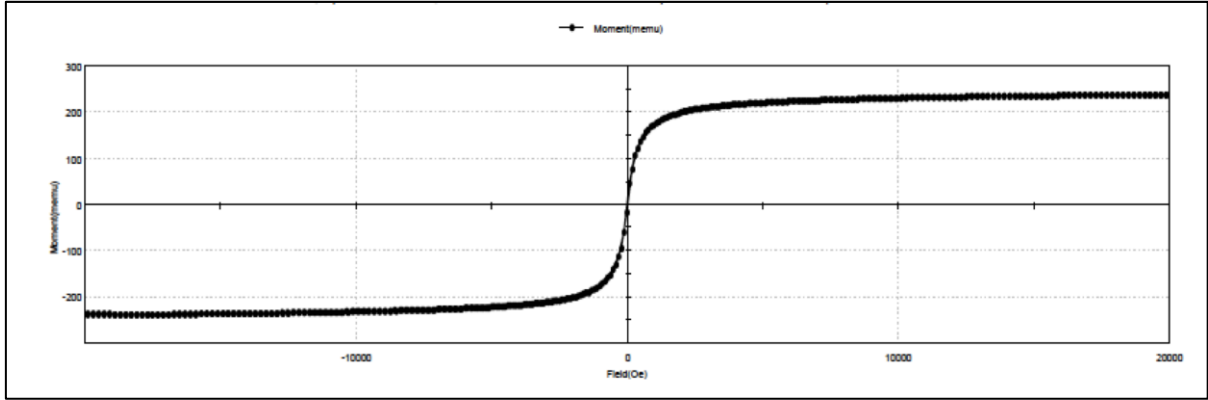


Şekil 4.1. Manyetik özellik kazanmış kuru fungal biyokütlesine ait fotoğraf

#### 4.2. Titreşimli Örnek Manyetometresi Analizi

Manyetik özellik kazandırılan fungal bir biyokütlenin manyetizma eğrisi Şekil 4.2’de görülmektedir. Eğrilerdeki emu birimli momentler manyetik momentleri temsil etmektedir. Eğriler incelendiğinde manyetik özellik kazandırılan fungal bir biyokütlenin

manyetizma eğrisi görülmektedir. Manyetik biyosorbent, 18,28 kOe değerinde doyuma ulaşmış olup, manyetik saturasyon değer (Ms) değeri 4,93 emu/g'dır. ( $M_s=0,23668$  emu,  $g=0,0480$  gram)



Şekil 4.2. Manyetik fungal biyosorbentin manyetizasyon eğrisi

Manyetik saturasyon değeri ( $M_s$ ), uygulanan manyetik alana göre (Oersted) manyetizasyonun en yüksek olduğu değerdir. Yapılan ölçümde en yüksek değer, yaklaşık 18.000 Oe civarında çıkmış olup elde edilen manyetik dipol momentleri 18.000 Oe alan değerinde tamamen bir tarafa doğru yönelmiştir. Manyetik saturasyon değerinden başka diğer önemli parametreler; koersivite (gidergenlik) ( $H_{ci}$ ) ve retentivite (mıknatıslayıcı etki sonrası maddede kalan manyetik güç, tutabilirlik) ( $M_r$ ) değerleridir. Bu değerler de sırası ile 8,3338 Oe ve  $4,3100E-3$  emu olarak bulunmuştur. Özetle, eğrilerdeki emu birimli momentler manyetik momentleri temsil eden emu birimli momentler de dikkate alındığında manyetik özelliğe sahip olmayan fungal biyosorbente yapılan işlem ile manyetik özelliğin kazandırıldığı Şekil 4.2'deki eğriden de anlaşılmaktadır.

### 4.3. Manyetik Biyokütle ile Boya Biyosorpsiyon Tarama Çalışmaları

Manyetik hale getirilen biyosorbentin RT12 ve RT13 boyarmaddeleri için 50, 200 ve 500 ppm başlangıç boyarmadde konsantrasyonlarında hem pH 2'de hem de boyarmadde çözeltilerinin kendi pH'larında biyosorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Buna göre elde edilen sonuçlar Çizelge 4.3'te verilmiştir.

Çizelge 4.3. Boyarmaddelerin manyetik özellik kazandırılmış #4 fungal biyosorbenti ile elde edilen % biyosorpsiyon verimleri (Çalışma koşulları: 150 dev/dk, 30 °C, 60 dk, 1g/L biyosorbent miktarı)

Boyar madde	Biyosorpsiyon verimi (%)					
	50 ppm		200 ppm		500 ppm	
	pH 2	pH kendi (pH 7)	pH 2	pH kendi (pH 7)	pH 2	pH kendi (pH 7)
RT12	90,63	12,98	62,83	0,84	24,49	0
RT13	93,86	3,22	67,73	0,18	21,09	0

Manyetik biyosorbent ile gerçekleştirilen deneylerde RT13 boyarmaddesinin biyosorpsiyon veriminin daha yüksek olduğu görülmektedir. Bundan sonra gerçekleştirilen optimizasyon çalışmalarında manyetik #4 fungal biyosorbenti ve RT13 boyarmaddesi ile deneylere devam edilmiştir.

#### 4.4. Merkezi Kompozit Tasarım Yöntemi ile Biyosorpsiyon Veriminin Optimizasyonu

##### 4.4.1. Tasarım Matrisine Göre Elde Edilen Biyosorpsiyon Verimi Sonuçları

Bu deneyler manyetik özellik kazandırılmış #4 fungal biyosorbenti ile RT13 boyarmaddesine uygulanmış, faktör olarak başlangıç boyarmadde konsantrasyonu, biyosorbent miktarı, reaksiyon süresi ve sıcaklık çalışılmıştır. Düzeylerin belirlenmesinde ya ön çalışmalardan ya da Biyoteknoloji Laboratuvarı'nda daha önce gerçekleştirilen çalışma sonuçlarından yararlanılmıştır. Tasarım matrisine göre gerçekleştirilen deneylerin sonuçları Çizelge 4.4'te verilmiştir.

Çizelge 4.4. Fungal biyosorbentin biyosorpsiyon kapasitesi için CCD Tasarım Matrisleri ve Sonuçları

Std.	Parametreler					Biyosorp. kapasitesi (g/mg)
	A:Başlangıç boyarmadde kons. (ppm)	B:Biyosorbent miktarı (g/L)	C:Reaksiyon süresi (dk)	D:Sıcaklık (°C)	Yanıt (Biyosorp. verimi-%)	
1	140	0,6	35	25	60,0979	146,011
2	340	0,6	35	25	28,6045	156,695
3	140	1,6	35	25	90,4820	78,7962
4	340	1,6	35	25	69,0408	141,827
5	140	0,6	85	25	85,3097	207,265
6	340	0,6	85	25	39,0061	213,675
7	140	1,6	85	25	99,7209	86,8419
8	340	1,6	85	25	87,3737	179,487
9	140	0,6	35	35	70,1566	170,450
10	340	0,6	35	35	29,6256	162,289
11	140	1,6	35	35	92,5982	80,6391
12	340	1,6	35	35	71,6412	147,169
13	140	0,6	85	35	86,9156	211,167
14	340	0,6	85	35	47,7270	261,448
15	140	1,6	85	35	99,9663	87,0556
16	340	1,6	85	35	94,2128	193,536
17	40	1,1	60	30	99,8900	38,8112
18	440	1,1	60	30	46,6744	191,142
19	240	0,1	60	30	17,4361	401,709
20	240	2,1	60	30	99,8691	110,224
21	240	1,1	10	30	41,0339	85,9432
22	240	1,1	110	30	89,0356	186,480
23	240	1,1	60	20	66,7767	139,860
24	240	1,1	60	40	83,8419	175,602
25	240	1,1	60	30	83,0999	174,048
26	240	1,1	60	30	84,5839	177,156
27	240	1,1	60	30	78,8336	165,113
28	240	1,1	60	30	78,0917	163,559
29	240	1,1	60	30	79,5756	166,667
30	240	1,1	60	30	81,9870	171,717

Deneylemler sonucunda hesaplanan biyosorpsiyon verimi (%) değerleri, Design Expert 10 paket programı kullanılarak değerlendirilmiştir. Aynı tasarım matrisinde yer alan deneylemler kapsamında her bir deney seti için biyosorpsiyon kapasitesi de hesaplanmış ancak yanıt olarak biyosorpsiyon verimi (%) dikkate alınmıştır.

Değerlendirmelerde ilk olarak varyans analizleri yapılmıştır. Tüm parametrelerin doğrusal ve karesel etkilerini inceleyen varyans analizi gerçekleştirilmiş ve model oluşturulmuştur. Elde edilen modele ek olarak incelenen parametrelerin etkilerinin gösterildiği grafikler de oluşturulmuştur. Tüm grafiklerde (aksi belirtilmediği sürece), etkisi incelenecek faktör/faktörler dışındaki parametreler orta seviyede tutulmuştur. Varyans analizinde güven aralığının %95 olarak seçilmesi sebebiyle, elde edilen ANOVA tablolarında p değeri 0,05'ten küçük olan terimler istatistiksel açıdan anlamlı kabul edilmiştir. Varyans analizinde etkisi istatistiksel olarak anlamsız parametreler de modelde tutularak  $R^2$  değeri yüksek, daha doğru bir model oluşturulmaya çalışılmıştır. #4 fungal biyosorbentinin biyosorpsiyon veriminin korelasyon değerleri Çizelge 4.5'de verilmiştir.

Çizelge 4.5. Fungal biyosorbentin biyosorpsiyon veriminin korelasyon değerleri

Std.hata	4,99	$R^2$	0,9658
Mean	72,77	Adj. $R^2$	0,9549
C.V.%	6,86	Pred. $R^2$	0,9102
Press	1441,22	Adeq.Precis	33,543

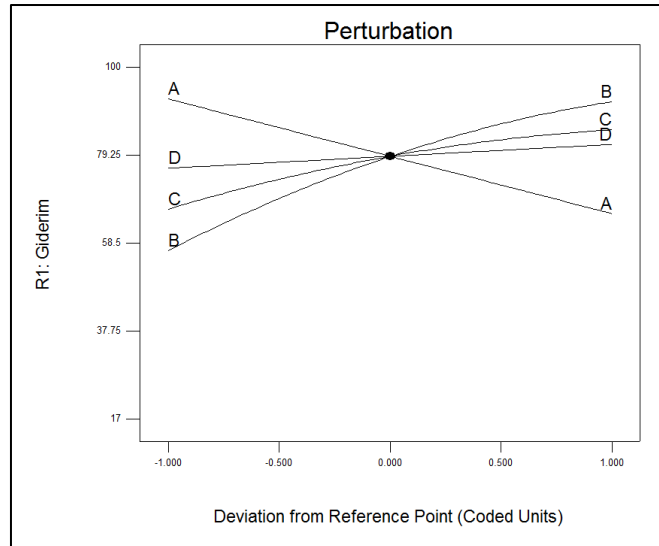
#### 4.4.2. Fungal Biyosorbentin Biyosorpsiyon Veriminin CCD Yöntemi İle Optimizasyonu

Çizelge 4.6'da verilen varyans analizi sonucunda #4 fungal biyosorbentinin Reaktif turuncu 13 boyarmaddesinin biyosorpsiyon verimi için oluşturulan varyans analizine göre quadratik model anlamlı bulunmuştur. Ayrıca varyans analizi tablosunun altında modelin deneyleri temsil etme oranını gösteren  $R^2$  ve p değeri 0,05'ten büyük olmasına rağmen modelde tutulan terimlerin modeli ne derece olumsuz etkilediğini gösteren Adj.  $R^2$  (düzeltilmiş  $R^2$ ) değerleri Çizelge 4.6'da verilmiştir. Adj.  $R^2$  değerinin  $R^2$  değerine yakınlığı, modelin gücünü ortaya koymaktadır.

Etkisi denenen faktörlerin tek başlarına biyosorpsiyon veriminde neden olduğu değişimleri gösteren grafik, parametre seviyeleri kodlanmış olarak Şekil 4.3'te verilmiştir.

Çizelge 4.6. Fungal biyosorbentin biyosorpsiyon veriminin varyans analiz tablosu (indirgenmiş model)

Kaynak	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi (df)	Kareler ortalaması	F değeri	p-değeri Prob>F	
Model	15501,73	7	2214,53	88,76	<0,0001	anlamli
A-Boya kons. (ppm)	4386,07	1	4386,07	175,80	<0,0001	
B-Biyomas miktarı (g/L)	7436,31	1	7436,31	298,06	<0,0001	
C-Reaksiyon süresi (dk)	2090,46	1	2090,46	83,79	<0,0001	
D- Reaksiyon sıcaklığı (°C)	188,93	1	188,93	7,57	0,0116	
AB	588,28	1	588,28	23,58	<0,0001	
B <sup>2</sup>	622,52	1	622,52	24,95	<0,0001	
C <sup>2</sup>	270,30	1	270,30	10,83	0,0033	
Rezidual	548,88	22	24,95			
Lack of fit	515,48	17	30,32	4,54	0,0512	anlamli değil
Hata	33,40	5	6,68			
Toplam	16050,61	29				

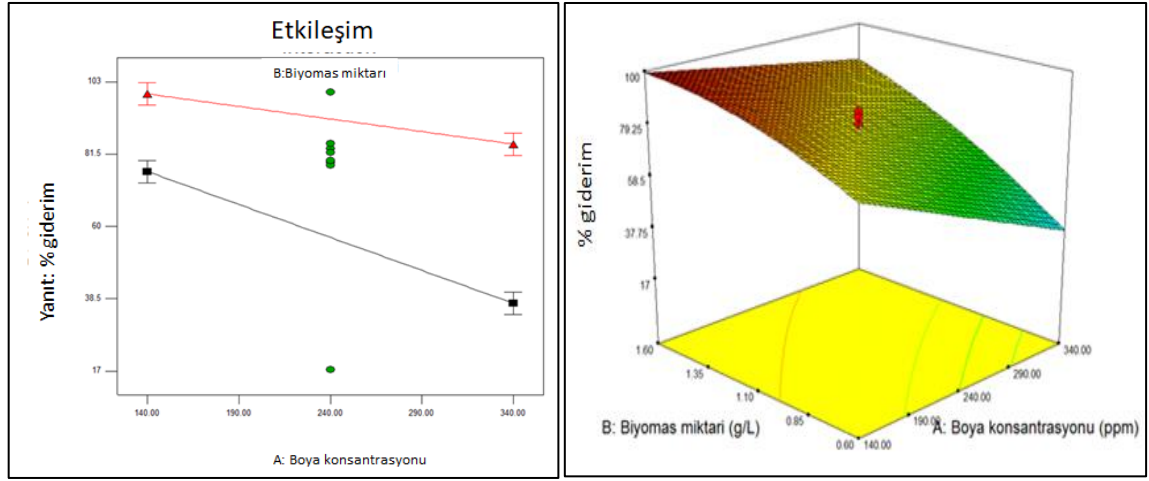


Şekil 4.3. Faktörlerin biyosorpsiyon verimi üzerine ana etki grafiği

Şekil 4.3'te görüldüğü gibi, A, B ve C parametrelerinin boya giderimi üzerinde D parametresine göre daha etkili olduğu görülmektedir. A faktörünün lineer etkisi vardır ( $p_A < 0,05$  ve  $p_A^2 > 0,05$ ). B ve C faktörünün ise hem lineer hem de parabolik etkisinin anlamlı olduğu görülmektedir. İkili etkileşimlerden boya konsantrasyonu (A)-biyomas

miktarı (B) etkileşiminin iki boyutlu grafiği Şekil 4.4a'da üç boyutlu grafiği Şekil 4.4 b'de verilmektedir. Grafiğe göre;

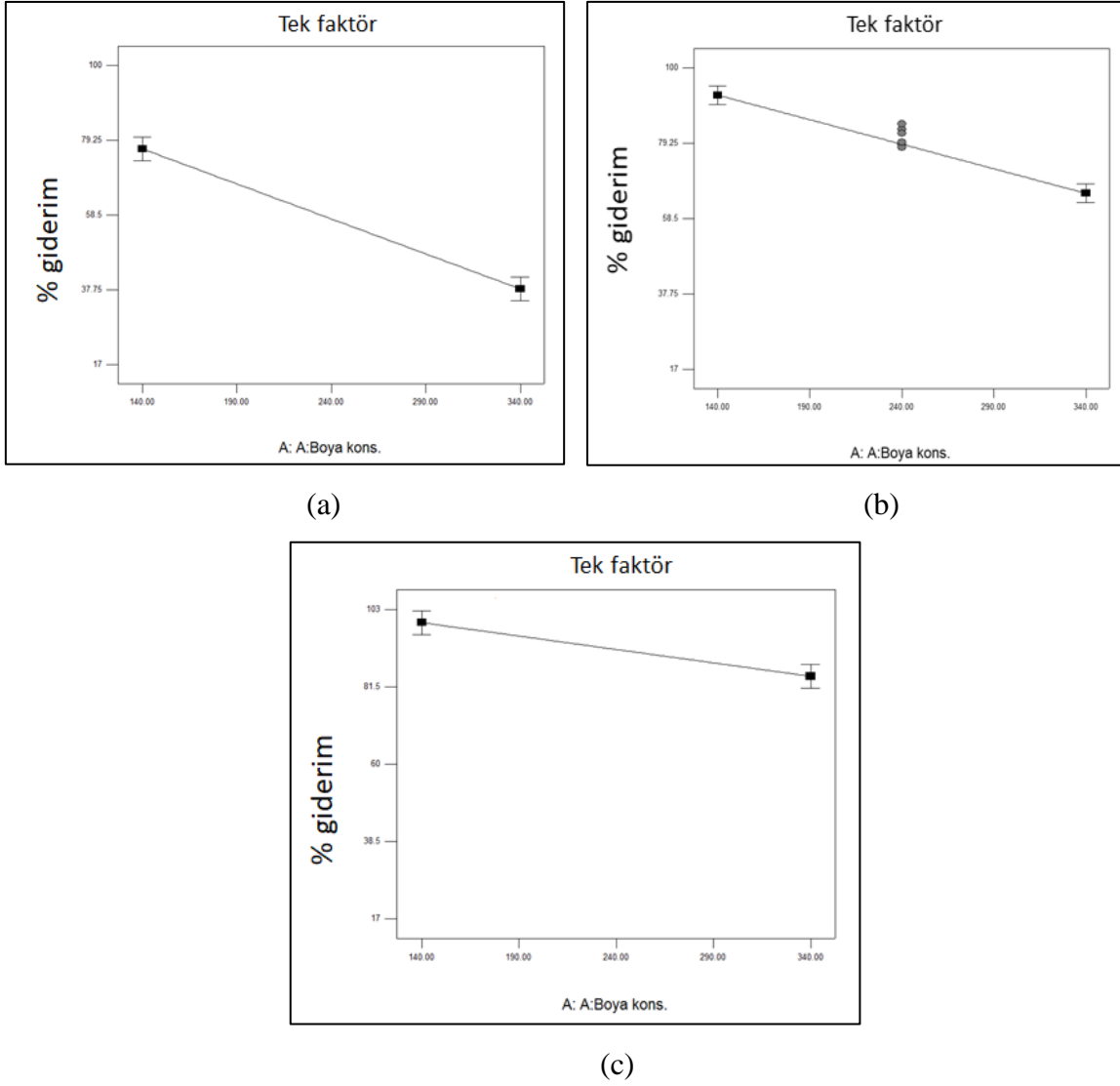
- Biyomas miktarına göre boya konsantrasyonunun etkisi: Düşük ve yüksek biyomas miktarlarında boya konsantrasyonunun artırmak % boya giderimi bir miktar azaldığı görülmektedir.
- Boya konsantrasyonuna göre biyomas miktarının etkisi: Düşük ve yüksek boya konsantrasyonunda biyomas miktarını arttırmak, % boya giderimini ciddi oranda arttırdığı görülmektedir.



Şekil 4.4. Boya konsantrasyonu (A) – biyomas miktarı (B) ikili etkileşiminin iki (a) ve üç boyutlu (b) grafiği

Bir diğer deyişle Şekil 4.5a-b-c'de görüldüğü gibi düşük biyomas miktarında (0,60 g/L) orta biyomas miktarında (1,1 g/L) ve yüksek biyomas miktarında (1,6 g/L) boya konsantrasyonunu artırmak % boya giderimini azaltmaktadır.





Şekil 4.5. Düşük (a) –orta (b)-yüksek (c) biyomas değerlerinde boya konsantrasyonu arttırıkça elde edilen % boya giderimleri

Elde edilen sonuçlara göre  $R^2$  ve adjustment  $R^2$  değerlerinin birbirine yakın olması güçlü bir model oluşturulacağını göstermekte ve analiz sonunda kodlu faktörler dikkate alındığında oluşan Denklem 4.1'de verilmektedir.

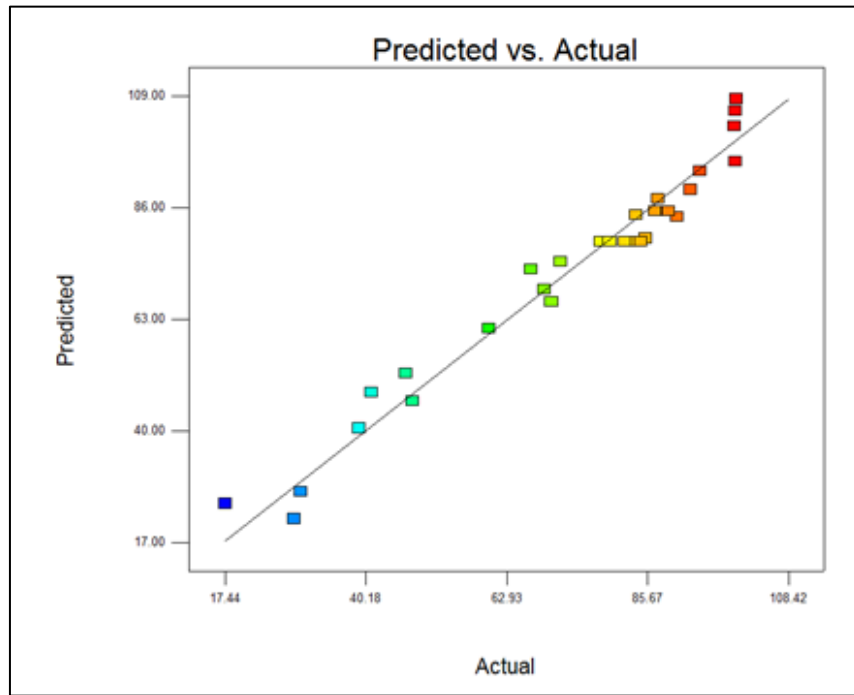
$$y = 78,98 - 13,52 * A + 17,60 * B + 9,33 * C + 2,81 * D + 6,06 * A * B - 4,68 * B^2 - 3,08 * C^2 \quad (4.1)$$

Gerçek değerler dikkate alındığında oluşan denklem Denklem 4.2'de verilmektedir.

$$y = 25,08564 - 0,26859 * \text{Boya konsantrasyonu} + 47,26752 * \text{Biyomas miktarı} + 0,96518 * \text{Reaksiyon süresi} + 0,56115 * \text{Sıcaklık} + 0,12127 * \text{Boya konsantrasyonu} * \text{Biyomas miktarı} - 18,71269 * \text{Biyomas miktarı}^2 - 4,93222E - 0,003 * C^2$$

(4.2)

Modelden elde edilen değerlerle gerçek değerlerin ilişkisini grafiksel olarak gösteren Şekil 4.6'da, modelin; yapılan deneyleri yaklaşık %90 oranında temsil ettiği görülmektedir.



Şekil 4.6. RT13 boyarmaddesinin mantetik fungal biyosorbent ile biyosorpsiyonu için Deneysel-Tahmini değerlerin karşılaştırması

Bu sonuçlar dikkate alındığında oluşturulan modelin başarısı ortaya çıkmaktadır. %95 güven aralığında, manyetik fungal biyosorbent (1,60 g/L) Reaktif Turuncu 13 boyarmaddesini (339,86 ppm) 34,95 °C'de 84,90 dakikada en iyi % boya giderim değeri olan %93,476 olarak tahminsel olarak elde edilmiştir. Bu koşullarda deney tekrarı yapılmış ve boya giderimi %95,765 olarak bulunmuştur. Bu değer %95 güven aralığında kalması ve özellikle tahmin edilen %93,476 değerine yakınlığı, deneylerin tekrarlanabilirliğini ve modelin tahmin gücünü göstermektedir; oluşturulan modelin başarısı ortaya çıkmaktadır (Çizelge 4.7).

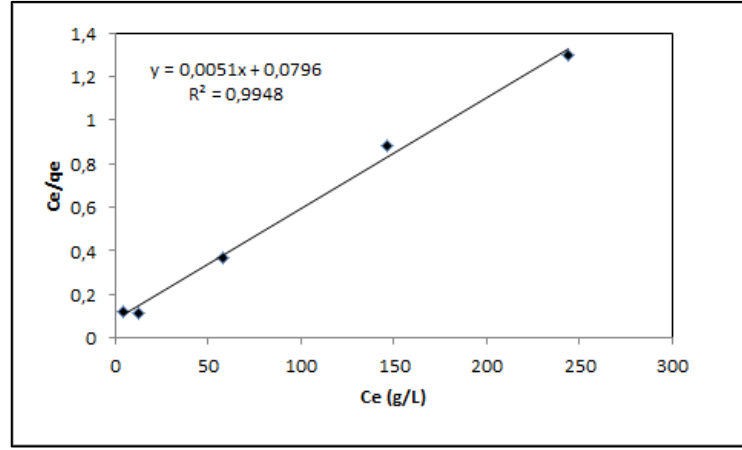
Çizelge 4.7. Manyetik biyosorbent ile % boyarmadde giderimi için verifikasyon deney sonuçları

% boya giderimi için doğrulama deney sonuçları							
A (Boya kons.)	B (Biyomas miktarı)	C (Reaksiyon süresi)	D (Sıcaklık)	%95 CI- düşük	Tahmini değer	%95 CI- yüksek	Doğrulama test sonucu
339,86	1,60	84,90	34,95	88,15	93,476	98,80	95,767

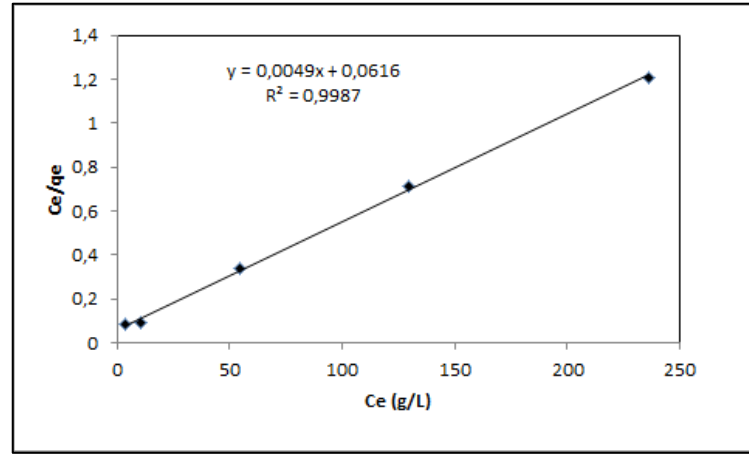
Bu çalışmada; biyosorpsiyonda etkin olduğu düşünülen dört parametrenin boyarmadde % giderimi üzerindeki etkileri, literatürde en yaygın RSM yöntemlerinden birisi olan CCD kullanılarak analiz edilmiştir. Yanıt değişkeni için oluşturulan model, süreci temsil etmede başarılı bulunmuştur. Tüm çalışmalardan ve özellikle optimizasyon aşamasındaki doğrulama deneylerinden elde edilen sonuçlar, CCD tasarımının manyetik fungal biyokütle ile gerçekleştirilen biyosorpsiyon süreçlerinin modellenmesinde oldukça etkili ve başarılı olduğunu göstermiştir.

#### 4.5. İzoterm Çalışmaları

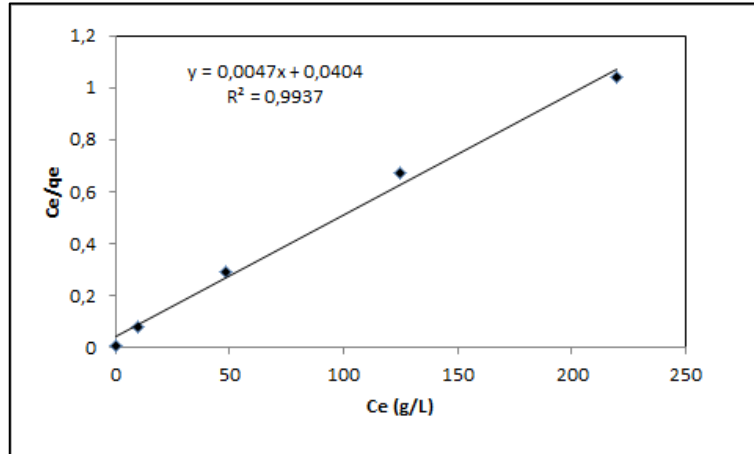
Manyetik fungal biyosorbent ile yapılan Reaktif Turuncu 13 boyarmaddesinin renk giderimi çalışmasında farklı sıcaklıklarda (25-30-35°C) başlangıç boyarmadde konsantrasyonu etkisinin belirlenmesi için yapılan deney sonuçlarından elde edilen denge verileri Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri ile analiz edilmiştir. Elde edilen grafikler Şekil 4.7 ve 4.8'de gösterilmiştir. İzoterm model sabitleri ve korelasyon katsayıları Çizelge 4.8'de verilmiştir. Biyokütlenin maksimum biyosorpsiyon kapasitesi değerleri 25°C, 30°C ve 35°C sıcaklıklar için sırasıyla 196,084; 204,08; 212,77 mg/g olarak bulunmuştur.



(a)

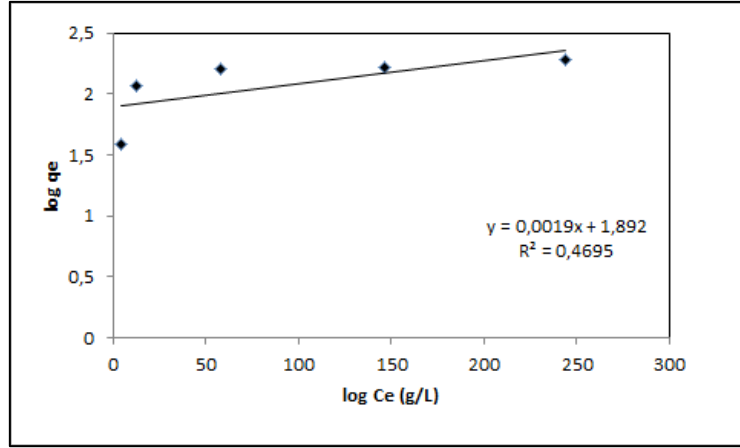


(b)

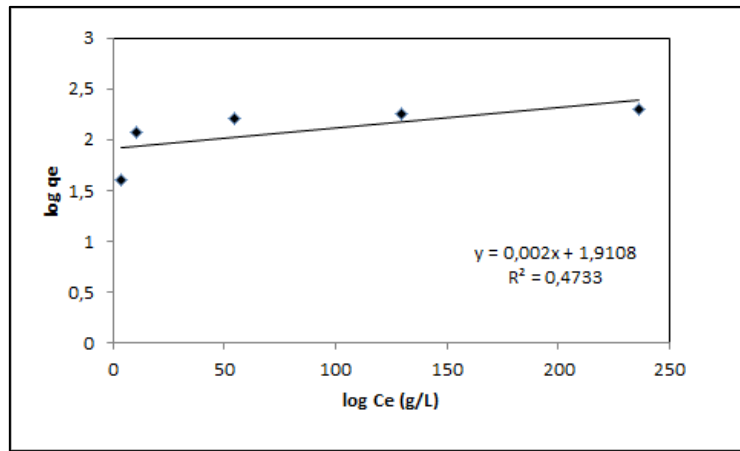


(c)

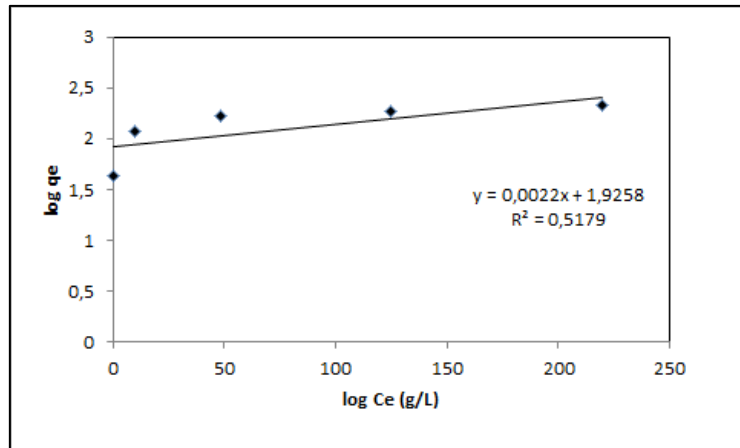
Şekil 4.7. Manyetik fungal biyosorbent ile RT13 boyarmaddesi biyosorpsiyonunun Langmuir izoterm model eğrileri, (a) 25 °C (b) 30 °C (c) 35 °C



(a)



(b)



(c)

Şekil 4.8. Manyetik fungal biyosorbent ile RT13 boyarmaddesi biyosorpsiyonunun Freundlich izoterm model eğrileri, (a) 25 °C (b) 30 °C (c) 35 °C

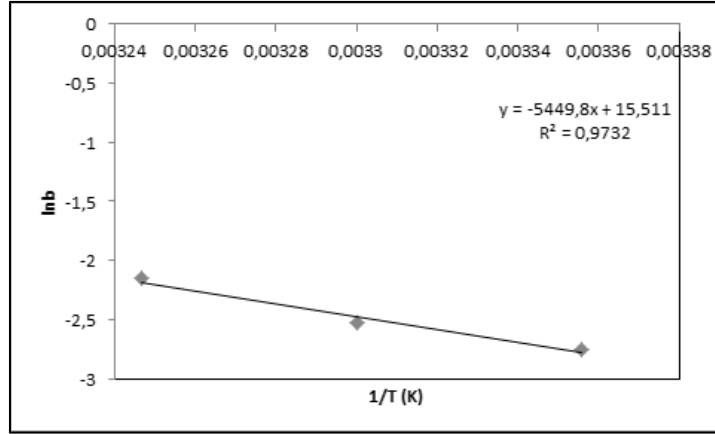
Çizelge 4.8 Manyetik fungal biyosorbent ile RT13 boyarmaddesi biyosorpsiyonunun izoterm model sabitleri ve korelasyon katsayıları

(°C)	Langmuir izoterm modeli				Freundlich İzoterm modeli		
	q <sub>0</sub>	B	R <sup>2</sup>	R <sub>L (10-200)</sub>	K <sub>f</sub>	n	R <sup>2</sup>
25	196,08	0,064	0,995	0,280-0,034	77,98	526,32	0,469
30	204,08	0,079	0,999	0,239-0,027	81,433	500	0,473
35	212,77	0,116	0,994	0,177-0,019	84,295	454,55	0,517

Çizelge 4.8’de de görüldüğü gibi  $R^2$  değerleri göz önünde bulundurulduğunda; çalışılan tüm sıcaklıklarda manyetik biyosorbentinin RT13 biyosorpsiyonuna ait denge verilerinin Langmuir izoterm modeline (Şekil 4.6) uyum sağladığı söylenebilir. Buna göre manyetik fungal biyosorbent üzerinde tek tabakalı homojen bir bağlanmanın ve bunun doygunluğa ermesi ile maksimum biyosorpsiyonun oluşabileceği söz konusu olduğu anlaşılmaktadır. Langmuir izoterm modeline ait  $R_L$  değerleri manyetik biyosorbent için söz konusu değerlerde olması biyosorpsiyon sürecinin istemli olarak geliştiğini göstermektedir. Hesaplanan  $R_L$  değeri göz önüne alındığında biyosorpsiyon sürecinin  $R_L$  0-1 aralığında olmasından dolayı sürecin uygun olduğu düşünülebilir. Elde edilen verilerde manyetik biyosorbentin sıcaklık artışıyla beraber biyosorpsiyon kapasitesinde artma olduğunu göstermektedir. Bu durum manyetik biyosorbentin biyosorpsiyon sonrasında çözelti ortamından kolaylıkla separasyonun sağlanmasının yanı sıra sahip olduğu bir diğer avantaj olarak kabul edilebilir.

#### 4.6. Termodinamik Parametrelerinin Hesaplanması

Manyetik fungal biyosorbent ile farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen biyosorpsiyon çalışmaları için termodinamik parametreler olan Gibbs serbest enerjisi değişimi ( $\Delta G^\circ$ ), entalpi değişimi ( $\Delta H^\circ$ ) ve entropi değişimi ( $\Delta S^\circ$ ) değerlerini hesaplanmasında  $1/T$  değerlerine karşı  $\ln b$  değerlerinin grafiği (Şekil 4.9) kullanılmış ve termodinamik parametreleri Çizelge 4.9’da hesaplanarak verilmiştir.



Şekil 4.9. Manyetik fungal biyosorbent ile RT13 biyosorpsiyonuna ait  $\ln b$ 'ye karşı  $1/T$  grafiği

Çizelge 4.9. Manyetik fungal biyosorbent ile RT13 biyosorpsiyonu ait termodinamik parametreler

t (°C)	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (kJ/K/mol)
25	6,878	45,309	128,96
30	6,234		
35	5,589		

Hesaplanan  $\Delta H$  değerinin pozitif olması bu tez çalışmasında biyosorpsiyon prosesinin endotermik olduğunu, bir diğer deyişle biyosorpsiyonun sıcaklığın artması ile arttığını göstermektedir. Bu sonuç, çalışmada yapılan sıcaklığın biyosorpsiyona etkisi deneylerinden elde edilen sonucunu da desteklemektedir. Bunun yanısıra hesaplanan pozitif  $\Delta S^\circ$  değeri biyosorpsiyon esnasında manyetik biyosorbent-çözelti arayüzeyinde düzensizliğin arttığını ve süreçte iyon değişimi reaksiyonlarının gerçekleşmiş olabileceğini göstermektedir.

#### 4.7. Biyosorpsiyonun Kinetik Değerlendirilmesi

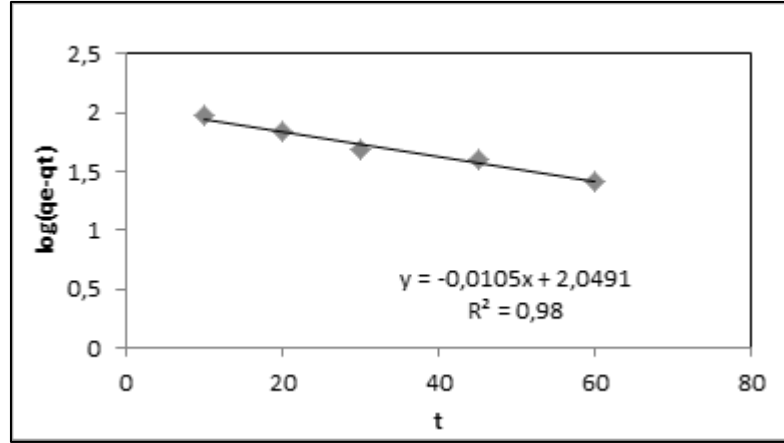
Manyetik fungal biyosorbent ile RT13 boyarmaddesinin giderimine yönelik biyosorpsiyonun kinetik mekanizması değerlendirilirken Lagergren yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden kinetik modelleri dikkate alınmıştır. Biyosorpsiyona ait kinetik modeller ile ilgili parametreler ve  $R^2$  değerleri Çizelge 4.10'da verilmiştir.

Çizelge 4.10. Manyetik fungal biyosorbent ile RT13 boyarmaddesi biyosorpsiyonuna ait kinetik parametreler

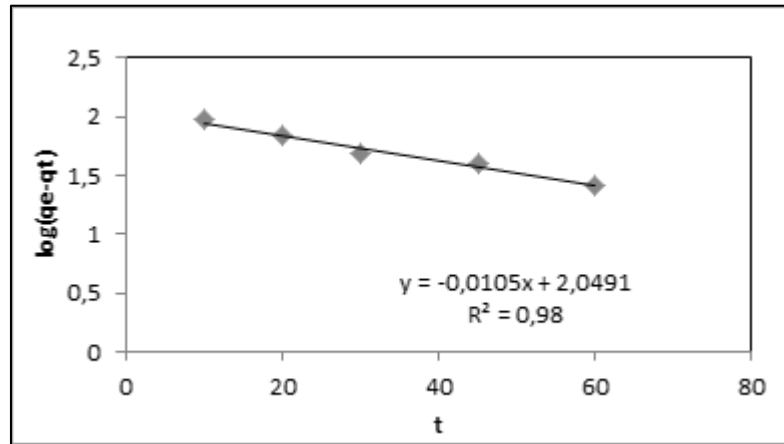
T (°C)	Yalancı birinci derece kinetik modeli				Yalancı ikinci derece kinetik modeli			
	$k_1$ (dk <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mg/g)	$R_1^2$	$q_{ex}$ (mg/g)	$k_2$ (g/mg/dk)	$q_e$ (mg/g <sup>1</sup> )	$R_2^2$	$q_{ex}$ (mg/g)
25	0,0235	117,30	0,980	179,52	$2,673 \times 10^{-4}$	204,08	0,993	179,526
30	0,0242	111,97	0,980	184,11	$3,138 \times 10^{-4}$	204,08	0,996	184,11
35	0,0244	113,42	0,984	186,40	$3,092 \times 10^{-4}$	208,33	0,996	186,401

Çizelge 4.10’da yer alan  $R^2$  değerleri incelendiğinde manyetik fungal biyosorbenti ile RT13 biyosorpsiyonunun çalışılan sıcaklıkların tümünde yalancı ikinci derece kinetik modeline uyum sağladığı görülmektedir. Biyosorbente ait yalancı birinci derecede ve yalancı ikinci derece kinetik modelleri Şekil 4.10 ve Şekil 4.11’de verilmiştir. Sıcaklığın artmasıyla birlikte manyetik biyosorbente ait yalancı ikinci derece kinetik modeline ait biyosorpsiyon hız sabit değerlerinin artması, manyetik biyokütlesiyle RT13 biyosorpsiyonunun yüksek sıcaklıkta daha hızlı gerçekleştiğinin bir göstergesidir.

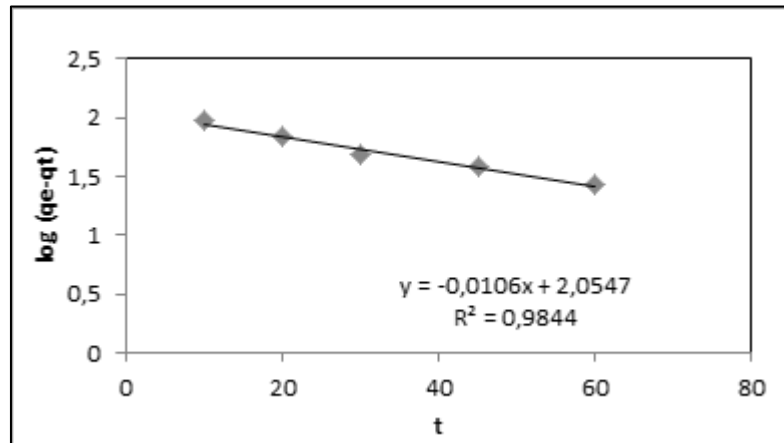




(a)

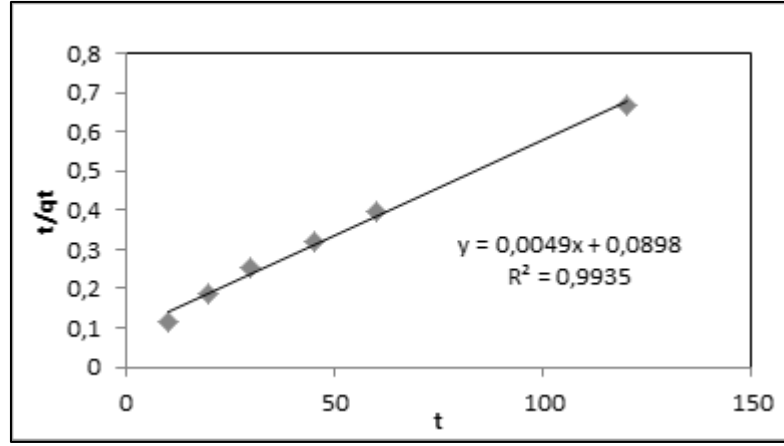


(b)

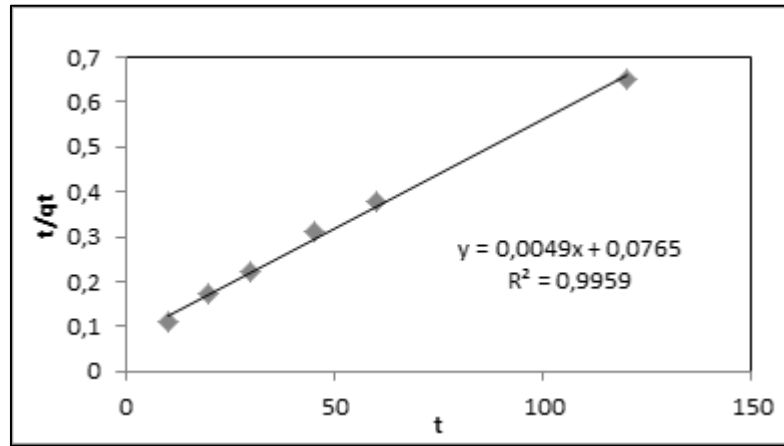


(c)

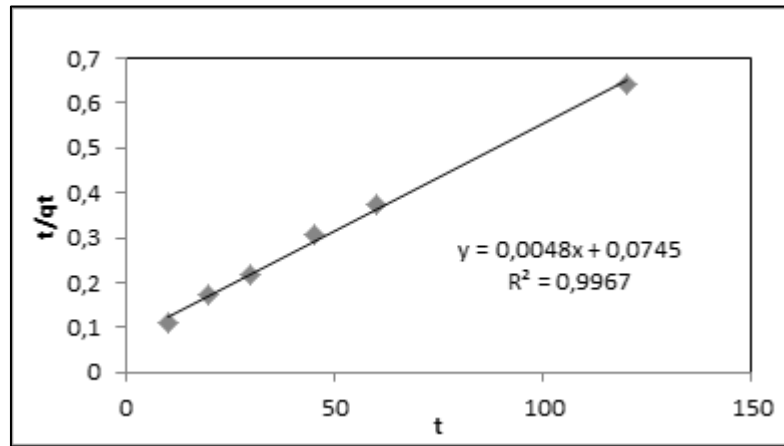
Şekil 4.10. Manyetik biyosorbent ile RT13 biyosorpsiyonunun farklı sıcaklıklardaki yalancı birinciden kinetik grafiği, (a) 25 °C (b) 30 °C (c) 35 °C



(a)



(b)



(c)

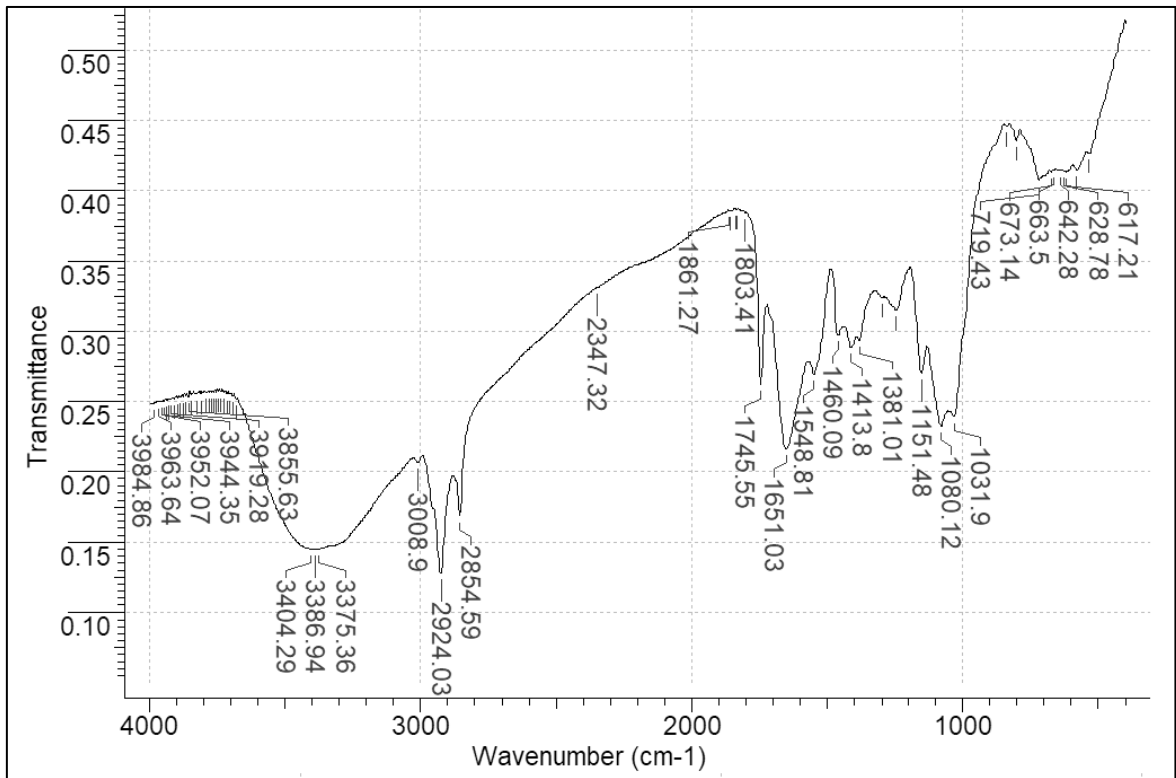
Şekil 4.11. Manyetik biyosorbent ile RT13 biyosorpsiyonunun farklı sıcaklıklardaki yalancı ikinci dereceden kinetik grafiği, (a) 25 °C (b) 30 °C (c) 35 °C

Çalışılan biyosorpsiyonun serbest enerjisi hesaplandığında 11,211 kJ/mol olduğu görülmektedir. Ea'nın nispeten düşük olması, reaksiyonun gerçekleşmesi için az enerji gereksinimi olduğunu göstermektedir.

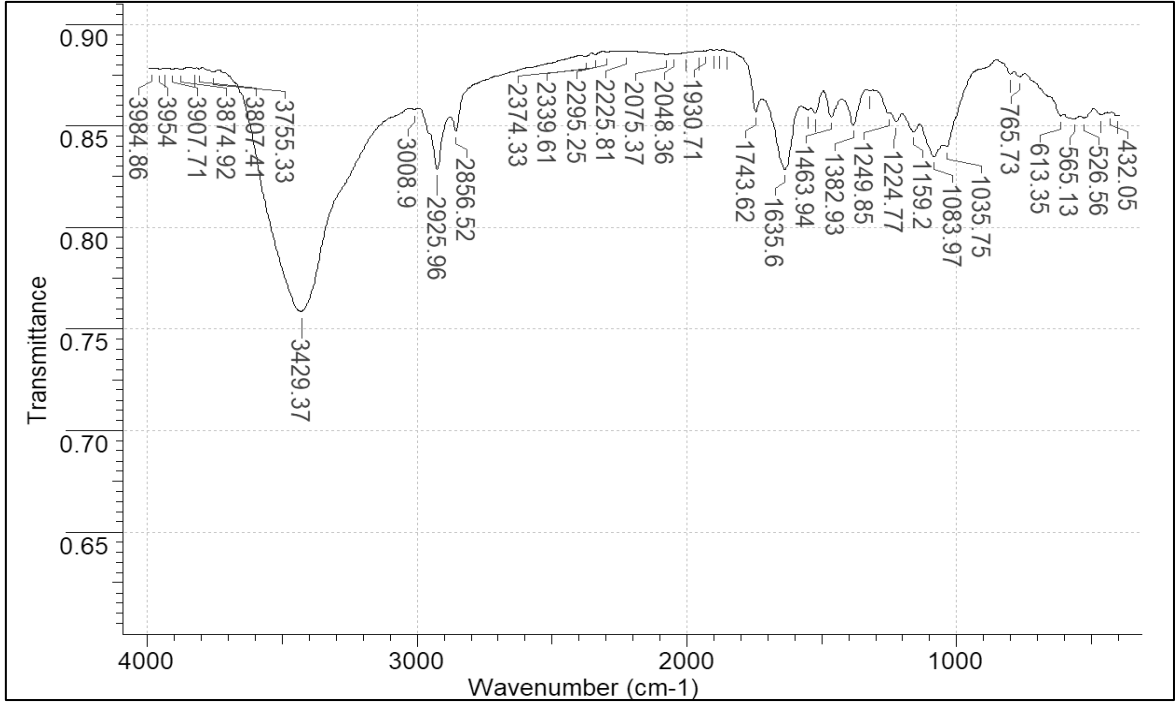
## 4.8. Biyosorpsiyon Çalışmaları Sonrası Yapılan Analizler

### 4.8.1. FT-IR Analizi

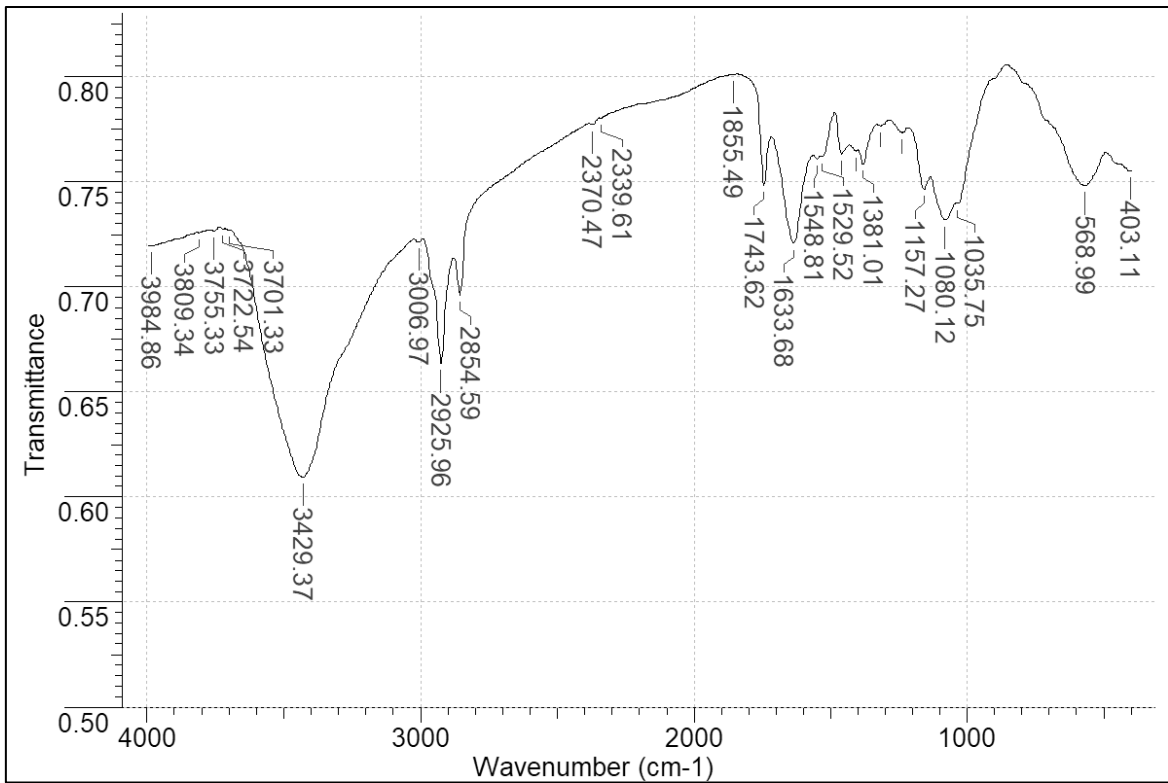
FT-IR analizleri biyosorbentin boyar madde tutmada etkin olan gruplarını belirleyebilmek amacı ile yapılmıştır. Analizler sonucu elde edilen grafikler Şekil 4.12-4.15'te verilmiştir. Çizelge 4.11'de manyetik fungal biyosorbenti ile bu biyosorbentin RT13 boyarmaddesi ile muamelesi sonrasında gözlenen FTIR bant değişimlerini göstermektedir.



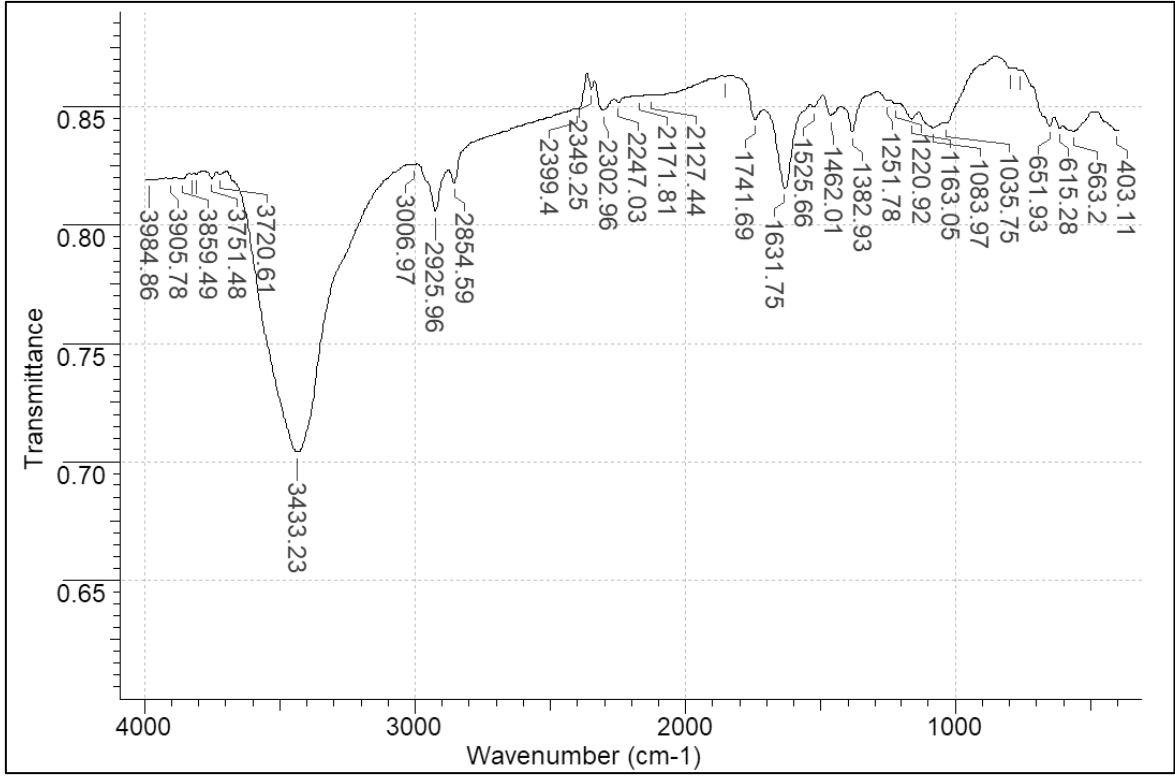
Şekil 4.12. Fungal biyosorbentin FT-IR profili



Şekil 4.13. Boya yüklü fungal biyosorbentin FT-IR profili



Şekil 4.14. Manyetik fungal biyosorbentin FT-IR profili



Şekil 4.15 Boya yüklü manyetik fungal biyosorbentin FT-IR profili

Manyetik ve boya yüklü fungal biyokütlenin FT-IR spektrumları, biyosorpsiyon bölgelerinin tanımlanmasında kullanılmıştır. Manyetik fungal biyokütlesinin ve biyosorpsiyon sonrası RT13 boyarmadde yüklü manyetik fungal biyokütlesinin band pozisyonları Çizelge 4.11’de verilmiştir.

Boya yüklü manyetik fungal biyokütle için gözlenen titreşimler; 3433,23 – 3006,97 – 2925,96 – 2854,59 – 1743,62 – 1633,68 – 1080,12 – 1035,75 ve 403,11  $\text{cm}^{-1}$ ’de yer almış olup O-H, N-H, C=O, C=C, N-O, C-H, S=O, C-O ve aromatik grup titreşimlerine işaret etmektedir.

Boya yüklü manyetik fungal biyokütlenin FT-IR spektrumundaki 1163,05  $\text{cm}^{-1}$ ’deki bant S=O titreşim varlığını göstermektedir. Bu grup manyetik manyetik fungal biyoküttelede 1157,27  $\text{cm}^{-1}$ ’de bant göstermektedir. Manyetik fungal biyoküttelede C-H metilen grup için herhangi bir band göstermezken boya yüklü manyetik fungal biyoküttele 1462,01  $\text{cm}^{-1}$ ’de kendini göstermektedir. 898-651  $\text{cm}^{-1}$ ’deki bant biyosorpsiyon için karakteristik aromatik iskelet grubudur. 651,93  $\text{cm}^{-1}$ ’deki bant ise sadece boya yüklü

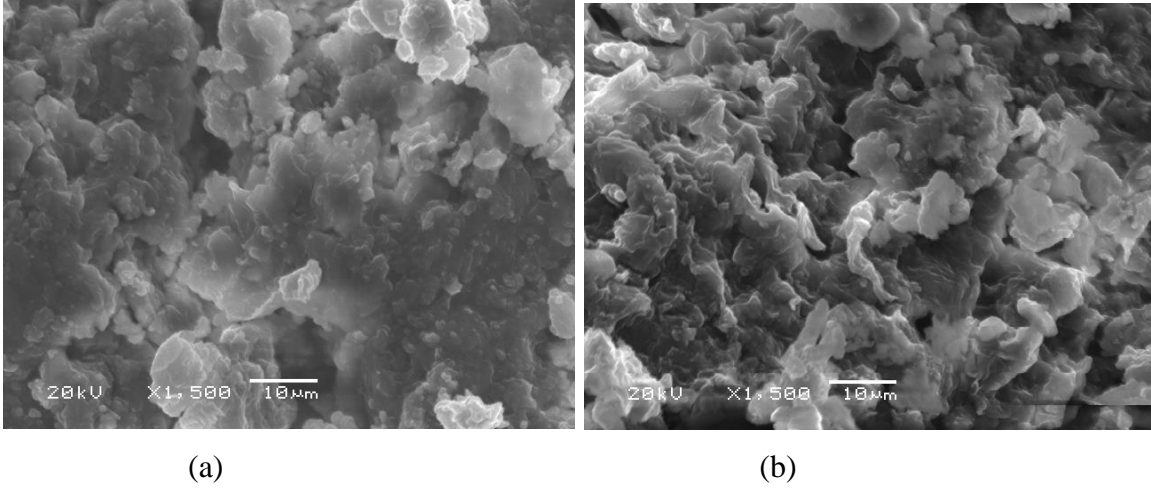
manyetik fungal biyokütlesinde görülmektedir; manyetik fungal biyoküttele pik vermemiştir.

Çizelge 4.11. Manyetik fungal biyosorbenti ile bu biyosorbentin RT13 boyarmaddesi ile muamelesi sonrasında gözlenen FTIR bant değişimleri

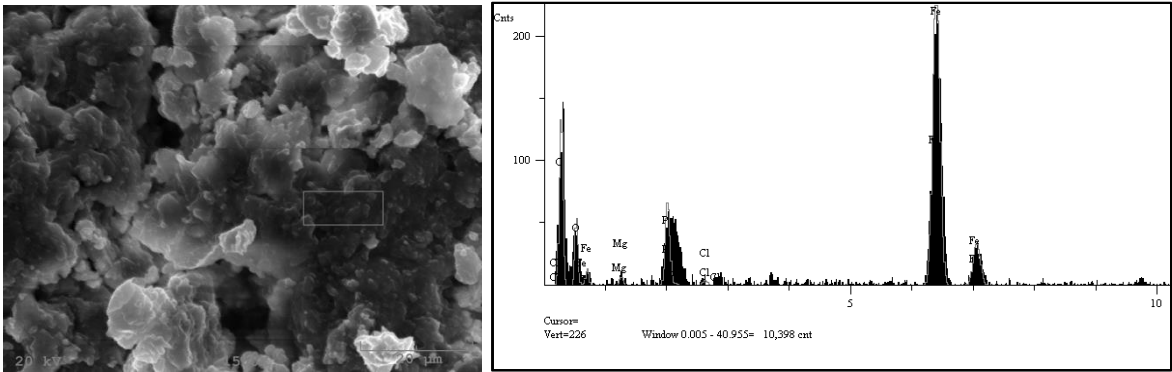
Suggested assignment	Boya yüklenmemiş manyetik biyomas ( $\text{cm}^{-1}$ )	Boya yüklü manyetik biyomas ( $\text{cm}^{-1}$ )
O-H titreşimi	3429,37	3433,23
N-H titreşimi	3006,97-2854,59	3006,97-2854,59
C=O titreşimi	1743,62	1741,69
C=C titreşimi	1633,68	1631,75
N-O titreşimi	1548,81-1529,52	1525,66
C-H titreşimi	-	1462,01
C-H titreşimi	1381,01	1382,93
S=O titreşimi	1157,27	1163,05
C-O titreşimi	1080,12	1083,97
C-O titreşimi	1035,75	1035,75
Aromatik grup	-	898-651
Aromatik grup	-	651,93

#### 4.8.2. SEM-EDX Analizi

Demir çelik fabrikasının proses atığı olan tufaldan izole edilen fungal biyosorbentin manyetik nanopartikül haline getirilmiş formunun yüzey görüntüleri Şekil 4.16'da görülmektedir. Şekil 4.16a'daki görüntüye ait alan EDX analizi ise Şekil 4.17'de verilmiştir. Şekil 4.18, söz konusu manyetik biyosorbentin RT13 boyarmaddesi ile muamele edildikten sonrasında elde edilen SEM görüntüleridir. Şekil 4.18a'daki görüntüye ait alan EDX analizi ise Şekil 4.19'da verilmiştir. Şekil 4.16 dikkate alındığında, boyarmadde yüklenmeden önce manyetik fungal biyosorbent yüzeyinin daha düzensiz ve nispeten pürüzlü bir yapıya sahip olduğu görülürken RT13 boyarmaddesinin manyetik biyosorbent yüzeyine tutunmasıyla yüzey görüntüleri biraz daha düzenli hal alarak farklılaştığı görülmektedir. Bununla birlikte ayrıca manyetik fungal biyosorbentinin boyarmadde biyosorpsiyonu açısından uygun bir yapıya sahip olduğu anlaşılmaktadır.

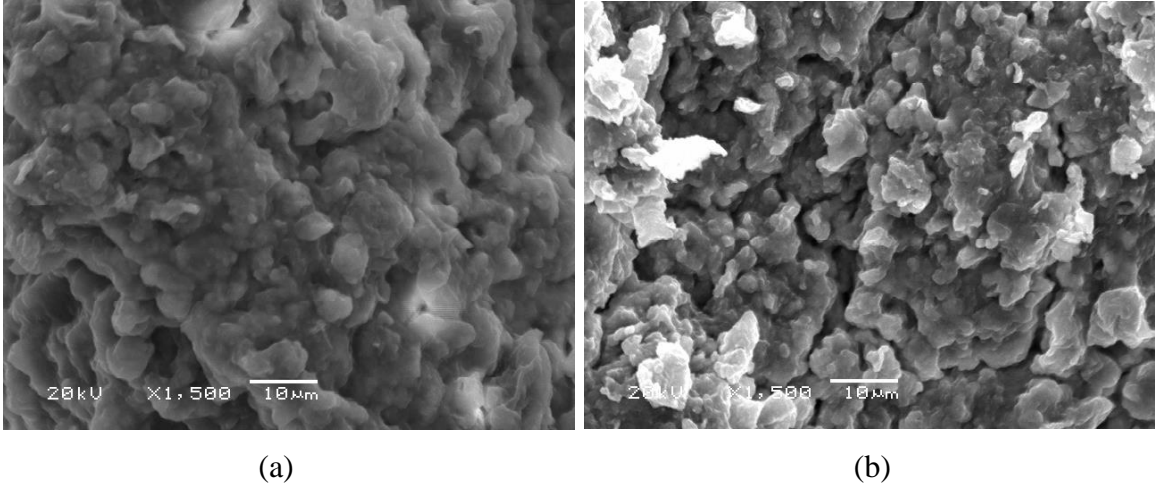


Şekil 4.16a-b Biyosorpsiyon işlemi öncesi manyetik fungal biyosorbent SEM görüntüleri

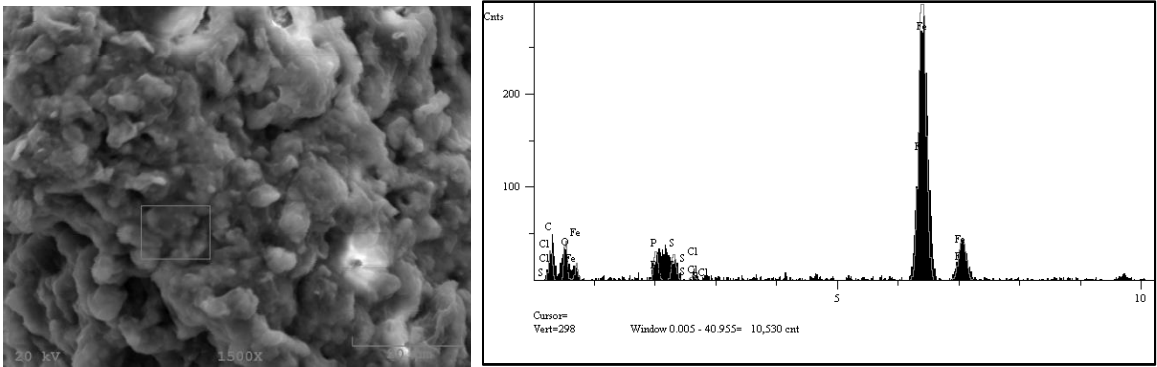


Comp.	Mole Conc.	Conc.	
Fe	17.494	46.747	
C	64.695	37.182	
O	14.217	10.884	
Mg	0.558	0.649	
P	2.859	4.237	
Cl	0.178	0.302	
	100.000	100.000	Total

Şekil 4.17. Biyosorpsiyon işlemi öncesi manyetik fungal biyosorbente ait EDX analizi



Şekil 4.18 Biyosorpsiyon işlemi sonrası boya yüklenmiş manyetik fungal biyosorbent SEM görüntüleri (a ve b)



Comp.	Mole Conc.	Conc.	
Fe	42.583	73.634	
C	37.686	14.015	
O	14.458	7.162	
P	2.673	2.563	
P	2.190	2.174	
S	0.410	0.451	
Cl	100.000	100.000	
	42.583	73.634	Total

Şekil 4.19. Biyosorpsiyon işlemi sonrası boya yüklü manyetik fungal biyosorbente ait EDX analizi

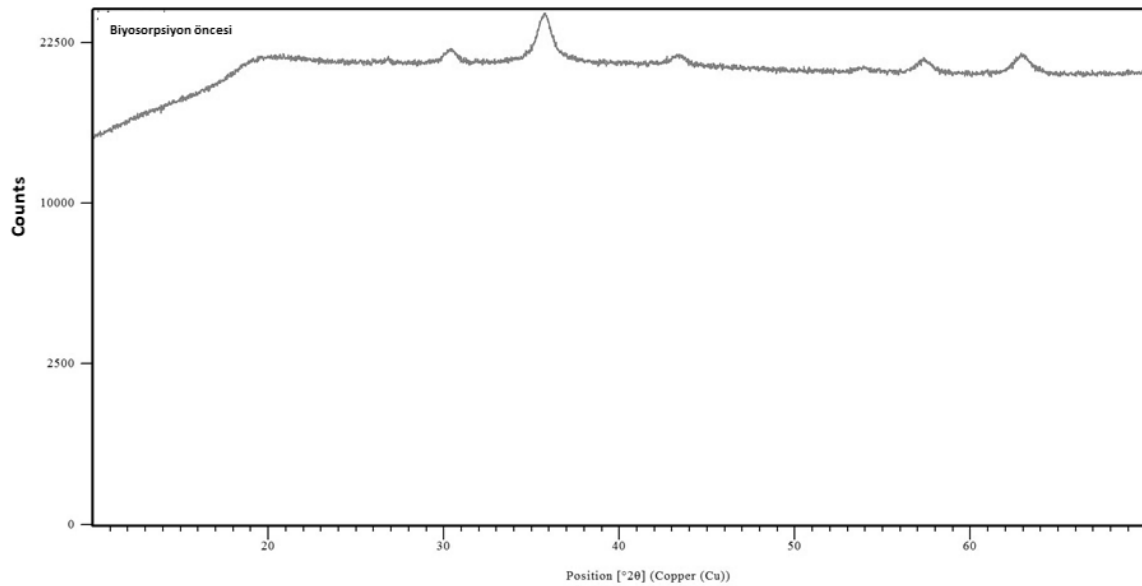
Biyosorpsiyon öncesi (Şekil 4.17) ve sonrası (Şekil 4.19) manyetik fungal biyosorbentine ait EDX spektrumları incelendiğinde; yüksek konsantrasyonda demir



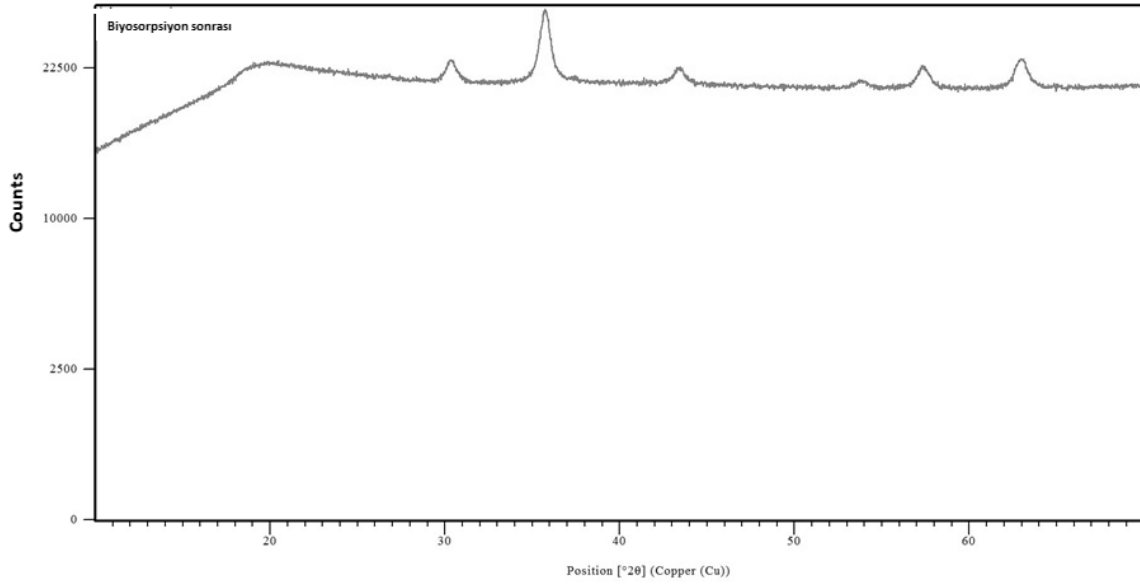
pikleri görülmektedir. Bu sonuç da, biyosorbente manyetik özelliğin başarılı bir şekilde kazandırıldığıının bir diğer göstergesidir.

#### 4.8.3. XRD Analizi

Manyetik fungal biyosorbentin kristal fazları boya biyosorpsiyonu öncesi ve sonrası XRD analizi ile belirlenmiştir (Şekil 4.20 ve 4.21). Biyosorpsiyon işlem öncesi ve sonrası manyetik fungal biyokütlenin XRD paternleri,  $Fe_3O_4$ 'ün 6 karakteristik pikinin ( $2\theta = 30.45, 35.75, 43.39, 53.99, 57.29, 62.94$ ; işlem öncesi) ve ( $2\theta = 30.38, 35.63, 43.39, 53.70, 57.32, 63.10$ ; işlem sonrası) varlığını göstermiştir. Bu pikler MDI Jade 5.0X analizi programında yer alan veri tabanı ile de uyumlu olup  $Fe_3O_4$  partiküllerinin biyosorbent yüzeyine presipite olduğunu göstermiştir. Benzer sonuçlar literatürde de gözlemlenmiştir. Yapılan başka bir çalışmada, manyetik olarak modifiye edilmiş bira mayası biyokütlesi ile katyonik boya adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Manyetik biyokütlenin XRD analizinde magnetite spesifik 6 karakteristik piki ( $2\theta = 30.1, 35.5, 43.3, 53.4, 57.2$  ve  $62.9$ ) indisleri [(220), (311), (400), (422), (511) ve (440)] ile gözlemlenmişlerdir (Yu vd., 2013). Sonuçlar, literatürde yapılan diğer çalışmalarla da uyumludur (Peng vd., 2010; Chen ve Wang, 2011).



Şekil 4.20. Manyetik fungal biyosorbente ait XRD paterni



**Şekil 4.21.** RT13 boyarmaddesi yüklendikten sonra manyetik fungal biyosorbente ait XRD paterni

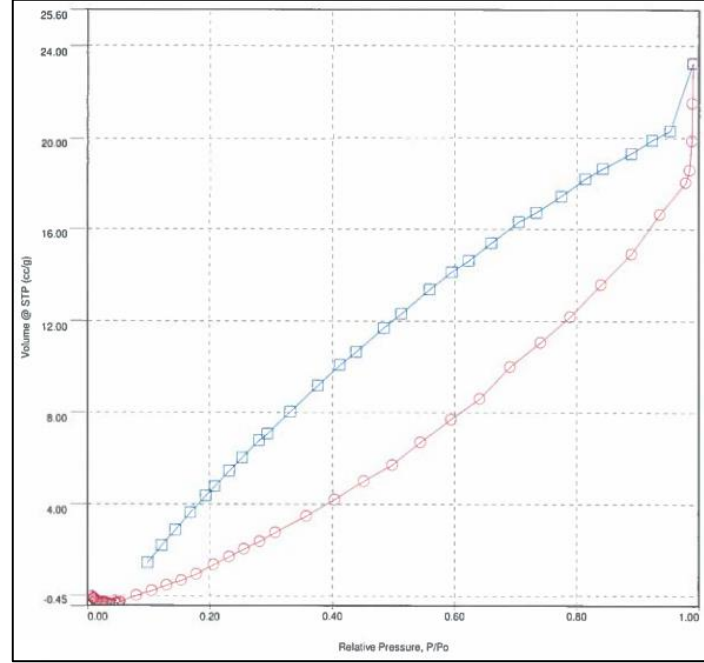
#### 4.8.4. Yüzey Alanı Analizi

105 °C sıcaklıkta 22 saat süreyle vakum işlemi uygulanan manyetik biyosorbent ve RT13 boyası yüklenmiş biyosorbentin N<sub>2</sub> ortamında 77,3 K'de 1 saat süreyle alınan adsorpsiyon desorpsiyon verilerine ait değerler Şekil 4.22'de verilmiştir.

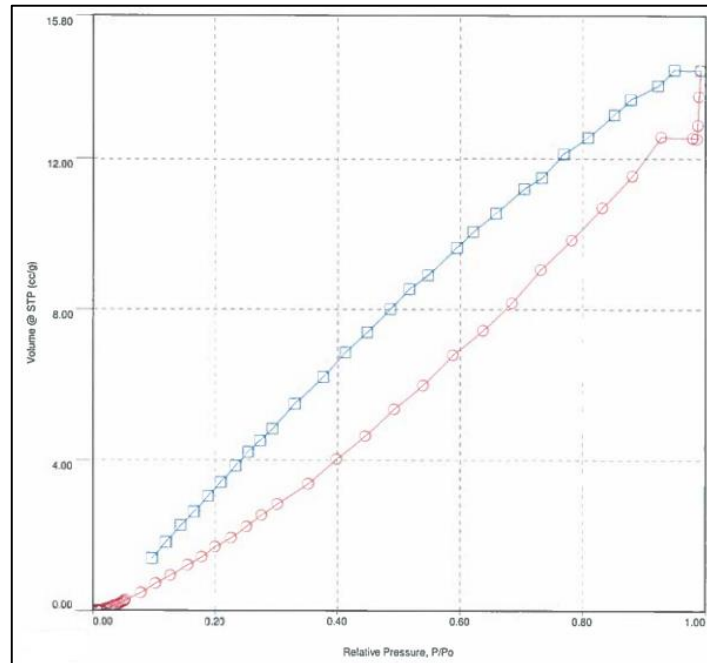
Şekil 4.22'te elde edilen adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri incelendiğinde hem manyetik biyosorbentin hem de RT13 boyası yüklenmiş biyosorbentin 5. tip izoterm çeşidine uyarak mezogözenekli katılardaki yapıyı ifade etmektedir. Bu durum gözenek boyutu analizinden elde edilen sonuçlarla da uyumludur. Birinci tabakadaki adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermelerini temsil etmektedir. İzoterm başlangıçta yüzeyin tek tabakalı ya da çok tabakalı olarak kaplandıktan sonra kılcal yoğunlaşma olduğunu temsil etmektedir (Sarıkaya, 2004).

Çizelge 4.12'de çalışılan biyosorbentin yüzey alanı ve gözenek karakteristikleri verilmiştir. Burdan da görüleceği gibi yüzey alanının RT13 yüklenmesi ile arttığı belirlenmiştir. Manyetik biyosorbentin yüzey alanı 7.88 m<sup>2</sup>/g iken RT13 yüklenmesi sonucu 23,25 m<sup>2</sup>/g 'a artmıştır. Ortalama gözenek çapı ise manyetik biyosorbente 91,2 Å

ve RT13 yüklenmiş biyosorbentte 19,2 Å ölçülmüştür. Biyosorbette gözlenen yüzey alanı artışı boya yüklenmesinin uygun şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca yükleme sonucu boya moleküllerinin etkisi ile ortalama gözenek çapı azalmıştır.



(a)



(b)

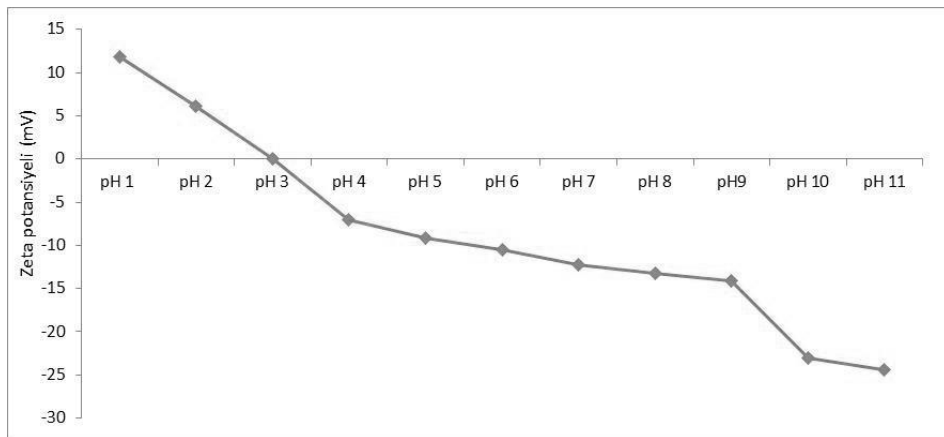
Şekil 4.22. Adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi a) Manyetik biyosorbent, b) RO13 boyası yüklenmiş biyosorbent

Çizelge 4.12. Çalışılan biyosorbentin yüzey alanı ve gözenek karakteristikleri

	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$V_{Top}$ ( $cm^3/g$ )	$D_P$ ( $\text{Å}$ )
Manyetik biyosorbent	7,88	$3,60 \times 10^{-2}$	91,2
RT13 yüklenmiş biyosorbent	23,25	$2,2 \times 10^{-2}$	19,2

#### 4.8.5. Zeta Potansiyelinin Değerlendirilmesi

Anyonik boyarmadde olan RT13, düşük pH değerinde fungal biyokütlenin protonlanmış bağlanma bölgelerine daha fazla bağlanma ilgisi duyduğundan pH değerinin artmasıyla (pH 2'den 7'ye) beraber biyosorpsiyon veriminin azaldığı görülmüştür (Çizelge 4.1 ve 4.3). Çalışılan fungal biyokütlenin hem manyetik hale getirilmeden önce hem de getirildikten sonra artan pH değeri ile birlikte fonksiyonel gruplarının deprotonizasyonundan (ki bu durumda biyosorbentlerin yüzey yükleri negatif değer almaktadır) dolayı boyarmadde moleküllerinin bağlanma ilgisi azalmaktadır. Bu durum Şekil 4.23'te verilen manyetik fungal biyosorbente ait zeta potansiyeli değerleri ile de uyumludur. Zeta potansiyel ölçümleri, boya anyonları ile biyosorbentin bağlanma bölgeleri arasında elektrostatik bir etkileşim olduğunu göstermektedir. Manyetik fungal biyokütleye ait bu yüzey yükü sonuçları incelendiğinde suda alınan zeta potansiyel değerlerine göre izoelektronik noktası pH 3 civarında gözlemlenmektedir.

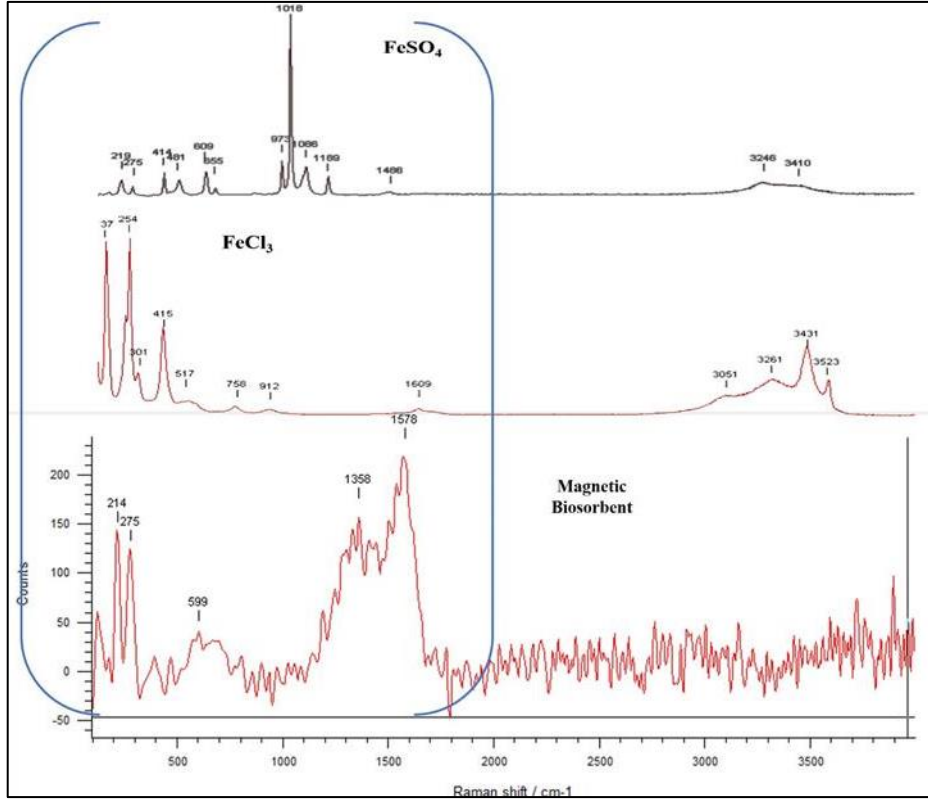


Şekil 4.23. Manyetik fungal biyosorbentin zeta potansiyeli analizi

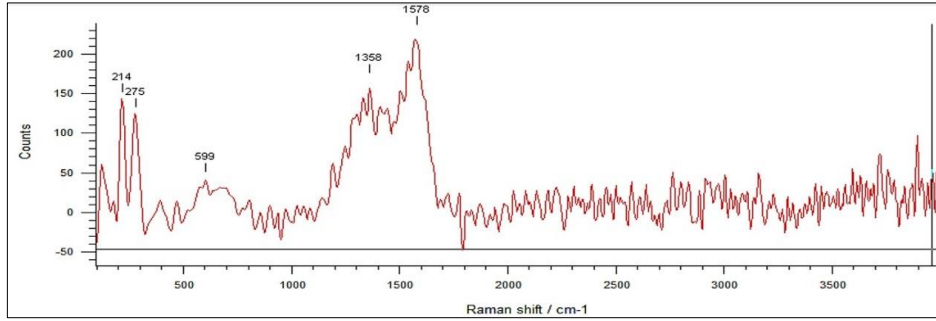
#### 4.8.6. Raman Analizi

Manyetik biyosorbentin yapısal analizi Raman spektroskopisi ile yapılmıştır. Literatürde yer alan  $\text{FeCl}_3$  ve  $\text{FeSO}_4$  bileşiklerinin raman analizleri ile çalışmamızda kullanmış olduğumuz aynı bileşiklerin raman analizleri birbirlerine benzerlik göstermektedir.  $\text{FeCl}_3$ 'ün raman analizlerinde karakteristik olarak  $500 \text{ cm}^{-1}$  ve sonrasında rastlanan  $\text{Cl}_2$  titreşimi,  $300\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$  arasındaki karakteristik izotopik titreşimler ve  $1500 \text{ cm}^{-1}$  sonrası rastlanan depolarize hegzagonal titreşim; çalışmamızda uygulanan raman analizini doğrulamaktadır.  $\text{FeSO}_4$ 'ün raman analizlerinde ise  $1018 \text{ cm}^{-1}$  de gelen karakteristik  $\text{SO}_4$  titreşiminin bulunması,  $950\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$  arasında rastlanan döteryumlanma titreşiminin  $973 \text{ cm}^{-1}$ 'de belirlenmesi,  $420\text{-}500 \text{ cm}^{-1}$  simetrik bağlanma titreşimlerinin bulunması manyetizmayı doğrulamaktadır (Givan ve Loewenschuss, 1977; Coswell ve Solin, 1978; Sitze vd., 2001; Chio vd., 2007). Biyosorbent manyetik hale getirildikten sonra  $\text{FeCl}_3$  ve  $\text{FeSO}_4$ 'te rastlanan karakteristik titreşimler daha önce karakterize edilerek belirlenmiş spektrum aralığında tekrar gözlenmiştir. Bunun sonucu olarak biyosorbentin manyetik hale geldiği belirlenmiştir (Şekil 4.24).

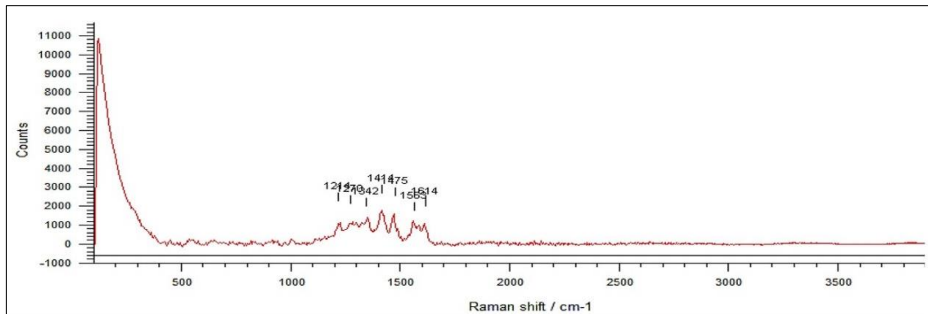
Adsorbsiyon işlemi sonrasında elde edilen raman analizlerinde biyosorbentlerin yapısında değişiklik gözlemlenmiştir. Bu bulgular, literatürle uyumludur. Uygulanan biyosorpsiyon işlemi sonrası da manyetizma ile ilgili  $1200\text{-}1600 \text{ cm}^{-1}$  arasındaki titreşimler gözlemlenmektedir. Benzer çalışmalar literatürde yer almaktadır (Ren vd., 2016; Makhado vd., 2018; Foroutan vd., 2019) (Şekil 4.25).



Şekil 4.24.  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$  ve manyetik biyosorbentın raman spektrum grafikleri



(a)

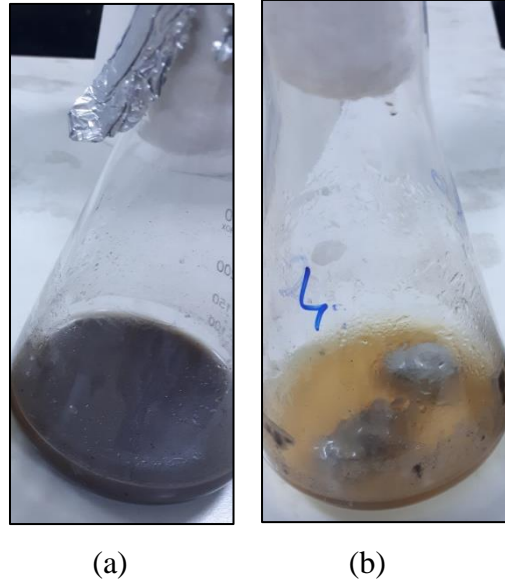


(b)

Şekil 4.25. Biyosorpsiyon öncesi manyetik biyosorbent (a) ile biyosorpsiyon sonrası manyetik biyosorbentın (b) raman spektrum grafikleri

#### 4.8.7. Etkin Fungal İzolatın Moleküler İdentifikasyonu

Boyarmadde biyosorpsiyonunda kullanılan fungus yapılan moleküler identifikasyon sonucu *Mucor circinelloides* (accession number: MN503306) olarak tanımlanmıştır. Bu fungusun ağır metallerin biyoremediasyonunda ve boyarmadde biyosorpsiyonunda kullanıldığı literatürde bildirilmiştir (Cui vd., 2017; Zhang vd., 2017; Azin vd., 2018). Ancak burada kullanılan fungal suşlar ya asidik maden drenajından ya da kontamine toprak ve atık sudan izole edilmiştir. Fakat, bu tez çalışmasında boyarmadde biyosorpsiyonu amacı ile manyetik hale getirilen biyosorbente ait fungus demir (III) oksit açısından zengin demir çelik sanayi atığı olan tufaldan izole edilmiştir. İzole edilen fungus, hem %5 tufal içeren malt broth besiyortamında hem %5 tufal içeren sulu ortamda (herhangi bir besin takviyesi olmaksızın) hem de herhangi pH ayarı yapılmaksızın tufal içermeyen malt broth besiyortamında da gelişebilmiştir.



Şekil 4.26. (a) %5 tufal besiyortamında inokulasyon sonrası, inkübasyon öncesi erlendeki görünüm (b) %5 tufal besiyortamında 7 günlük inkübasyon sonrası erlendeki görünüm

#### 4.9. Biyosorbent Karakterizasyonu

Boya biyosorpsiyonunda kullanılan biyosorbent, *Mucor circinelloides* (accession number: MN503306) olarak tanımlanmıştır. *Mucor circinelloides* fungusunun, çevresel biyoteknoloji uygulamalarında kullanıldığı literatürde rapor edilmiştir. Bu uygulamalar,

ağır metallerin biyoremediyasyonu ve boya biyosorpsiyonu şeklinde olmuştur (Cui vd., 2017; Zhang vd., 2017; Azin vd., 2018). Bu çalışmalarda söz konusu mikroorganizma asit maden drenajından, kontamine toprak ve sulardan izole edilmiştir. Bu tez çalışmasında ise oldukça fazla  $Fe_2O_3$  içeren tufaldan izolasyon yapılmıştır ve pH ayarlaması yapılmadan sadece malt broth besiyerinde, tufalda ve malt broth içeren tufalda başarılı şekilde geliştirilmiştir. Tufaldan mikroorganizma izolasyonuna yönelik bir bilgiye literatürde rastlanmamıştır. Bu tezde değerlendirilen mikroorganizmanın yaşadığı habitat açısından da bir ilki yansıtmaktadır. Uddeholms AB firması tarafından ticari olarak satılan tufalın material güvenlik bilgi notu incelendiğinde, suda çözünemediği için biyolojik olarak yararlanımı söz konusu değildir ve dolayısıyla herhangi bir organizmada biyoakümülatif değildir (Uddeholms, 2016). Buna istinaden tufal; kirletici olarak sınıflandırılmada, PBT (kalıcı, biyobirikimli ve toksik = Persistent, bioaccumulative and toxic substances) ya da vPvB (çok kalıcı ve çok biyobirikimli = very persistent, very bioaccumulative) kriterlerine uymaz. Ancak trofik düzeyleri içinde en çok biyobirikim yapan türler genellikle filtreleme yapan organizmalar ile mantarlardır. Bu tez çalışmasında kullanılan *Mucor circinelloides* (accession number: MN503306) izole edildiği tufali biyolojik olarak biriktirebilir. Yüksek demir konsantrasyonu sebebi ile bu habitat da ekstrem bir yer olarak nitelendirilebilir. Söz konusu fungusun izole edildiği fungusun X-Işını Floresans spektroskopik analizi Çizelge 4.13'te verilmiştir.

Çizelge 4.13. Tufalın minor element analizi

Kızdırma kaybı	$Fe_2O_3$	$Co_3O_4$	$Cr_2O_3$	PbO	ZnO	TiO <sub>2</sub>	NiO	CuO
%35,370	%52,053	%0,106	%0,066	%0,056	%0,658	%0,070	%0,104	%0,061
SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	
%3,349	%0,550	%1,122	%1,868	%3,709	%0,410	%0,386	%0,063	

Kristalize su, sülfür, klorür, CO<sub>2</sub> gibi uçucu bileşikler füzyon prosesi sırasında yüksek sıcaklık uygulandığı için tamamı ya da bir kısmı kaybolur. Bu yok olan bölümün miktarı LOI (loss of ignition=kızdırma kaybı) olarak tanımlanır. Tufalın minor element analizinde, bahsi geçen kızdırma kaybı %35,37 olarak hesaplanmıştır. Yapılan XRF analizi sonucunda  $Fe_2O_3$  miktarı %52,053; CaO miktarı %3,709; SiO<sub>2</sub> miktarı %3,349; MnO



miktarı %1,122 olarak ölçülmüştür. Bu analizde tufalın, manyetik özellikli magnetit ( $Fe_3O_4$ ) açısından değil de manyetik özelliğe sahip olmayan hematit ( $Fe_2O_3$ ) açısından zengin olduğu görülmüştür.

Biyosorbent olarak kullanılan fungusun izole edildiği tufalın C/H/N/S analizi Çizelge 4.14'te verilmiştir. Buna göre tufalda bulunan %29,46 C içeriği göze çarpmaktadır.

Çizelge 4.14. Tufalın elementel (C/H/N/S) analizi

Karbon (%)	Hidrojen (%)	Azot (%)	Kükürt (%)
29,46	4,49	0,32	0,62

Tufalden izole edilen *Mucor circinelloides* (accession number: MN503306) fungusunun yüksek demir konsantrasyonunda hayatta kalabilmiştir. Bu fungustan elde edilen biyosorbent, boyarmadde biyosorpsiyonunda yüksek potansiyele sahip olmakla birlikte magnetit ile manyetik hale getirildikten sonra biyosorpsiyon veriminin de daha fazla olduğu görülmüştür. Örneğin, Çizelge 4.1'de verilen tabloda da gösterildiği gibi #4 fungal izolat olarak ifade edilen *Mucor circinelloides* (accession number: MN503306) 50 ppm konsantrasyona sahip RT13 boyarmaddesini %86,57; 200 ppm konsantrasyona sahip RT13 boyarmaddesini %62,20 (Çizelge 4.2) adsorbe edebilmiştir. Ancak aynı biyosorbent manyetik hale getirildikten sonra 50 ve 200 ppm konsantrasyona sahip RT13 boyarmaddelerinin biyosorpsiyon verimleri sırası ile %93,86 ve %67,73 olmuştur (Çizelge 4.3).

Azin ve Maghimi'nin yaptığı çalışmada, fungus izolatları kirlenmiş toprak ve boyarmadde atıksu örneklerinden saflaştırılmıştır. 58 fungal izolat arasında, *Mucor circinelloides*, 150 mg/L konsantrasyonda %94 Congo kırmızısı giderme kapasitesi ile en iyi izolat olarak seçilmiştir. Islak ve kurutulmuş biyokütlelerin karşılaştırmalı deneylerinde yaş biyokütlenin boya adsorpsiyonunun kuru biyokütleden %39 daha fazla olduğu gösterilmiştir. Maksimum Langmuir adsorpsiyon kapasitesi, 169,49 mg boya/g yaş biyokütle olarak hesaplanmıştır. Işık ve taramalı mikroskopi görüntüleme, Fourier transform kızılötesi spektroskopisi, zeta potansiyel analizi, hücre duvarı polimerlerinde

hidroksil ve amin gruplarının, boya biyosorpsiyonunda önemli rol oynadığını göstermiştir. Kuru biyokütlenin % 57'si kadar ham kitin üretebildiği tespit etmişlerdir (Azin ve Moghimi 2018).

Yapılan başka bir çalışmada, yerinde mikroorganizma izolasyonu sonucu elde edilen suşların, ağır metal kirliliğine maruz kalmış topraklarda in situ mikrobiyal remediasyon için uygulama potansiyelleri olduğu gösterilmiştir. *Mucor circinelloides*, *Actinomucor* sp ve *Mortierella* sp'nin adsorpsiyonunun Langmuir adsorpsiyon izoterm modeli ve Pseudo-ikinci dereceden kinetik modeli ile uyumlu olduğu rapor edilmiştir. Bu çalışmada, mikrobiyal topluluk değişikliklerinin biyoremediasyon sürecini gerçek zamanlı olarak izlemek için kullanılabileceği gösterilmektedir (Cui vd., 2017).

Ağır metal biyoremediasyonu için maden atıklarından izole edilen *Mucor circinelloides* fungusu başka bir çalışmada kullanılmıştır. *M. circinelloides*, ağır metallerin (Fe (III), Mn (II), Cu (II), Zn (II) ve Pb (II) biyosorpsiyonu için uygulanmıştır. Minimal inhibitör konsantrasyon testi, *M. circinelloides*'in nispeten yüksek konsantrasyonlarda ağır metalleri tolere edebileceğini göstermiştir. *M. circinelloides*, % 79,5, %44,1; %62,5; %56,5 ve %85,5'i sırasıyla Fe (III), Mn (II), Cu (II), Zn (II) ve Pb (II) olarak tutabildiği rapor edilmiştir (Zhang vd., 2018).

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, renk giderimi çalışmalarında Sarar Tekstil Fabrikasından (Eskişehir) alınan Reaktif Turuncu 12 (RT12), Reaktif Turuncu 13 (RT13), Reaktif Mavi 49 (RM49) ve Reaktif Siyah 8 (RS8) boyar maddeleri kullanılmıştır. Bu boyarmaddelerle, demir çelik fabrikası proses atığı olan tufalden izole edilen 2 fungal suş, boyarmadde adsorpsiyon potansiyeli açısından değerlendirilmiştir. Bu potansiyelin saptanması için iki fungusun ekimleri yapılmış, inkübasyona bırakılmış, süzölmüş, kurutulmuştur. Daha sonra ögütölmüş ve eleklerden geçirilmiştir. Tüm boyar maddelerin başlangıç konsantrasyonları 50 ppm tutulmuştur. Tüm deneyler hem asidik pH'da hem de herhangi pH değışikliğı yapılmaksızın hazırlanan boya çözeltilerinin kendi pH'larında yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, her iki biyosorbent için 50 ppm başlangıç boyarmadde konsantrasyonu ile gerçekleştirilen Çizelge 4.1'de gösterilmiştir. Deneyler sonucunda #4 fungal biyosorbentinin, #5 biyosorbente göre daha yüksek verimde biyosorpsiyon yapabildiğı görölmüştür. Bu nedenle bundan sonraki deneylere #4 fungal biyosorbent ile devam edilmiştir.

Deneysel tasarım kullanılarak yapılan optimizasyon çalışmalarında başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun düzey seçimlerinde etkili olabileceğı düşünöldüğünden diğerlerine göre nispeten daha yüksek adsorbe olabilen RT12 ve RT13 boyarmaddeleri için 200 ve 500 ppm konsantrasyonlarda da #4 fungal biyosorbenti ile pH 2'de biyosorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Çizelge 4.2'de elde edilen sonuçlar ışığında, tarama ve ön çalışmalar #4 fungal biyosorbentin özellikle RT12 ve RT13 boyarmaddelerinin adsorpsiyonunda daha etkin olduğunu göstermiştir. Bu sonuçlar neticesinde #4 fungal biyosorbent, manyetik modifikasyon ile manyetik hale getirilmiştir.

Manyetik özellik kazandırılarak optimizasyon çalışmalarında #4 fungal biyosorbent kullanılmıştır. Çalkalamalı inkübatörde 2 gün süre ile inkübasyona bırakılan biyokütle, filtrasyon yöntemi ile toplandıktan 60 °C'de 48 saat kurutmaya bırakılmış ve sonrasında 300 µm elek yardımıyla elenmiştir. Manyetik biyosorbenti hazırlamak için bazik şartlar altında kopresipitasyon yöntemi kullanılmıştır. Manyetik özellik kazandırılmış bu biyosorbent, sulu çözeltide mıknatıs yardımı ile separasyonun mümkün kılınması ile magnetit kaplı olduğu doğrulanmıştır.

Bu tez çalışmasında Merkezi Kompozit Tasarım (CCD) yöntemi uygulanmıştır, çünkü Box-Behnken tasarımında, özellikle parametrelerin en düşük ve en yüksek seviyelerinde, tahminleme başarısı düşmektedir. Bu nedenle, seçilen RSM yöntemi ise parametrelerin en yüksek ve en düşük seviyelerde tahmin başarısını arttırmak amacıyla Merkezi Kompozit Tasarım olarak belirlenmiştir.

Çizelge 3.4'te belirlenen parametre ve seviyelerin CCD yöntemine göre kombinasyonları tasarım matrisi olarak verilmiştir. Seçilen yöntemde toplam 30 deney gerçekleştirilmiştir. Bu deneyler manyetik özellik kazandırılmış #4 fungal biyosorbenti ile RT13 boyarmaddesine uygulanmış, faktör olarak başlangıç boyarmadde konsantrasyonu, biyosorbent miktarı, reaksiyon süresi ve sıcaklık çalışılmıştır. Deneyler sonucunda hesaplanan biyosorpsiyon verimi (%) değerleri, Design Expert 10 paket programı kullanılarak değerlendirilmiştir. Aynı tasarım matrisinde yer alan deneyler kapsamında her bir deney seti için biyosorpsiyon kapasitesi de hesaplanmış ancak yanıt olarak biyosorpsiyon verimi (%) dikkate alınmıştır. Tüm parametrelerin doğrusal ve karesel etkilerini inceleyen varyans analizi gerçekleştirilmiş ve model oluşturulmuştur. İncelenen parametrelerin etkilerinin gösterildiği grafikler oluşturulmuştur.

Tez sonucunda elde edilen sonuçlar dikkate alındığında oluşturulan modelin başarısı ortaya çıkmaktadır. %95 güven aralığında, manyetik fungal biyosorbent (1,60 g/L) Reaktif Turuncu 13 boyarmaddesini (339,86 ppm) 34,95 °C'de 84,90 dakikada en iyi % boya giderim değeri olan %93,476 olarak tahminsel olarak elde edilmiştir. Bu koşullarda deney tekrarı yapılmış ve boya giderimi %95,765 olarak bulunmuştur. Bu değer %95 güven aralığında kalması ve özellikle tahmin edilen %93,476 değerine yakınlığı, deneylerin tekrarlanabilirliğini ve modelin tahmin gücünü göstermektedir; oluşturulan modelin başarısı ortaya çıkmaktadır (Çizelge 4.7). Ayrıca, bu MagMC'nin 308 K'da RO13 için maksimum adsorpsiyon kapasitesi 400 mg/g'a ulaşmıştır. Yanıt değişkeni için oluşturulan model, süreci temsil etmede başarılı bulunmuştur. Tüm çalışmalardan ve özellikle optimizasyon aşamasındaki doğrulama deneylerinden elde edilen sonuçlar, CCD tasarımının manyetik fungal biyokütle ile gerçekleştirilen biyosorpsiyon süreçlerinin modellenmesinde oldukça etkili ve başarılı olduğunu göstermiştir.

Manyetik fungal biyosorbent ile yapılan RT13 boyarmaddesinin renk giderimi çalışmasında aşağıdaki analiz ve hesaplamalar gerçekleştirilmiştir:

- Denge verileri Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri ile analiz edilmesi.
- Termodinamik parametrelerin hesaplanması.
- Biyosorpsiyonun kinetik değerlendirilmesi.
- Biyosorpsiyon işlemi sonrasında adsorbent olarak kullanılan #4 fungal biyosorbenti yüzeyinde bulunan RT13 boyarmaddesi ile etkileşime girebilecek olası grupların belirlenmesi için (FT-IR) analizleri yapılması.
- Biyosorbentin yüzeysel davranışlarının incelenmesi amacı ile ham ve boyarmadde ile muamele edilmiş biyosorbent sistem yüzeylerinin fiziksel nitelikleri hakkında bilgiler edinilmesi.
- Hem manyetik özellik kazandırılmamış ham biyosorbent hem de manyetik özellik kazandırılmış fungal biyosorbente ait taramalı elektron mikroskopi ve enerji yayımlı X ışını (EDX) analizleriyle biyosorbent üzerinde gerçekleştirilen manyetik modifikasyonun değerlendirilmesi.
- Farklı pH'lardaki kolloidal sistemlerin zeta potansiyelleri ölçülerek yüzey yükleri belirlenmesi.
- Hem ham hem de manyetik özellik kazandırılmış biyosorbentin X ışını kırınım analizinin yapılması ve yapısal değişikliklerin ortaya konması.
- Hem ham biyosorbentin hem de manyetik özellik kazandırılmış biyosorbentin yüzey alanı analizlerinin gerçekleştirilmesi.
- Hem biyosorpsiyon öncesi hem de sonrası manyetik fungal biyosorbent yapıları hakkında bilgi edinilmesi, adsorpsiyon sonrası yapıda bir değişim olup olmadığının belirlenmesi.
- Boyarmadde biyosorpsiyonunda kullanılan fungus tanımlanması.

- Tufalın karakterizasyonu için minör element analizi ve organik elementel (C/H/N/S) analizinin yapılması.

Tez çalışması sonucu elde edilen sonuçlar, manyetik modifiye edilmiş *Mucor circinelloides* fungus biyokütlesinin boya endüstrisindeki biyolojik arıtma sistemlerine uygulama için büyük bir potansiyele sahip olduğunu ve sulu çözeltilerden RO13 gibi boyarmaddelerin gideriminde etkili bir şekilde kullanılabileceğini göstermiştir. Buna ek olarak, bu tez çalışması, demir açısından zengin yağlı tufalden izole edilen bir fungus tarafından reaktif boyarmaddelerin etkili adsorpsiyonu üzerine ilk rapordur. Adsorpsiyon konusunda etkin olan bu fungus biyokütlesi ile diğer tehlikeli maddelerin giderimi ve suların biyolojik arıtımı üzerine çalışmaya yoğunlaşılacaktır.

## KAYNAKLAR DİZİNİ

- Abdia, O., Kazemia M., 2015, A review study of biosorption of heavy metals and comparison between different biosorbents, *Journal of Materials and Environmental Science*, 6, 1386-1399.
- Abdul-Raheim, A. R. M., El-Saeed Shimaa, M., Farag, R. K., Abdel-Raouf Manar, E., 2016, Low cost biosorbents based on modified starch iron oxide nanocomposites for selective removal of some heavy metals from aqueous solutions, *Advanced Materials Letters*, 7: 402-409.
- Acuner, E., Dilek, F.B., 2004, Treatment of Tectilon yellow 2G by *Chlorella vulgaris*, *Process Biochemistry*, 39, 623–631.
- Ahmad, T., Ahmad, K., Alam, M., 2016, Sustainable management of water treatment sludge through 3 ‘R’ concept. *Journal of Cleaner Production*, 124: 1-13.
- Ai, L., Zhou, Y., Jiang, J., 2011, Removal of methylene blue from aqueous solution by montmorillonite/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composite with magnetic separation performance. *Desalination*, 266, 72–77.
- Akbarzadeh, A., Samiei, M., Davaran, S., 2012, Magnetic nanoparticles: preparation, physical properties, and applications in biomedicine, *Nanoscale Research Letters*, 7, 144-156.
- Akgol, S., Denizli, A., 2004, Novel metal-chelate affinity sorbents for reversible use in catalase adsorption, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 28, 7-14.
- Akın, A. B., 2006, Farklı yöntemlerle hazırlanmış aktif çamur biyosorbentleriyle reaktif boyar maddelerin gideriminde adsorpsiyon hız ve verimliliklerinin karşılaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 10, 29
- Aksu, Z., Tezer, S., 2000, Equilibrium and kinetic modelling of biosorption of Remazol Black-B by *Rhizopus arrhizus* in a batch system: effect of temperature, *Process Biochemistry*, 36, 431-439
- Aksu, Z., Donmez, G., 2003, A comparative study on the biosorption characteristics of some yeasts for Remazole Blue reactive dye, *Chemosphere*, 50, 1075–1083.
- Aksu, Z., Cagatay, S.S., 2006, Investigation of biosorption of Gemazol Turquoise Blue-G reactive dye by dried *Rhizopus arrhizus* in batch ve continuous systems, *Separation Purification Technology*, 48, 24–35.
- Akyol, A.E., 2008, Reaktif tekstil boyası içeren atıksuların biyolojik yöntemlerle arıtılması, Yüksek lisans tezi, Kırıkkale Üniversitesi, 54 s.
- Ali, A., Zafar, H., Zia, M., Ul Haq, I., Phull, A. R., Ali, J. S., et al., 2016, Synthesis, characterization, applications, and challenges of iron oxide nanoparticles, *Nanotechnology Science Applied*, 9: 49-67.

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Ardisson, J. D., Macedo, W.A. A., Mikhaylova, M., Muhammed, M., 2008, Cubic versus spherical magnetic nanoparticles: The role of surface anisotropy, *Journal of American Chemical Society*, 130, 13234-13239.
- Arslan, S., 2011, Sulu ortamdan reaktif kırmızısı 198 boyar maddesinin giderimi için *Thamnidium elegans* fungal biyokütlesinin biyosorpsiyon özelliklerinin incelenmesi, Yüksek lisans tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, 101 s.
- Aslan, N., 2007, Application of response surface methodology and central composite rotatable design for modeling the influence of some operating variables of a Multi-Gravity Separator for coal cleaning, *Fuel*, 769-776.
- Atia, A. A., Donia, A. M., Al-Amrani, W. A., 2009, Adsorption/desorption behavior of acid orange 10 on magnetic silica modified with amine groups, *Chemical Engineering Journal*, 150, 55-62.
- Azin, E., Moghimi, H., 2018, Efficient mycosorption of anionic azo dyes by *Mucor circinelloides*: surface functional groups and removal mechanism study, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6, 4114-4123.
- Bae, W., Chen, W., Mulchandani, A., Mehra, R.K., 2000, Enhanced bioaccumulation of heavy metals by bacterial cells displaying synthetic phytochelatins, *Biotechnology Bioengineering*, 70, 518-24.
- Baes, C.F., Mesmer, R.E., 1976, *The Hydrolysis of Cations*. New York: John Wiley and Sons; 241-310.
- Bagchi, M., Ray, L., 2015, Adsorption behavior of Reactive Blue 4, a tri-azine dye on dry cells of *Rhizopus oryzae* in a batch system, Department of Food Technology and Biochemical Engineering, Jadavpur University, Kolkata, India.
- Bağcı, G., 2012, Atık Sulardan Reactive Red 239'un Biyosorpsiyonunun Kinetik ve Termodinamiği, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 63-78.
- Bagheri, S., Julkapli, N. M., 2016, Modified iron oxide nanomaterials: Functionalization and application, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 416, 117-133.
- Bai, R. S., Abraham T. E., 2002, Studies on enhancement of Cr(VI) biosorption by chemically modified biomass of *Rhizopus nigricans*, *Water Reserach*, 36, 1224-36.
- Bai, R. S., Abraham T. E., 2003, Studies on chromium(VI) adsorption-desorption using immobilized fungal biomass, *Bioresource Technology*; 87, 17-26.
- Baldikova, E., Politi, D., Maderova, Z., Pospiskova, K., Sidiras, D., Safarikova, M., Safarik, I., 2016, Utilization of magnetically responsive cereal by-product for organic dye removal *Journal Science Food Agriculture*, 96, 2204-2214.



### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Baldikova, E., Safarikova, M., Safarik, I., 2015, Organic dyes removal using magnetically modified rye straw, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 380, 181-185.
- Banerjee, S., Roy, S., Chen, J. W., Chakravorty, D., 2000, Magnetic properties of oxide-coated iron nanoparticles synthesized by electrodeposition, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 219, 45-52.
- Başer, İ., ve İnanıcı, Y., 1990, Boyarmadde Kimyası, Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Yayınları, 2115 s.
- Bayramoglu, G., Arica, M. Y., 2007, Biosorption of benzidine based textile dyes Direct Blue 1 and Direct Red 128 using native and heat-treated biomass of *Trametes versicolor*, *Journal Hazardous Materials*, 143, 135–143.
- Benmassaoud, Y., Villaseñor, M. J., Salghi, R., Jodeh, S., Algarra, M., Zougagh, M., Ríos, Á., 2017, Magnetic/non-magnetic argan press cake nanocellulose for the selective extraction of sudan dyes in food samples prior to the determination by capillary liquid chromatography, *Talanta*, 166, 63-69.
- Beveridge, T.J., Murray, RGE., 1976, Uptake and retention of metals by cell walls of *Bacillus subtilis*, *Journal of Bacteriology*, 127, 1502–18.
- Beveridge, T.J., 1981, Ultrastructure, chemistry and function of the bacterial Wall, *International Review of Cytology*, 72, 229–317.
- Beveridge, T. J., 1999, Structures of *Gram-negative cell* walls and their derived membrane vesicles. *Journal of Bacteriology*, 181, 4725–33.
- Boyd, G. E., Adamson, A.W., Myers L. S., 1947, The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites, II, Kinetics, *Journal American Chemical Society*, 69, 2836-2848.
- Bozanta, E., Ökmen, G., 2011, Biyosorpsiyon ve Mikroorganizmalar, Muğla Üniversitesi, Fen Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Kötekli, Muğla.
- Bradley, N., 2007, The Response Surface Methodology, Indiana University of South Bend, MSc thesis, South Bend.
- Cengiz, G., Aytar, P., Şam, M., Çabuk, A., 2014, Removal of Reactive Dyes using Magnetically Separable *Trametes versicolor* Cells as a New Composite Biosorbent, *Separation Science and Technology*, 49, 12, 1860-1871.
- Chang, J. S., Lin, C., 2001, Decolorization kinetics of a recombinant *Escherichia coli* strain harboring azo-dye-decolorizing determinants from *Rhodococcus sp.*, *Biotechnology Letters*, 23, 631-636.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Chang, P.R., Zheng, P., Liu, B., Anderson, D. P., Yu, J., Ma, X., 2011, Characterization of magnetic soluble starch-functionalized carbon nanotubes and its application for the adsorption of the dyes, *Journal Hazardous Materials*, 186, 2144-2150.
- Chen, S., Wilson, D. B., 1997, Genetic engineering of bacteria and their potential for Hg<sup>2+</sup> bioremediation, *Biodegradation*, 8, 97-103.
- Chen, W., Georgiou, G., 2002, Cell-surface display of heterologous proteins: from highthroughput screening to environmental applications, *Biotechnology and Bioengineering*, 79, 496-503.
- Chen, Y. W., Wang, J. L., 2011, Preparation and characterization of magnetic chitosan nanoparticles and its application for Cu(II) removal *Chemical Engineering Journal*, 168, 286-292.
- Chen, Z., Deng, H., Can Chen, C, Yang, Y. Xu, H., 2014, Biosorption of malachite green from aqueous solutions by *Pleurotus ostreatus* using Taguchi method, Key Laboratory of Bio-resources and Eco-environment (Ministry of Education), College of Life Science, Sichuan University, Chengdu, Sichuan 610064.
- Cheng, W., Wang, S. G., Lu, L., Gong, W. X., Liu, X. W., Gao, B. Y., Zhang, H. Y., 2008, Removal of malachite green (MG) from aqueous solutions by native and heat-treated anaerobic granular sludge, *Biochemical Engineering Journal*, 39, 538-546.
- Chio, C. H., Sharma, S. K., Muenow, D. W., 2007, The hydrates and deuterates of ferrous sulfate (FeSO<sub>4</sub>): a Raman spectroscopic study. *Journal of Raman Spectroscopy*, 38, 87-99.
- Christie, R. M., 2001, *Color Chemistry*, The Royal Society of Chemistry Cambridge United Kingdom, 205 p.
- Chung, K. T., Fluk, G.E., Andrews, A.E., 1981, Mutagenicity testing of some commonly used dyes. *Applied Environmental Microbiology*, 42, 641-648.
- Clarke, E. A., Anliker, R., 1980, *Organic Dyes and Pigments*, in: *Handbook of Environmental Chemistry, Anthropogenic Compounds, Part A*, Springer-Verlag, New York, (3) 181- 215.
- Cooney, D.O., 1999, *Adsorption Design for Wastewater Treatment*, Lewis Publishers.
- Coswell, N., Solin, S. A., 1978, Vibrational excitations of pure FeCl<sub>3</sub> and graphite intercalated with ferric chloride, *Solid State Communications*, 27, 961-967.
- Crini G., 2005, Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment, *Progress in Polymer Science*, pp. 38-70.
- Croarkin, C., Tobias, P., 2015, *Engineering Statistics e-Handbook*. Erişim Adresi: <http://www.itl.nist.gov/div898/handbook>.

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Cui, Z., Zhang, X., Yang, H., & Sun, L., 2017, Bioremediation of heavy metal pollution utilizing composite microbial agent of *Mucor circinelloides*, *Actinomucor sp.* and *Mortierella sp.*, Journal of Environmental Chemical Engineering, 5, 3616-3621.
- Czitrom, V., 1999, One Factor at a Time Versus Designed Experiments. American Statistician, 53, 126-131.
- Daengsakul, S., Mongkolkachit, C., Thomas, C., Siri, S., Thomas, I., Amornkitbamrung, V., Maensiri, S., 2009, A simple thermal decomposition synthesis, magnetic properties, and cytotoxicity of La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> nanoparticles Applied Physics A, 96, 691-699.
- Daneshvar, N., Ayazloo, M., Khataee, A.R. Pourhassan, M. 2007, Biological decolorization of dye solution containing Malachite green by *microalgae Cosmarium sp.*, Bioresource Technology, 98, 1176–1182.
- Daniels, F., Alberty, R. A., 1972, Physical Chemistry, 4th ed., John Wiley & Sons Co., New York, 513 s.
- Debrassi, A., Baccarin, T., Demarchi, C. A., Nedelko, N., Slawska-Waniewska, A., Dhuzewski, P., Bilska, M., Rodrigues, C. A., 2012a, Adsorption of Remazol Red 198 onto magnetic N-lauryl chitosan particles: equilibrium, kinetics, reuse and factorial design, Environmental Science and Pollution Research, 1594-1604.
- Debrassi, A., Correa, A. F., Baccarin, T., Nedelko, N., A. Slawska-Waniewska, A., Sobczak, K., Dluzewski, P., Greneche, J. M., Rodrigues, C. A., 2012b, Removal of cationic dyes from aqueous solutions using N-benzyl-O-carboxymethylchitosan magnetic nanoparticles, Chemical Engineering Journal, 284-293.
- Deng, J. H., Zhang, X. R., Zeng, G. M., Gong, J. L., Niu, Q. Y., Liang, J., 2013, Simultaneous removal of Cd (II) and ionic dyes from aqueous solution using magnetic graphene oxide nanocomposite as an adsorbent, Chemical Engineering Journal, 189-200.
- Dijkstra, A, Keck, W., 1996, Peptidoglycan as a barrier to transenvelope transport. Journal of Bacteriology, 178, 5555–5562.
- Dong, L., Zhipeng, Z. & Yigang, D., 2016, A simple method to prepare magnetic modified corncobs and its application for congo red adsorption. Journal Dispersion Science and Technology, 73-79.
- Dong, N., Hea, F., Xin, J., Wang, Q., Lei, Z., Su, B., 2016, A novel one-step hydrothermal method to prepare CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/graphene-like carbons magnetic separable adsorbent, Materials Research Bullet, 186-190.
- Doyle, R.J., Matthews, T.H., Streips, U.N., 1980, Chemical basis for selectivity of metal ions by the *Bacillus subtilis* cell wall, Journal of Bacteriology, 143, 471–80.

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Drbohlavova, C. J., VĤrĤy, R., Adam, V., Kizek, R., Schneeweiss, O., Hubalek, J., 2009, Preparation and properties of various magnetic nanoparticles *Sensors*, 9, 2352-2362.
- Drmota, A., Drogenik, M., Koselj, J., Źnidaršič, A., 2012, Microemulsion Method for Synthesis of Magnetic Oxide Nanoparticles, In: *Microemulsions – An Introduction to Properties and Applications*, Najjar, R., (Ed.), 191-214, IntechOpen, Rijeka, Croatia.
- Erbař, S., Olmuř, H., 2006, *Deney DŹzenleri ve İstatistik Analizleri*. Ankara: Gazi Kitabevi.
- Erdoġan, E.A., 2008, Lignin ve tekstil boya larının *Streptomyces* sp. suş ları kullanılarak Eswaramoorthi, S, Dhanapal, K. and Chauhan, D, *Advanced in textile waste water treatment: The case for UV-ozonation and membrane bioreactor for common effluent treatment plants in Tirupur, Tamil Nadu, India*. *Environment with People's Involvement & Co-ordination in India*.
- Fan, L., Luo, C., Sun, M., Li, X., Lu, F., Qiu, H., 2012. Preparation of novel magnetic chitosan/graphene oxide composite as effective adsorbents toward methylene blue. *Bioresource Technology*, 114, 703–706.
- Farah, J. Y., EL-Gendy, N. S., 2013, Performance, kinetics and equilibrium in biosorption of anionic dye Acid Red 14 by the waste biomass of *Saccharomyces cerevisiae* as a low-cost biosorbent, Cairo, Egypt, Printed.
- Farghali, A.A., Moussa, M., Khedr, M.H., 2010, Synthesis and characterization of novel conductive and magnetic nano-composites, *Journal Alloys and Compounds*, 499, 98-103.
- Ferreira, S., Bruns, R., Ferreira, H., Matos, G., David, J., Brandao, G., Dos Santos, W., 2007, Box-Behnken design: an alternative for the optimization of analytical methods. *Analytica Chimica Acta*, 597, 179-186.
- Fewson, C.A., 1988, Biodegradation of xenobiotic and other persistent compounds: The causes of recalcitrance, *Trends Biotechnology*, 6, 148-153.
- Foroutan, R., Mohammadi, R., Razinehi, J., Ramavandi, B., 2019, Performance of algal activated carbon/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic composite for cationic dyes removal from aqueous solutions, *Algal Research*, 40, 101509.
- Freundlich, H. M. F., 1906, Ŭber die adsorption in lŹsungen, *Z. Physical Chemical (Leipzig)* 57A, 385-470.
- Frey, N. A., Peng S., Cheng K., Sun S., 2009, Magnetic nanoparticles: Synthesis, functionalization, and applications in bioimaging and magnetic energy storage, *Chemical Society Reviews*, 38, 2532-2542.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Frey, D., Jugulum, R., 2006, The Mechanism by Which Adaptive One Factor at a Time Experimentation Leads to Improvement, Transactions of the ASME, 128, 1050-1060.
- Fu, Y., Viraraghavan, T., 2003, Column studies for biosorption of dyes from aqueous solutions on immobilized *Aspergillus niger* fungal biomass, Water SA, 29, 465-72.
- Fungaro, A., Yamaura, M., Carvalho, T.E.M., 2011, Adsorption of anionic dyes from aqueous solution on zeolite from fly ash-iron oxide magnetic nanocomposite, Journal of Atomic and Molecular Sciences, 2, 305-316.
- Gadd, G.M, White C., 1993, Microbial treatment of metal pollution: A working Biotechnology, TIBTECH, 11, 353-9.
- Gadd, G. M., 2000, Bioremedial potential of microbial mechanisms of metal mobilization and immobilization, Environmental Biotechnology, 11, 271-279.
- Gadd, G.M., 2008, Review, Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment.
- Gao, H., Zhao, S., Cheng X., Wang, X., Zheng, L., 2013, Removal of anionic azo dyes from aqueous solution using magnetic polymer multi-wall carbon nanotube nanocomposite as adsorbent, Chemical Engineering Journal, 223, 84-90.
- Garg, V.K., Kaushik, P., 2008, Influence of textile mill wastewater irrigation on the growth of sorghum cultivars, Applied Ecology and Environmental Research, 6, 1-12.
- Ge, F., Ye, H., Li, M. M., Zhao, B. X., 2012, Efficient removal of cationic dyes from aqueous solution by polymer-modified magnetic nanoparticles, Chemical Engineering Journal, 198-199, 11-17.
- Ge, H., Wang, C., Liu, S, Huang, Z., 2016, Synthesis of citric acid functionalized magnetic graphene oxide coated corn straw for methylene blue adsorption, Bioresource Technology, 221, 419-429.
- Gedikli, S., Aytar Çelik, P., Demirbilek, M., Mutlu, MB., Denkbaşı, E., Çabuk, A., 2019, Experimental exploration of thermostable poly( $\beta$ -hydroxybutyrates) by *Geobacillus kaustophilus* using Box-Behnken design, Journal of Polymers and the Environment, 27, 245-255.
- Georgiou, G., Poetschke, H. L., Stathopoulos, C., Francisco, J. A., 1993, Practical applications of engineering Gram-negative bacterial cell surfaces. TIBTECH, 11, 6-10.
- Givan, A., Loewenschuss, A., 1977, Matrix isolation Raman spectra of  $\text{FeCl}_3$  and  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$ , Journal of Raman Spectroscopy, 6, 84-88.

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Golab, Z., Breitenbach, M., 1995, Sites of copper binding in *Streptomyces pilosus*, Water Air Soil Pollution, 82, 713–21.
- Gomez, V., Larrenchi, M.S., Callao, M.P., 2007, Kinetik and Adsorption Study of Acid Dye Removal Using Activated Carbon, Chemosphere, 69, 1151-1158.
- Gonga, J. L., Wanga, B., Zenga, G. M., Yanga, C. P., Niua, C. G., Niua, Q. Y., Zhoua, W. J., Liang, Y., 2009, Removal of cationic dyes from aqueous solution using magnetic multi-wall carbon nanotube nanocomposite as adsorbent, Journal Hazardous Materials, 164, 1517-1522.
- Göksungur, Y., Üren, S., Güvenç, U., 2005, Biosorption of cadmium and lead ions by ethanol treated waste baker's yeast biomas, Bioresource Technology, 96, 103–9.
- Gregory P., 1990, Classification of dyes by chemical structure, In: The Chemistry and Application of Dyes, Eds. Waring, D.R., Hallas, G., Plenum Press, New York, 17-47.
- Guo, M., Qiu, G., Song, W., 2010, Poultry litter-based activated carbon for removing heavy metal ions in water, Waste Management, 30, 308-315.
- Gupta, V.K., Suhas, 2009, Application of low-cost adsorbent for dye removal- A review, Journal of Environmental Management, 90, 2313-2342.
- Güngör, G., Gedikli, S., Toptaş, Y., Akgün, D.E., Demirbilek, M., Yazıhan, N., Aytar Çelik, P., Denkbaş, E.B., Çabuk, A., 2019, Bacterial hyaluronic acid production through an alternative extraction method and its characterization, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 94, 1843-1852.
- Güral, G., 2003, Gazaltı Kaynağında Proses Parametrelerinin Optimizasyonu, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi. Eylül, İZMİR.
- Gürçüm, B.H., 2005, Tekstil Malzeme Bilgisi, 1. Basım Grafiker Yayınları, 321-328.
- Gürsu, B., Aytar Çelik, P., İlhan S., Kocabıyık, Y.E., Gedikli, S., Çabuk, A., 2017, Diversity of microfungi in acid mine drainages, Biological Diversity and Conservation, 10, 184-192.
- Hamer, D. H., 1986, Metallothionein, Annual Review of Biochemistry, 55, 913–951.
- Harikishore Kumar Reddy, D., Vijayaraghavan, K., Kim, J. A., Yun, Y-S., 2017, Valorisation of postsorption materials: Opportunities, strategies, and challenges. Advances in Colloid and Interface Science, 242, 35-58.
- Hashemian, S., Salimi, M., 2012, Nano composite a potential low cost adsorbent for removal of cyanine acid, Chemical Engineering Journal, 188, 57-63.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Hassan, M., Naidu, R., Du, J., Liu, Y., Qi, F., 2020, Critical review of magnetic biosorbents: Their preparation, application, and regeneration for wastewater treatment, *Science of the Total Environment*, 702, 134893.
- Hazardous Substance Research Centers/South and South- west Outreach Program, 2005, Environmental hazards of the textile industry, *Environmental Update #24*, Business Week.
- Ho, Y.S., McKay, G., 1998, Sorption of dye from aqueous solution by peat, *Chemical Engineering Journal*, 70, 115-124.
- Ho, Y.S., McKay, G., 2000, The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat, *Water Resources*, 34, 735-742.
- Ho, Y.S., J.C.Y. Ng, McKay, G., 2000, Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review, *Separation Purification Methods*, 29, 189-232.
- Ho, Y. S., 2004, Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions, *Scientometrics*, 59, 171-177.
- Ho, Y. S., 2006, Review of second-order models for adsorption systems, *Journal Hazardous Materials*, 136, 681-689.
- Hu, M.Z.C., Reeves, M., 1997, Biosorption of uranium by *Pseudomonas aeruginosa* strain CSU immobilized in a novel matrix, *Biotechnology Progress*, 13, 60–70.
- Hunger, K., 2003, *Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications*, Wiley-VCH: Weinheim, 660p.
- Hyeon, T., 2003, Chemical synthesis of magnetic nanoparticle, *Chemical Communications*, 8, 927-934.
- Inbaraj S., Chen, B. H., 2011, Dye adsorption characteristics of magnetite nanoparticles coated with a biopolymer poly ( $\gamma$ -glutamic acid), *Bioresource Technology*, 102, 8868-8876.
- Jasper, A., Salih, H. H., Sorial, G. A., Sinha, R., Krishnan, R., Patterson, C. L., 2010, Impact of nanoparticles and natural organic matter on the removal of organic pollutants by activated carbon adsorption, *Environmental Engineering Science*, 27, 85-93.
- Javaid, A., Bajwa, R., Shafique, U., Anwar, J., 2011, Removal of heavy metals by adsorption on *Pleurotus ostreatus*, *Biomass and Bioenergy*, 35, 1675-1682.
- Jensen, D., 1995, Efficiency comparisons of central composite designs, *Journal of Statistical Computation and Simulation*, 52, 177-183.

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Jeon, C., Höll, W.H., 2003, Chemical modification of chitosan and equilibrium study for mercury ion removal, *Water Reserach*, 37, 4770–80.
- Jiuhui, Q. U., 2008, Research progress of novel adsorption processes in water purification: A review, *Journal Environmental Science*, 20, 1-13.
- Jung, J.H., Lee, J.H., Shinkai, S., 2011, Functionalized magnetic nanoparticles as chemosensors and adsorbents for toxic metal ions in environmental and biological fields, *Chemical Society Reviews*, 40, 4464-4474.
- Jun-Xia, Y., Li-Yan W., Ru-An C., Yue-Fei Z., Zhi-Gao X., Jia G., 2013, Simple method to prepare magnetic modified beer yeast and its application for cationic dye adsorption, *Environmental Science and Pollution Research International*, 20, 543-51.
- Jun-xia Y., Ru-an C., Yue-fei Z., Zhi-gao X., Chun-qiao X., Jia G.J., 2012, A situ coprecipitation method to prepare magnetic PMDA modified sugarcane bagasse and its application for competitive adsorption of methylene blue and basic magenta, *Bioresource Technology*, 110, 160-166.
- Kanamarlapudi, S.L.R.K., Chintalpudi, V.K., Muddada, S., 2018, Application of Biosorption for Removal of Heavy Metals from Wastewater. *InTech*, 4, 69–116.
- Kang, S-Y, Lee, J-U, Kim, K-W., 2007, Biosorption of Cr(III) and Cr(VI) onto the cell surface of *Pseudomonas aeruginosa*, *Biochemical Engineering Journal*, 36, 54–8.
- Kannan, N., Rengasamy, G., 2005, Comparison of cadmium ion adsorption on various activated carbons, *Water Air Soil Pollution*, 163, 185-201.
- Kapdan, İ.K., Kargi, F., 2000, Atıksulardan Tekstil Boyar Maddelerinin Adsorpsiyonlu Biyolojik Arıtım İle Giderimi, *Turk Journal Engineering Environmental Science*, 24, 161-169.
- Kara, A., Demirbel, E., 2012, Kinetic, isotherm and thermodynamic analysis on adsorption of Cr(IV) ions from aqueous solution by synthesis and characterization of magnetic-poly(divinylbenzene-vinylimidazole) microbeads, *Water Air Soil Pollution*, 223, 2387-2403.
- Karaca, H., 2006, Tekstil boyarmaddelerinin mikrobiyal renk giderimi, yüksek lisans tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, s1-25.
- Karipoth, P., Thirumurugan, A., Joseyphus, J.R., 2013, Synthesis and magnetic properties of flower-like FeCo particles through a one pot polyol process *Journal Colloid and Interface Science*, 404, 49-55.



### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Katar, Ş., Erol, S., Aytar Çelik, P., Özdemir, M., Çabuk, A., 2017, *Taloromyces aculeatus* from acidic environment as a new fungal biosorbent for removal of some reactive dyes, *Anadolu University of Sciences & Technology-A: Applied Sciences & Engineering*, 18, 521-534.
- Kaushal, R. K., Upadhyay, K., 2014, Treatability study of low cost adsorbents for heavy metal removal from electro plating industrial effluent: A review, *International Journal of Chemical Technology Research*, 6, 1446-1452.
- Kaykıoğlu, G., Debik, E., 2006, Anaerobik Arıtım Prosesleriyle Tekstil Atıksularından Renk Giderimi, *Sigma Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, Sayı 4, 59-68.
- Kdasi, A., Idris, A., Saed, K., Guan, C., 2004, Treatment of textile wastewater by advanced oxidation processes: A review. *Global Nest. International Journal*, 6 (3), 222-230.
- Kelemen, M. V., Sharpe, J. E., 1979, Controlled cell disruption: a comparison of the forces required to disrupt different micro-organisms, *Journal Cell Science*, 35, 431-41.
- Kertmen, M., 2006, Fabrika atıklarının neden olduğu boyar madde kirliliklerinin biyolojik adsorbent kullanılarak sulu ortamdan adsorpsiyon tekniği ile uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 65 s.
- Khoo, K. M., Ting, Y. P., 2001, Biosorption of gold by immobilized fungal biomass. *Biochemical Engineering Journal*, 8, 51-9.
- Khuri, A., Mukhopadhyay, S., 2010, Response surface methodology, *WIREs Computational Statistics*, Vol. 2, pp. 128-149.
- Kiernan, J. A., 2001, Classification and naming of dyes, stains and fluorochromes, Department of Anatomy and Cell Biology, The University of Western Ontario, London, Canada.
- Kodal, P. S., 2010, Değişik biyosorbentlerle tekli ve ikili yüzey aktif madde ve boyar madde biyosorpsiyonunun incelenmesi ve yüzey aktif maddenin boyar madde biyosorpsiyonu üzerine etkilerinin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Kolenbrander, P. E., Ensign, J. C., 1968, Isolation and chemical structure of the peptidoglycan of *Spirillum serpens* cell walls, *J Bacteriol*, 95, 201-10.
- Kolhatkar, A. G., Jamison, A. C., Litvinov, D., Willson, R. C., Randall, Lee. T., 2013, Tuning the magnetic properties of nanoparticles, *International Journal Molecular Science*, 14, 15977-16009.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Konicki, W., Sibera, D., Mijowska, E., Lenzion-Bielun, Z., Narkiewicz, U., 2013, Equilibrium and kinetic studies on acid dye Acid Red 88 adsorption by magnetic  $ZnFe_2O_4$  spinel ferrite nanoparticles, *Journal Colloids Interface Science*, pp. 152-160.
- Kumari, K., and Abraham, T. E., 2007, Biosorption of anionic textile dyes by nonviable biomass of fungi and yeast, *Bioresource Technology*, 98, 1704–1710.
- Kurbanova, R., Mirzaoğlu, R., Ahmedova, G., Şeker, R., Özcan, E., 1998, *Boya ve Tekstil Kimyası ve Teknolojisi*, Selçuk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Yayınları, 263s.
- Kurniawan, A., Ochie, V., Sisnandy, A., Trilestari, K., 2011, Performance of durian shell waste as high capacity biosorbent for Cr(VI) removal from synthetic wastewater, *Ecology Engineering*, 37, 940-947.
- Kyzas, G. Z., Travlou, N. A., Kalogirou, O., Deliyanni, E. A., 2013, Magnetic graphene oxide: Effect of preparation route on reactive Black 5 adsorption, *Materials*, 28, 1360-1376.
- Lagergren, S., 1898, About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, pp. 1-39.
- Langmuir, I., 1916. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. *Journal American Chemical Society*, 38, 2221–2295.
- Lazaridis, N. K., Asouhidou, D. D., 2003, Kinetics of sorptive removal of chromium (VI) from aqueous solutions by calcined Mg–Al–CO<sub>3</sub> hydrotalcite, *Water Reserach*, pp. 2875-2882.
- Lazic, Z., 2004, *Design of Experiments in Chemical Engineering A practical Guide*, WILEY-VCH, Weinheim.
- Leitão, A. L., 2009, Potential of Penicillium species in the bioremediation field, *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 6, 1393-1417.
- Lei, C., Sun, Y., Tsang, D. C. W., Lin, D., 2018, Environmental transformations and ecological effects of iron-based nanoparticles, *Environmental Pollution*, 232, 10-30.
- Levin, L., Papinutti, L., and Forchiassin, F., 2004, Evaluation of Argentinean white rot fungi for their ability to produce lignin-modifying enzymes and decolorize industrial dyes, *Bioresource Technology*, 94, 169–176.
- Li, C., Wei Y., Liivat, A., Zhub, Y., Zhu, J., 2013, Microwave-solvothermal synthesis of  $Fe_3O_4$  magnetic nanoparticles, *Materials Letters*, 107, 23-26.
- Li, D. P., Zhang, Y. R., Zhao, X. X., Zhao, B. X., 2013, Magnetic nanoparticles coated by aminoguanidine for selective adsorption of acid dyes from aqueous solution, *Chemical Engineering Journal*, 232, 425-433.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Lombi, E, Donner, E, Tavakkoli, E, Turney, T. W., Naidu, R., Miller, B. W., et al., 2012, Fate of zinc oxide nanoparticles during anaerobic digestion of wastewater and post-treatment processing of sewage sludge, *Environmental Science & Technology*, 46, 9089-9096.
- Luo, X., Zhang, L., 2009, High effective adsorption of organic dyes on magnetic cellulose beads entrapping activated carbon, *Journal Hazardous Materials*, 171, 340-347.
- Madrakian, T., Afkhami, A., Ahmadi, M., 2012, Adsorption and kinetic studies of seven different organic dyes onto magnetite nanoparticles loaded tea waste and removal of them from wastewater samples, *Spectrochimica Acta Part A*, 99, 102-109.
- Madrakiana, T., Afkhamia, A., Ahmadi, M., Bagheri, H., 2011, Removal of some cationic dyes from aqueous solutions using magnetic-modified multi-walled carbon nanotubes, *Journal Hazardous Materials*, 196, 109-114.
- Mahmoodi, N.M., 2013, Magnetic ferrite nanoparticle–alginate composite: synthesis, characterization and binary system dye removal, *Journal Taiwan Institute Chemical Engineers*, 44, 322-330.
- Majáre, M, Bülow, L., 2001, Metal-binding proteins and peptides in bioremediation and phytoremediation of heavy metals, *TIBTECH*, 19, 67–73.
- Mak, S. Y., Chen, D. H., 2004, Fast adsorption of methylene blue on polyacrylic acid-bound iron oxide magnetic nanoparticles, *Dyes Pigments*, 61, 93-98.
- Makhado, E., Pandey, S., Ramontja, J., 2018, Microwave assisted synthesis of xanthan gum-cl-poly (acrylic acid) based-reduced graphene oxide hydrogel composite for adsorption of methylene blue and methyl violet from aqueous solution, *International Journal of Biological Macromolecules*, 119, 255-269.
- Malik, P, Terry, T. D., Bellintani, F., Perham, R. N., 1998, Factors limiting display of foreign peptides on the major coat protein of filamentous bacteriophage capsids and a potential role for leader peptidase, *FEBS Letters*, 436, 263–6.
- Manu, B., (2003). Decolourization of indigo and azo dye in semicontinuous reactors with long hydraulic retention time, PhD theses submitted to IIT Bombay, India.
- Manu, B., Chaudhari, S., 2002. Anaerobic Decolorisation of Simulated Textile Wastewater containing Azo Dyes, *Bioresource Technology*, 82 , 225-33
- Mass, R., Chaudhari, S., 2005, Adsorption and biological decolorization of azo dye Reactive Red-2 in semicontinuous anaerobic reactors, *Process Biochemistry*, 40, 699–705.

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Mauter, M. S., Zucker, I., Perreault, F., Werber, J. R., Kim, J-H., Elimelech, M., 2018, The role of nanotechnology in tackling global water challenges, *Nature Sustainability*, 1, 166-175.
- McLean, R. J. C., Beauchemin, D., Beveridge, T. J., 1992, Influence of oxidation-state on ironbinding by *Bacillus licheniformis* capsule, *Applied Environmental Microbiology*, 55, 3143–9.
- McMullan, G., Meehan, C., Conneely, A., Kirby, N., Robison, T., Nigam, P., Banat, I. M., Mrchant, R., 2001, Microbial decolourisation ve degradation of textile dyes, *Microbiology Biotechnology*, 26, 81-87.
- Mehra, R. K., Winge D. R., 1991, Metal ion resistance in fungi-molecular mechanisms and their regulated expression, *Journal of Cellular Biochemistry*, 45, 30–40.
- Mehra, R. K., Mulchandani, P., 1995, Glutathione-mediated transfer of Cu(I) into phytochelatins, *Biochemical Journal*, 307, 697–705.
- Mendenhall, W., Beaver, R.J., Beaver, B.M., 2012, *Introduction to Probability and Statistics*, Cengage Learning, 14th edition, 744 s
- Mercimek, H. A., Çolak, Ö., 2008, *Trametes versicolor*'ın tekstil boyaalarının gideriminde kullanım olanakları, *Ç.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü*, 17-3, 117-125.
- Mesas M.L., Navarrete E.R., Carrillo F., Palet C., 2011, Bioseparation of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution using cork waste biomass. Modeling and optimization of the parameters of the biosorption step, *Chemical Engineering Journal*, 174, 9-17.
- Mohamad, A., Khan, A.U., 1985, Effects of textile factory effluent on soil and crops plant, *Environmental Pollution Series A*. 37, 131-148.
- Mohan, D., Pittman, Jr CU., 2006, Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of triand hexavalent chromium from water, *Journal of Hazardous Materials*, 137, 762-811.
- Mohan, D., Sarswat, A., Ok, Y. S., Pittman, CU., 2014c, Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent – A critical review, *Bioresource Technology*, 160, 191-202.
- Montgomery, D. C., 2009, *Design and Analysis of Experiments* 7th Edition, John Wiley&Sons, Singapore.
- Morales, C. N. J., Goyanes, S., Chilotte, C., Bekeris, V., Candal, R. J., Rubiolo, G. H., 2013, One-step chemical vapor deposition synthesis of magnetic CNT–hercynite (FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) hybrids with good aqueous colloidal stability, *Carbon*, 61, 515-524.
- Mulligan, C., Yong, R., Gibbs, B., 2001, Remediation alternative treatment option for heavy metal bearing wastewaters: A review, *Bioresource Technology*, 53, 195-206.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Myers, R., 1971, Response Surface Methodolog, Allyn and Bacon, Boston.
- Nasernejad, B., EsslamZadeh, T., Bonakdar, B., EsmaailBygi, M., Zamani, A., 2005, Process Biochemistry, 1319.
- Nassar, M. M., El-Geundi, M. S., 1991, Comparative cost of colour removal from textile effluents using natural adsorbents. Journal Chemical Technology Biotechnology, 50, 257–264.
- Nejati, K., Zabihi, R., 2012, Preparation and magnetic properties of nano size nickel ferrite particles using hydrothermal method, Chemical Center Journal, 6, 23, 1-6.
- Nkosi, S. S., Mwakikunga, B. W., Sideras-Haddad, E., A. 2012, Synthesis and characterization of potential iron–platinum drugs and supplements by laser liquid photolysis, Nanotechnology, Science and Applications, 5, 27-36.
- Noh, S. H., Na, W., Jang, J. T., Lee, J. H., Lee, E. J., Moon, S. H., Lim, Y., Shin, J. S., Cheon, J., 2012, Nanoscale magnetism control via surface and exchange anisotropy for optimized ferromagnetic hysteresis, Nano Letter, 12, 3716-3721.
- Noll, K. E., Gounaris, V., Hou, W., 1992, Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control, Lewis Publishers, 347 s.
- O’neill, C., Hawkes, F. R., Hawkes, D. L., Lourenzo, N. D., Pinheiro, H. M., Dele, W. 1999, Colour on textile effluents-sources measurement, discharge consents and simulation: a review, Journal Chemical Technology Biotechnology, 74, 1009-1018.
- Ogutveren, U. B., Koparal, S., 1994, Colour removal from textile effluents by electrochemical destruction, Journal of Environmental Science and Health, 29, 1-16.
- Oladipo, A. A., Abureesh, M. A., Gazi M., 2016, Bifunctional composite from spent "Cyprus coffee" for tetracycline removal and phenol degradation: Solar-Fenton process and artificial neural network, International Journal Biological Macromolecules, 90, 89-99.
- Omar, H. H., 2008, Algal Decolorization and Degradation of Monoazo and Diazo Dyes, Pakistan Journal of Biological Sciences, 11, 1310-6.
- Pagnanelli, F., Beolchini, F., Esposito, A., Toro, L., Vegliò, F., 2003, Mechanistic modeling of heavy metal biosorption in batch and membrane reactor systems. Hydrometallurgy, 71, 201–8.
- Pahlavanzadeh, H., Keshtkar, A., Safdari, J., Abadi, Z., 2010, Biosorption of nickel (II) from aqueous solution by brown algae: Equilibrium, dynamic and thermodynamic studies. Journal of Hazardous Materials, 175, 304-310.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Pan, Z., Li, W., Fortner, J. D., Giammar, D. E., 2017, Measurement and Surface Complexation Modeling of U(VI) Adsorption to Engineered Iron Oxide Nanoparticles, *Environmental Science and Technology*, 51, 9219-9226.
- Pandey, A., Singh, P., Iyengar, L., 2007, Bacterial decolorization and degradation of azo dyes, *International Biodeterioration and Biodegradation*, 59, 73-84.
- Papinutti, L., Mouso, N., Forchiassin, F., 2006, Removal and degradation of the fungicide dye malachite green from aqueous solution using the system wheat bran *Fomes sclerodermeus*, *Enzyme Microbial Technology*, 39, 848-53.
- Patel, R., Suresh, S., 2008, Kinetic equilibrium studies on the biosorption of reactive black 5 dye by *Aspergillus foetidus*, *Bioresource Technology*, 99, 51-58.
- Pazirandeh, M., Chrisey, L. A., Mauro, J. M., Campbell, J. R., Gaber, B. P., 1995, Expression of the *Neurospora crassa* metallothionein gene in *Escherichia coli* and its effects on heavy-metal uptake, *Applied Microbiol Biotechnology*, 43, 1112-7.
- Peijnenburg, W. J., Baalousha, M., Chen, J., Chaudry, Q., Von der kammer, F., Kuhlbusch, T. A., et al., 2015, A review of the properties and processes determining the fate of engineered nanomaterials in the aquatic environment. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 45, 2084-2134.
- Peng, Q. Q., Liu, Y. G., Zeng, G. M., Xu, W. H., Yang, C. P., Zhang, J. J., (2010), Biosorption of copper(II) by immobilizing *Saccharomyces cerevisiae* on the surface of chitosan-coated magnetic nanoparticles from aqueous solution, *Journal Hazardous Materials*, 177, 676-682.
- Pham, H. L., Do, H. M., Tran, D. L., Le, V. H., Nguyen, X. P., Nguyen, A. T., Nguyen, T. N., Vu, A.T., 2011, Magnetic nanoparticles: study of magnetic heating and adsorption/desorption for biomedical and environmental applications, *International Journal Nanotechnology*, 8, 399-413.
- Pirbazari, A. E., Saberikhah, E., Gorabi, N., 2014, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles loaded onto wheat straw: an efficient adsorbent for Basic Blue 9 adsorption from aqueous solution, *Desalination Water Treatment*, 57, 4110-4121.
- Pirbazari, A. E., Saberikhah, E., Kozani, S. S. H., 2014, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-wheat straw: preparation, characterization and its application for methylene blue adsorption. *Water Resources and Industry*, 7-8, 23-37.
- Prakasham, R. S., Merrie, J. S., Sheela, R., Saswathi, N., Ramakrishna, S. V., 1999, Biosorption of chromium VI by free and immobilized *Rhizopus arrhizus* *Environment Pollution*, 104, 421-7.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Prigione, V., Varese, G. C., Casieri, L., Marchisio, V. F., 2008, Biosorption of simulated dyed effluents by inactivated fungal biomasses, *Bioresource Technology*, 99, 3559-3567.
- Qadri, S., Ganoë, A., Haik, Y., 2009, Removal and recovery of acridine orange from solutions by use of magnetic nanoparticles, *Journal Hazardous Materials*, 169, 318-323.
- Qi, B. C., Aldrich, C., 2008, Biosorption of Heavy Metals From Aqueous Solutions With Tobacco Dust, *Bioresource Technology*, 99, 5595-5601.
- Qiu, H., Lv, L., Pan, B. C., Zhang, Q., Zhang, W. M., Zhang, Q. X., 2009, Critical review in adsorption kinetic models, *Journal Zhejiang University Science A*, 10, 716-724.
- Qu, X., Wu, C., 2005, One factor at a time designs of resolution V, *Journal of Statistical Planning and Inference*, 131, 407-416.
- Qu, X., Pedro J. J., Qilin, Li A., 2013, Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment, *Water Resources*, 47, 3931-3946.
- Quintelas, C., da Silva, V. B., Silva, B., Figueiredo, H., Tavares, T., 2011, Optimization of production of extracellular polymeric substances by *Arthrobacter viscosus* and their interaction with a 13× zeolite for the biosorption of Cr(VI), *Environmental Technology*, 32, 1541–1549.
- Ramachandra, T. V., Ahalya, N., Kanamadi, R. D., 2005, Biosorption: Techniques and Mechanisms, CES Technical Report 110.
- Ravi, D., Parthasarathy, R., Vijaybhartiand, V., Suresh, S., 2014., Effect of textile dye effluent on soyabean crop journal of pharmaceutical, *Chemical and Biological Sciences*, 2(2), 111-117.
- Reid, T. M., Mortan, K. C., King, C. M. 1984, Mutagenicity of azo dyes following metabolism by different reductive/ oxidative system, *Environmental Mutagenicity*, 6, 705-717.
- Ren, Z., Xu, X., Wang, X., Gao, B., Yue, Q., Song, W., Zhang, L., Wang, H., 2016, FTIR, Raman, and XPS analysis during phosphate, nitrate and Cr(VI) removal by amine cross-linking biosorbent, *Journal of Colloid and Interface Science*, 468, 313-323.
- Report by LGC, (1999), The risk of cancer caused by textiles and leather goods coloured with azo dye, Presented, CSTEEN plenary meeting, Brussels.
- Revankar, M. S., Lele, S. S., 2007, Synthetic dye decolorization by white rot fungus, *Ganoderma sp.* WR-1, *Bioresource Technology*, 98, 775–780.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Rocher, V., Bee, A., Siaugue, J. M., Cabuil, V., 2010, Dye removal from aqueous solution by magnetic alginate beads crosslinked with epichlorohydrin, *Journal Hazardous Materials*, 178, 434-439.
- Rogers, H. J., Perkins, H. R., Ward, J. B., 1980, *Microbial cell walls and membranes*. London: Chapman and Hall.
- Romera, E., González, F., Ballester, A., Blázquez, M., Munoz, J., 2007, Comparative study of biosorption of heavy metals using different types of algae, *Bioresource Technology*, 98, 3344-3353.
- Rongcheng, W., Jiuhui, Q., Yongsheng, C., 2005, Magnetic powder MnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite – A novel material for the removal of azo-dye from water, *Water Reseraches*, 39, 630–638.
- Rosenkranz, H. S., Klopman, G., 1990, Structural basis of the mutagenicity of 1-amino-2-naphthol- based azo dyes, *Mutagenesis*, 5(2), 137-146.
- Sabino, V. V., Morales, M. P., Bomati-Miguel, O., Bautista, C., Zhao, X., Bonville, P., de Alejo, R. P., Ruiz-Cabello, J., Santos, M., Tendillo-Cortijo, F. J., Ferreiros, J., 2004, Colloidal dispersions of maghemite nanoparticles produced by laser pyrolysis with application as NMR contrast agents, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 37, 2054
- Safarikova, M., Ptackova, L., Kibrikova, I., Safarik, I., 2005, Biosorption of water-soluble dyes on magnetically modified *Saccharomyces cerevisiae* subsp. *uvarum* cells, *Chemosphere*, 59, 831-835.
- Safarik, I., Ptackova, L., & Safarikova, M., 2002, Adsorption of dyes on magnetically labeled baker's yeast cells. *European Cells and Materials*, 3(Suppl. 2), 52–55.
- Safarik, I., Rego, L. F. T., Borovska, M., Mosiniewicz-Szablewska, E., Weyda, F., Safarikova, M., 2007, New magnetically responsive yeast-based biosorbent for the efficient removal of water-soluble dyes, *Enzyme and Microbial Technology*, 40, 1551–1556.
- Safarik, I., Lunackova, P., Mosiniewicz-Szablewska, E., Weyda, F., Safarikova, M., 2007, Adsorption of water-soluble organic dyes on ferrofluid-modified sawdust. *Holzforschung*, 61, 247-253.
- Safarik, I., Safarikova, M., 2010, Magnetic fluid modified peanut husks as an adsorbent for organic dyes removal. *Physics Procedia*, 9, 274-278.
- Safarik, I., Horska, K., Safarikova, M., 2011, Magnetically modified spent grain for dye removal, *Journal Cereal Science*, 53, 78-80.



**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Safarik, I., Horska, K., Pospiskova, K., Safarikova, M., 2012, One-step preparation of magnetically responsive materials from non-magnetic powders, *Powder Technology*, 229, 285-289.
- Safarik, I., Horska, K., Svobodova, B., Safarikova, M., 2012, Magnetically modified spent coffee grounds for dyes removal, *European Food Research Technology*, 234, 345-350.
- Safarik, I., Horska, K., Pospiskova, K., Maderova, Z., Safarikova, M., 2013, Microwave assisted synthesis of magnetically responsive composite materials *Transactions on Magnetism*, 49, 213-218.
- Safarik, I., Maderova, Z., Horska, K., Baldikova, E., Pospiskova, K., Safarikova, M., 2015, Spent rooibos (*Aspalathus linearis*) tea biomass as an adsorbent for organic dye removal. *Bioremediation Journal*, 19, 183-187.
- Safarik, I., Baldikova, E., Pospiskova, K., Safarikova, M., 2016, Magnetic modification of diamagnetic agglomerate forming powder materials, *Particuology*, 29, 169-171.
- Safarikova, M., Ptackova, L., Kibrikova, I., Safarik, I., 2005, Biosorption of water-soluble dyes on magnetically modified *Saccharomyces cerevisiae* subsp. *uvarum* cells, *Chemosphere*, 59, 831-835.
- Safarikova, M., Pona, B., Mosiniewicz-Szablewska, E., Weyda, F., Safarik, I., 2008, Dye adsorption on magnetically *Chlorella vulgaris* cells, *Fresenius Environmental Bulletin*, 17, 486-492.
- Sağol, E., 2015, İstatistiksel Deney Tasarımının Çayırhan Bölgesi Linyitlerinin Flotasyonunda Uygulanması, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi.
- Salgueiro, A. M., Daniel-da-Silva, A. L., Girao, A. V., Pinheiro, P. C., Trindade, T., 2013, Unusual dye adsorption behavior of  $\kappa$ -carrageenan coated superparamagnetic nanoparticles, *Chemical Engineering Journal*, 229, 276-284.
- Salleh, M. A. M., Mahmoud, D. K., Karim, W. A., Idris, A., 2011, Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: a comprehensive review, *Desalination*, 280, 1-13.
- Salton, M. R. J., 1964, *The bacterial cell wall*. Amsterdam: Elsevier.
- Salt, D. E., Blaylock, M., Kumar, N. P., Dushenkov, V., Ensley, B. D., Chet, I., et al., 1995, Phytoremediation: a novel strategy for the removal of toxic metals from the environment using plants. *Nature biotechnology*, 13, 468-474.
- Salvi, N. A., Chattopadhyay, S., 2016, Biosorption of Azo dyes by spent *Rhizopus arrhizus* biomass, *Applied Water Science*, 7, 3041-3054.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Samuelson, P, Wernérus, H., Svedberg, M., Ståhl, S., 2000, *Staphylococcal* surface display of metal-binding polyhistidyl peptides, *Applied Environmental Microbiology*, 66, 1243–8.
- Saraf, S., Vaidya, V. K., 2015, Comparative Study of Biosorption of Textile Dyes Using Fungal Biosorbents, *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*, 2, 357-365.
- Saratale, R. G., Saratale, G. D., Chang, J. S., and Govindwar, S. P., 2009, Decolorization and biodegradation of textile dye Navy blue HER by *Trichosporon beigeli* NCIM-3326, *Journal Hazardous Materials*, 166, 1421–1428.
- Schmidt, M., 2014, *Understanding and Using Statistics*, BVT Publishing, 4th edition.
- Seesuriyachan, P., Takenaka, S., Kuntiya, A., Klayraung, S., Murakami, S., Aoki, K., 2007, Metabolism of azo dyes by *Lactobacillus casei* TISTR 1500 and effects of various factors on decolorization, *Water research*, 41, 985-992.
- Selatnia, A., Bakhti, M. Z., Madani, A., Kertous, L., Mansouri, Y., 2004a, Biosorption of Cd<sup>2+</sup> from aqueous solution by a NaOH-treated bacterial dead *Streptomyces rimosus* biomass, *Hydrometallurgy*, 75, 11–24.
- Seshadri, S., Bishop, P. L., Agha, A. M., 1994, Anaerobic/aerobic treatment of selected azo dyes in wastewater, *Waste Management*, 15, 127-137.
- Seventekin, N., 1988, Boyar Madde Kimyasına Giriş, 1. Baskı, Bornova, 125 s.
- Seydioğlu, G., 2009, Bitkisel atıkların granül aktif karbon üretiminde değerlendirilmesi, Yüksek lisans tezi, Anadolu Üniversitesi, 114 s.
- Shah, J., Jan, M. R., Jamil, S., Haq, A., 2014, Magnetic particles precipitated onto wheat husk for removal of methyl blue from aqueous solution, *Toxicology Environmental Chemical*, 96, 218-226.
- Shankar, D. S., Sreenivasa, R. B., 2012, Kinetic models in adsorption – a review, *Asian Journal Research Chemistry*, 5, 8-13.
- Sherbert, G. V., 1978, *The biophysical characterization of the cell surface*. London: Academic press.
- Sheu, C. W., Freese, E., 1973, Lipopolysaccharide layer protection of gram-negative bacteria against inhibition by long-chain fatty acids, *Journal of Bacteriology*, 115, 869–75.
- Shore, J., 1995, *Cellulosics Dyeing*, Society of Dyers and Colourists.

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Singh, K., Kumar, P., Srivastava, R., 2017, an overview of textile dyes and their removal, Department of Botany, Udai Pratap Autonomous College, Varanasi, U.P., India, Institute of Environment & Sustainable Development, Rajiv Gandhi South Campus, Banaras Hindu University, RGSC Mirzapur, India.
- Singamaneni, S., Bliznyuk, V. N., Binek, C., Tsymbal, E. Y., 2011, Magnetic nanoparticles: recent advances in synthesis, self-assembly and applications, *Journal Materials Chemistry*, 42, 16819-16845.
- Singh, K. P., Gupta, S., Singh, A. K., Sinha, S., 2011, Optimizing adsorption of crystal violet dye from water by magnetic nanocomposite using response surface modeling approach, *Journal Hazardous Materials*, 186, 1462-1473.
- Singh, K., Kumar, P., Srivastava, R., 2017, An Overview Of Textile Dyes And Their Removal Techniques: Indian Perspective, India.
- Singhal, R. K., Andersen, M. E., Meister, A., 1997, Glutathione, a first line of defense against cadmium toxicity. *FASEB*, 1, 220–3.
- Sitze, M., Schreiter, E. R., Patterson, E. V., Freeman, G., 2001, Ionic liquids based on FeCl<sub>3</sub> and FeCl<sub>2</sub> Raman Scattering and ab Initio calculations, *Inorganic Chemistry*, 40, 2298-2304.
- Sivashankar, R., Sathya, A. B., Vasantharaj, K., Sivasubramanian, V., 2014, Magnetic composite an environmental super adsorbent for dye sequestration – A review, *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 1-2, 36-49.
- Skult, F., Meng, X. J., 2009, The biosorption behavior of inactive *Aspergillus niger* modified by autoclaving in treating dye wastewater, LingFeng Undergraduate Student Research Program, Lund University.
- Slunjski, M., Cadee, K., Tattersall, J., 2000, MIEX, Resin Water Treatment Process, Aquatech Amsterdam, Netherlands.
- Solis, M., Solis A., Perez H. I., Manjarrez N., Flores M., 2012, Microbial decolouration of azo dyes: a review, *Process Biochemistry*, 47, 1723-1748.
- Song, Q., Zhang, Z. J., 2004, Shape control and associated magnetic properties of spinel cobalt ferrite nanocrystals, *Journal American Chemical Society*, 126, 6164-6168.
- Sonnenfeld, E. M., Beveridge, T. J., Koch, A. L., Doyle, R. J., 1985, Asymmetric distribution of charge on the cell wall of *Bacillus subtilis*, *Journal of Bacteriology*, 163, 1167–71.
- Sousa, C., Cebolla, A., de Lorenzo, V., 1996, Enhanced metal adsorption of bacterial cells displaying poly-His peptides, *Nature Biotechnology*, 14, 1017–20.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Sponza, D., Işık, M., Atalay, H., 2000, İndigo Boyar Maddelerinin Anaerobik Artılabilirliklerinin İncelenmesi, DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi, 2, 23-34.
- Starowicz, M., Starowicz, P., Zukrowski, J., Przewoznik, J., Lemanski, A., Kapusta, C., Banas, J., 2011, Electrochemical synthesis of magnetic iron oxide nanoparticles with controlled size, Journal of Nanoparticle Research, 13, 7167-7176.
- Sun, G., Xu, X., 1997, Sunflower stalks as adsorbents for color removal from textile wastewater, Industrial and Engineering Chemistry Research, 36, 808-812.
- Svobodova, K., Majcherczyk, A., Novotny, C., Kues, U., 2008, Implication of mycelium-associated laccase from *Irpex lacteus* in the decolourization of synthetic dyes, Bioresource Technology, 99, 463-71.
- Swartz, H. M., Bolton, J. R., Borg, D. C., Borg, Wiley, 1997, New York.
- Şen, S., Demirer, G. N., 2003, Anaerobic Treatment of Real Textile Wastewater With a Fluidized Bed Reactor, Water Research, 37, 1868-1878.
- Şener, B., Öz Aksoy, D., Aytar Çelik P., Toptaş, Y., Koca, S., Koca, H., Çabuk, A., 2018, Fungal treatment of lignites with higher ash and sulphur contents using drum type reactor, Hydrometallurgy, 182, 64-74.
- Taha, N. A., El-Maghraby, A., 2016, Magnetic peanut hulls for methylene blue dye removal: Isotherm and kinetic study. Global Nest Journal, 18, 25-37.
- Tan, K. A., Morad, N., Teng, T. T., Norli, I., Panneerselvam, P. 2012, Removal of cationic dye by magnetic nanoparticle (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) impregnated onto activated maize cob powder and kinetic study of dye waste adsorption. International Conference Environmental and Science Development, 1, 83-89.
- Tian, Y, Ji, C. Y., Zhao, M. J., vd., 2010, Preparation and characterization of baker's yeast modified by nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>: application of biosorption of methyl violet in aqueous solution, Chemical Engineering Journal, 165, 474-481.
- Tran, V. S., Ngo, H. H., Guo, W., Zhang, J., Liang, S., Ton-That, C., et al., 2015, Typical low cost biosorbents for adsorptive removal of specific organic pollutants from water, Bioresource Technology, 182, 353-363.
- Uddeholms, 2016, Material Safety Data sheet (MSDS), Millscale delivered from Uddeholms AB.
- Uygur, A., 1997, An overview of oxidative and photooxidative decolorisation treatments of textile wastewaters, JSDC, 113, 211-217.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Uzal, N., Yılmaz, L. and Yetiş, Ü., 2005. İndigo Boyama Atıklarının Ön Arıtımı: Kimyasal Çöktürme Ön Filtrasyon Süreçlerinin Karşılaştırılması. 6. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, 429-437.
- van der Wal, A., Norde, W., Zehnder, A. J. B., Lyklema, J., 1997, Determination of the total charge in the cell walls of *gram-positive bacteria*, Colloids of Surfaces B Biointerfaces, 9, 81–100.
- Vargas.K., Lopez, M. C., Tellez, S. R., 2011, Physical and Chemical of the Earth, 142.
- Vegliò, F., Beolchini, F., 1997, Removal of metals by biosorption: a review. Hydrometallurgy, 44, 301–16.
- Vijayaraghavan, K., Yun, Y. S., 2007a, Chemical modification and immobilization of *Corynebacterium glutamicum* for biosorption of Reactive black 5 from aqueous solution, Industrial Engineering Chemistry Research, 46, 608–17.
- Vijayaraghavan, K., Yun, Y. S., 2007b, Utilization of fermentation waste *Corynebacterium glutamicum* for biosorption of Reactive Black 5 from aqueous solution, Journal Hazardous Materials, 141, 45–52.
- Vijayaraghavan, K., Yun, Y. S., 2008, Bacterial biosorbents and biosorption, Division of Environmental and Chemical Engineering, Research Institute of Industrial Technology, Chonbuk National University, Chonju 561-756, South Korea.
- Vijayaraghavan, K., Yun, Y.S., 2008, Bacterial Biosorbents and Biosorption, Biotechnology Advances, 26, 266-291.
- Volesky, B., 1990, Biosorption of Heavy Metals, CRC Press, Boca Raton, FL.
- Volesky, B., 2001, Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century, Hydrometallurgy, 59, 203–16.
- Wang, S., Zhai, Y. Y., Gao, Q., Luo, W. J., Xia, H., Zhou, C. G., 2014, Highly efficient removal of Acid Red 18 from aqueous solution by magnetically retrievable chitosan/carbon nanotube: batch study, isotherms, kinetics, and thermodynamics, Chemical Engineering, 59, 39-51.
- Wang, B. E., Hu, Y. Y., 2007. Bioaccumulation versus adsorption of reactive dye by immobilized growing *Aspergillus fumigates* beads, Journal Hazardous Materials, 157, 1–7.
- Weber, W. J., Morris, C. J., 1962, Advances in Water Pollution Research: Removal of Biologically Resistant Pollutants From Waste Water by Adsorption, Paper Presented at Proceedings of International Conference on Water Pollution Symposium, vol. 2, Pergamon Press, Oxford, pp. 231-266.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- West, A., 1999, Basic Solid State Chemistry, John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, West Sussex, pp. 100-109.
- Williams, A. R., Moruzzi, V. L., Gelatt, C. D., Kubler, J., Schwarz, K., 1982, Aspects of transition-metal magnetism, *Journal Applied Physics*, 53, 2019-2023.
- Wu, D., Zheng, P., Chang, P. R., Ma, X., 2011, Preparation and characterization of magnetic rectorite/iron oxide nanocomposites and its application for the removal of the dyes, *Chemical Engineering Journal*, 174, 489-494.
- Wu, Q., Feng, C., Wang, C., Wang, Z., 2013, A facile one-pot solvothermal method to produce superparamagnetic graphene-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite and its application in the removal of dye from aqueous solution, *Colloids and Surfaces B Biointerfaces*, 101, 210-214.
- Wu, R. C., Qu, J. H., He, H., 2004, Removal of azo-dye Acid Red B (ARB) by adsorption and combustion using magnetic CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> powder, *Applied Catalysis B*, 48, 49-56.
- Wu, R. C., Qu, J. H., Chen, Y. S., 2005, Magnetic powder MnOFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – a novel material for the removal of azo-dye from water, *Water Research*, 39, 630-638.
- Wu, W., He, Q., Chen H., Tang, J., Nie, L., 2007, Sonochemical synthesis, structure and magnetic properties of air stable Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Au nanoparticles *Nanotechnology*, 18, 145609.
- Wu, Z., Wu, J., Xiang H., Chun, M. S., Lee, K., 2006, Organosilane-functionalized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite particles as effective magnetic assisted adsorbents, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 279, 167-174.
- Wua, S., Suna, A., Zhai, F., Wang, J., Xua, W., Zhang, Q., Volinsky, A. A., 2011, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles synthesis from tailings by ultrasonic chemical co-precipitation, *Materials Letter*, 65, 1882-1884.
- Xia, Y., Dai, X., Huang, S., Tian, X., Yang, H., Li, Y., Liu, Y., Zhao, M., 2013, Fast and highly efficient removal of methylene blue by a novel EDTAD-modified magnetic chitosan material, *Desalination Water Treatment*, 51, 7586-7595.
- Xiangliang, P, Jianlong, W, Daoyong, Z. 2005, Biosorption of Pb(II) by *Pleurotus ostreatus* immobilized in calcium alginate gel, *Biochemical Process*, 40, 2799–803.
- Xiao, J. D., Qiu, L. G., Jiang, X., Zhu, Y. J., Ye, S., Jiang, X., 2013, Magnetic porous carbons with high adsorption capacity synthesized by a microwave-enhanced high temperature ionothermal method from a Fe-based metal-organic framework, *Carbon*, 59, 372-382.
- Xie, Y., Qian, D., Wu, D., Ma, X., 2011, Magnetic halloysite nanotubes/iron oxide composites for the adsorption of dyes, *Chemical Engineering Journal*, 168, 959-963.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Xu, H., Zhang, Y., Jiang, Q., Reddy, N., Yang, Y., 2013, Biodegradable hollow zein nanoparticles for removal of reactive dyes from wastewater, *Journal Environmental Management*, 125, 33-40.
- Xu, J., Yang, H., Fu, W., Du, K., Sui, Y., Chen, J., Zeng, Y., Li, M., Zou, G., 2007, Preparation and magnetic properties of magnetite nanoparticles by sol-gel method, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 309, 307-311.
- Yaman, H., 2009, Sulu çözeltilerden anorganik tekstil boyarmaddelerinin *Bacillus subtilis* ile biyosorpsiyonunun incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, 54s.
- Yan, G., Viraraghavan, T., 2001, Heavy metal removal in a biosorption column by immobilized *M. rouxii* biomass, *Bioresource Technology*, 78, 243-9.
- Yan, H., Li, H., Yang, H., Li, A., Cheng, R., 2013, Removal of various cationic dyes from aqueous solutions using a kind of fully biodegradable magnetic composite microsphere, *Chemical Engineering Journal*, 223, 402-411.
- Yang, H., Yuan, B., Lu, Y. B., Cheng, R. S., 2009, Preparation of magnetic chitosan microspheres and its applications in wastewater treatment, *Science in China Series B*, 52, 249-256.
- Yao, Y., Miao, S., Liu, S., Ma, L. P., Sun, H., Wang, S., 2012, Synthesis, characterization, and adsorption properties of magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@graphene nanocomposite, *Chemical Engineering Journal*, 184, 326-332.
- Yavuz, H., Denizli, A., Gungunes, H., Safarikova, M., Safarik, I., 2006, Biosorption of mercury on magnetically modified yeast cells, *Separation Purification Technology*, 52, 253-260.
- Yee, N., Fein, J., 2001, Cd adsorption onto bacterial surfaces: a universal adsorption edge? *Geochim Cosmochim Acta*, 65, 2037-42.
- Yeşildali, S. K., Pekin, G., Bermek, H., Arsla-Alaton, I., Orhon, D., and Tamerler, C., 2006, Bioremediation of textile azo dyes by *Trichophyton rubrum* LSK-27, *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 22, 1027-1031.
- Yu, J. X., Wang, L. Y., Chi, R. A., Zhang Yue-Fei, Xu Zhi-Gao, Guo J., 2013, A simple method to prepare magnetic modified beer yeast and its application for cationic dye adsorption, *Environmental Science Pollution Reserach*, 20, 543-51.
- Yu, Y., Yu, L., Shih, K., Chen, J. P., 2018, Yttrium-doped iron oxide magnetic adsorbent for enhancement in arsenic removal and ease in separation after applications, *Journal of Colloid and Interface Science*, 521, 252-260.

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Zenk, M. H., 1996, Heavy metal detoxification in higher plants: a review. *Gene*, 179, 21–30.
- Zeroual, Y., Kim, B. S., Kim, C. S., Blaghen, M., Lee, K. M., 2006, Biosorption of Bromophenol Blue from aqueous solutions by *Rhizopus sitonifer* biomass, *Water, Air, Soil, Pollution*, 177, 135-146.
- Zhang, W., Liang, F., Li, C., Qiu, L. G., Yuan, Y. P., Peng, F. M., Jiang, X., Xie, A. J., Shen, Y. H., Zhu, J. F., 2011, Microwave-enhanced synthesis of magnetic porous covalent triazine-based framework composites for fast separation of organic dye from aqueous solution, *Journal Hazardous Materials*, 186, 984-990.
- Zhang, X., Yang, H. Cui, Z., 2017, *Mucor circinelloides*: efficiency of bioremediation response to heavy metal pollution *Toxicology Reserach*, 6, 442-447.
- Zhang, Y. R., Wang, S. Q., Shen, S. L., Zhao, B. X., 2013, A novel water treatment magnetic nanomaterial for removal of anionic and cationic dyes under severe condition, *Chemical Engineering Journal*, 233, 258-264.
- Zhang, Z., Kong, J., 2011, Novel magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C nanoparticles as adsorbents for removal of organic dyes from aqueous solution, *Journal Hazardous Materials*, 193, 325-329.
- Zhang, H. K. Lu, H., Wang, J., Liu, G.F. and Zhou, J.T. 2014. Acclerating Effect of Ghraphine oxide on Declourization of Acid Red 18 by *Shewanella algae*. *Apply Biochemical Biotechnology*, 174, 602-611.
- Zhao Y., Qiu Z., Huang J., 2008, Preparation and analysis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles used as targeted-drug carriers, *China Journal of Chemical Engineering*, 16, 451-455.
- Zhao, Y., Xia, Y., Yang, H., Wang, Y., Zhao, M., 2014, Synthesis of glutamic acid-modified magnetic corn straw: equilibrium and kinetic studies on methylene blue adsorption. *Desalination Water Treatment*, 52, 199-207.
- Zhao, X., Hardin, I. R., 2007, HPLC and spectrophotometric analysis of biodegradation of azo dyes by *Pleurotus ostreatus*, *Dyes and Pigments*, 73, 322–325.
- Zhen, G., Muir, B. W., Moffat, B. A., Harbour, P., Murray, K. S., Moubaraki, B., Suzuki, K., Madsen, I., Agron-Olshina, N., Waddington, L., vd., 2011, Comparative study of magnetic behavior of spherical and cubic superparamagnetic iron oxide nanoparticles, *Journal Physical Chemistry C*, 115, 327-334.
- Zheng, H., Qi J., Jiang, R., Gao, Y., Li, X., 2015, Adsorption of malachite green by magnetic litchi pericarps: A response surface methodology investigation. *Journal Environmental Management*, 162, 232-239.



**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Zhou, L., Jin, J., Liu, Z., Liang, X., Shang, C., 2011, Adsorption of acid dyes from aqueous solutions by the ethylenediamine-modified magnetic chitosan nanoparticles, *Journal Hazardous Materials*, 185, 1045-1052.
- Zhu, H. Y., Jiang, R., Xiao, L., Li, W., 2010, A novel magnetically separable  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /crosslinked chitosan adsorbent: Preparation, characterization and adsorption application for removal of hazardous azo dye, *Journal Hazardous Materials*, 179, 251-257.
- Zhu, H. Y., Fu, Y. Q., Jiang, R., Yao, J., Xiao, L., Zeng, G. M., Zhao, S. L., Wang, Y., 2011, Adsorption removal of congo red onto magnetic cellulose/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /activated carbon composite: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Chemical Engineering Journal*, 173, 494-502.
- Zhu, H. Y., Fu, Y. Q., Jiang, R., Yao, J., Xiao, L., Zeng, G. M., 2012, Novel magnetic chitosan/poly(vinyl alcohol) hydrogel beads: Preparation, characterization and application for adsorption of dye from aqueous solution, *Bioresource Technology*, 105, 24-30.
- Zou, J., Chai, W., Liu, X., Li, B., Zhang, X., Yin, T., 2016, Magnetic pomelo peel as a new absorption material for oil-polluted water. *Desalination Water Treatment*, 57, 12536-12545.
- Zollinger, H., 1991, *Colour Chemistry Synthesis Properties and Application of Organic Dyes and Pigments*, VCH New York, 92-102.
- Zuorro, A., Di Battista, A., Lavecchia, R., 2013, Magnetically modified coffee silverskin for the removal of xenobiotics from wastewater. 16th International Conference on Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction, 35, 1375-1380.
- Zuorro, A., Lavecchia, R., Natali, S., 2014, Magnetically modified agro-industrial wastes as efficient and easily recoverable adsorbents for water treatment, *Chemical Engineering Transactions*, 38, 349-354.