

Atık Biyokütleyle İmmobilize *Mucor plumbeus* Hücrelerinin Reaktif Boyarmadde
Biyosorpsiyon Özellikleri

Nurgül DUMAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Mayıs 2023

Reactive Dye Biosorption Properties of *Mucor plumbeus* Cells Immobilized to Waste
Biomass

Nurgül DUMAN

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemistry

May 2023

Atık Biyokütleyle İmmobilize *Mucor plumbeus* Hücrelerinin Reaktif Boyarmadde
Biyosorpsiyon Özellikleri

Nurgül DUMAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Anabilim Dalı
Biyokimya Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Prof. Dr. Tamer AKAR

Mayıs 2023

ONAY

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Nurgül Duman'ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “Atık Biyokütleyle İmmobilize *Mucor plumbeus* Hücrelerinin Reaktif Boyarmadde Biyosorpsiyon Özellikleri” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğın ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek oybirliğı ile kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Tamer AKAR

İkinci Danışman : -

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye : Prof. Dr. Tamer AKAR

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Ekrem TUNCA

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Sema ÇELİK

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih vesayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Hürriyet ERŞAHAN
Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Prof. Dr. Tamer Akar danışmanlığında hazırlamış olduğum “Atık Biyokütleyle İmmobilize *Mucor plumbeus* Hücrelerinin Reaktif Boyarmadde Biyosorpsiyon Özellikleri” 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. 22/05/2023

Nurgül DUMAN

İmza

ÖZET

Bu çalışmada *Mucor plumbeus* hücreleri pasif immobilizasyon tekniğiyle gül işleme prosesi atık biyokütlesi yüzeyine immobilize edilerek yeni bir kompozit biyosorban hazırlanmıştır. Immobilize biyosorbanın RM49 boyarmaddesine yönelik renk giderim karakteristikleri pH, biyomateryal dozajı, temas süresi ve akış hızı gibi parametreler üzerinden araştırılmıştır. Kinetik modelleme için Lagergren'in yalancı birinci-derece kinetik modeli ve yalancı-ikinci-derece kinetik modeli kullanılmıştır. Renk giderim prosesinin denge verileri ise Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri ile değerlendirilmiştir. Modelleme çalışmalarından biyosorpsiyonun yalancı ikinci derece kinetik modeli ve Freundlich izoterm modeli ile uyumlu olduğu gözlenmiştir. Geliştirilen immobilize biyosorban ayrıca kırılma noktası, rejenerasyon potansiyeli ve sentetik atıksuda renk giderim performansı bakımından da değerlendirilmiştir. IR analizleri ile materyalin karakterizasyonu sağlanmıştır. Hem kesikli sistemde hem de sürekli sistemde renk giderim verimi %90'ın üzerinde olan önerilen immobilize biyosorbanın sulu ortamdan reaktif boyarmadde uzaklaştırılmasında etkili bir alternatif olabileceği öngörülmüştür.

Anahtar kelimeler: Biyosorpsiyon, *Mucor plumbeus*, pasif immobilizasyon, gül atığı.

SUMMARY

In this study, a new composite biosorbent was prepared by immobilizing *Mucor plumbeus* cells on the waste biomass surface of the rose processing process by passive immobilization technique. The decolorization characteristics of the immobilized biosorbent for the RM49 dye were investigated over parameters such as pH, biomaterial dosage, contact time and flow rate. Lagergren's pseudo-first-order kinetic model and the pseudo-second-order kinetic model were used for kinetic modelling. The equilibrium data of the decolorization process were evaluated with Langmuir and Freundlich isotherm models. From the modeling studies, it was observed that the biosorption was compatible with the pseudo-second order kinetic model and the Freundlich isotherm model. The developed immobilized biosorbent was also evaluated in terms of breakthrough point, regeneration potential and synthetic wastewater decolorization performance. The material was characterized by IR analysis. The proposed immobilized biosorbent, which has a decolorization efficacy of more than 90% in both batch and continuous systems, is expected to be an effective and alternative for removing reactive dye from aqueous environments.

Keywords: Biosorption, *Mucor plumbeus*, passive immobilization, rose waste.

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans öğrenimim sürecinde danışmanlığımı üstlenerek tecrübe ve bilgisiyle, bilimsel çalışmalarımı destekleyerek tez sürecime ışık tutan danışman hocam Prof. Dr. Sayın Tamer AKAR'a,

Deneysel çalışmalarım sürecince her türlü bilgisini, hoşgörüsünü, desteğini ve yardımını yanımda hissettiğim Hocam Sayın Prof. Dr. Sibel AKAR'a

Gerek deneysel çalışmalarım gerekse tez yazım aşamalarındaki destekleriyle motivasyonuma destek olan Dr. Öğr. Üyesi Sema ÇELİK, Doç. Dr. Fatih SAYIN ve arkadaşım Büşra Nur PEHLİVAN'a,

Öğrenim hayatımın tamamında maddi ve manevi boyuttaki desteklerini asla esirgemeyen, başarılı olmam için her türlü fedakarlığı yaparak bu günlere başarıyla ulaşmamı sağlayan, sonsuz özverileriyle her zaman yanımda hissettiğim AİLEM'e

Sonsuz teşekkürler.

Nurgül DUMAN

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	vi
SUMMARY.....	vii
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xiv
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	3
3. BOYARMADDELER	7
3.1. Boyarmaddelerin sınıflandırılması	8
3.1.1. Boyarmaddelerin çözünürlüklerine göre sınıflandırılması	8
3.1.1.1. <u>Suda çözünen boyarmaddeler</u>	8
3.1.1.2. <u>Suda çözünmeyen boyarmaddeler</u>	9
3.1.2. Boyarmaddelerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması	10
3.1.2.1. <u>Azo boyarmaddeleri</u>	10
3.1.2.2. <u>Nitro boyarmaddeleri</u>	10
3.1.2.3. <u>Triarilmetan boyarmaddeleri</u>	10
3.1.2.4. <u>Antrakinin boyarmaddeleri</u>	11
3.1.3. Boyarmaddelerin uygulama şekillerine göre sınıflandırılması	11
3.1.3.1 <u>Asidik boyarmaddeler</u>	11
3.1.3.2. <u>Bazik boyarmaddeler</u>	12
3.1.3.3. <u>Direkt boyarmaddeler</u>	12
3.1.3.4 <u>Dispers boyarmaddeler</u>	13
3.1.3.5 <u>Mordan boyarmaddeler</u>	14
3.1.3.6. <u>Metal Kompleks Boyalar</u>	14
3.2. Boyarmaddelerin Endüstride Kullanımının Etkileri	15
3.3. Boyarmaddelerin Çevreye Olan Etkileri.....	16

İÇİNDEKİLER

Sayfa

4. BOYARMADDE İÇEREN ATIKSULARI ARITIM YÖNTEMLERİ	17
4.1. Biyolojik arıtım yöntemleri.....	19
4.2. Kimyasal arıtım yöntemleri.....	21
4.3. Fiziksel arıtım yöntemleri	23
5. BİYOSORPSİYON	25
5.1. Biyosorpsiyon tarihine genel bakış.....	27
5.2. Biyosorpsiyon çalışmalarında kullanılan biyosorbentler	30
5.3. Fungal Biyokütleler ile Boyarmadde Biyosorpsiyonu.....	32
5.3.1. <i>Mucor plumbeus</i> fungal kültürü ve özellikleri	35
5.4. Biyosorpsiyonda Kullanılan Fungal Biyokütlelerin İmmobilizasyonu	35
5.5. Boyarmadde Biyosorpsiyon Sürecini Etkileyen Faktörler.....	36
5.6. Biyosorpsiyon Kinetiği	37
5.6.1. Biyosorpsiyon için Lagergren yalancı birinci ve ikinci dereceden kinetik denklemler	38
5.6.1.1. <u>Lagergren'in yalancı birinci derece kinetik modeli</u>	38
5.6.1.2. <u>Yalancı ikinci dereceden kinetik modeli</u>	38
5.7. Biyosorpsiyon İzotermi.....	39
5.7.1. Langmuir izoterm modeli	39
5.7.2. Freundlich izoterm modeli	40
5.8. Biyosorpsiyon Termodinamiği.....	40
6. MATERYAL VE YÖNTEM	42
6.1. Fungal Biyosorbannın Hazırlanması	42
6.2. İmmobilizasyon Destek Malzemesinin Hazırlanması ve <i>Mucor plumbeus</i> Hücrelerinin İmmobilizasyonu.....	43
6.3. Reaktif ve çözeltiler	43
6.4. Kesikli sistemde biyosorpsiyon çalışmaları	43
6.5. Sürekli sistemde biyosorpsiyon çalışmaları	44
6.6. Karakterizasyon çalışmaları	45
6.7. Atıksu ortamında biyosorpsiyon çalışmaları.....	45

İÇİNDEKİLER

Sayfa

7. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	47
7.1. RM49 Biyosorpsiyonuna Çözeltinin Başlangıç pH'sının Etkisi	47
7.2. RM49 Biyosorpsiyonuna Biyosorban Miktarının Etkisi	49
7.3. RM49 Biyosorpsiyonuna Temas Süresinin Etkisi ve Biyosorpsiyon Kinetiği	51
7.4. RM49 Biyosorpsiyonunun İzoterm Modelleri ile Değerlendirilmesi	52
7.5. RM49 Biyosorpsiyonunun Termodinamiği	54
7.6. RM49 Biyosorpsiyonuna İyonik Şiddetin Etkisi.....	55
7.7. Sürekli Sistemde İmmobilize Biyosorbanın ile RM49 Biyosorpsiyon Performansı.....	55
7.7.1. Sürekli Sistemde RM49 Biyosorpsiyonuna Akış Hızının Etkisi	56
7.7.2. Sürekli Sistemde RM49 Biyosorpsiyonuna Biyosorban Miktarının Etkisi	57
7.7.3. Sürekli Sistemde RM49 Biyosorpsiyonu İçin Kırılma Noktası Analizi.....	58
7.8. Desorpsiyon ve tekrar kullanılabilirlik	59
7.9. İmmobilize Biyosorbanın Sentetik Atıksu Ortamında Biyosorpsiyon Performansı	60
7.10. IR Analizi	60
8. SONUÇ VE ÖNERİLER	63
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	64

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.1. Asit Mavisi 78 boyarmaddesinin yapısı	12
3.2. Kristal Menekşe boyarmaddesinin yapısı.....	12
3.3. Direkt Sarı 24 boyarmaddesinin yapısı	13
3.4. Dispers Mavi 6 boyarmaddesinin yapısı	13
3.5. Mordan Kırmızısı 11'in yapısı.....	14
3.6. Ditiolen metal kompleks boyarmaddesinin yapısı.	15
3.7. Çevresel boyarmadde kontaminasyonunda rolü olan endüstriler	15
4.1. Geleneksel su arıtma sistemi	19
5.1. Biyosorpsiyon süreci	26
7.1. İmmobilize biyosorban ile RM49 biyosorpsiyonuna başlangıç pH'sının etkisi	47
7.2. RM49 boyarmaddesinin kimyasal yapısı	48
7.3. İmmobilize biyosorbanın farklı pH değerlerindeki zeta potansiyeli.....	49
7.4. Serbest ve immobilize biyosorbanlar ile RM49 biyosorpsiyonuna biyosorban miktarının etkisi.....	50
7.5. İmmobilize biyosorban ile RM49 biyosorpsiyonu için elde edilen kinetik eğriler ve deneysel veriler.....	51
7.6. İmmobilize biyosorban ile RM49 biyosorpsiyonu için farklı sıcaklıklardaki genel izoterm grafiği	53
7.7. İmmobilize biyosorban ile RM49 biyosorpsiyonuna iyonik şiddetin etkisi.....	55
7.8. Sürekli sistemde immobilize biyosorban ile RM49 biyosorpsiyonuna akış hızının etkisi.....	56
7.9. Sürekli sistemde immobilize biyosorban ile RM49 biyosorpsiyonuna biyosorban miktarının etkisi.....	57
7.10. Sürekli sistemde immobilize biyosorban ile RM49 biyosorpsiyonu için kırılma noktası analizi	58
7.11. Sürekli sistemde immobilize biyosorbanın RM49 biyosorpsiyon/desorpsiyon verimi.....	59
7.11. RM49 biyosorpsiyonundan önce ve sonra immobilize biyosorbanın IR spektrumu	61

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
3.1. Kimyasal yapılarına göre kromojen grupların gösterilmesi	8
4.1. Çevreye salınacak boyarmadde atıksuların uluslararası standardı.....	18
4.2. Çeşitli biyolojik boyarmadde giderme yöntemlerinin avantajları ve dezavantajları	20
4.3. Çeşitli kimyasal boyarmadde giderme yöntemlerinin avantajları ve dezavantajları	21
4.4. Çeşitli fiziksel boyarmadde giderme yöntemlerinin avantajları ve dezavantajları	23
5.1. Biyosorpsiyon ve biyobirikim özelliklerinin karşılaştırılması	25
5.2. Biyobirikim ve biyosorpsiyon süreçlerinin gelişiminin kısa kronolojisi	28
5.3. Sulu ortamdan boyarmadde biyosorpsiyonunda son dönemde kullanılan biyokütlelere bazı örnekler	31
5.4. Boyarmadde biyosorpsiyonunda kullanılan fungal materyallere bazı örnekler	34
6.1. <i>M. plumbeus</i> kültürünün sıvı besiyeri bileşenleri ve miktarları.....	42
6.2. Sentetik atıksu içeriği	45
7.1. İmmobilize biyosorban ile RM49 biyosorpsiyonuna ait kinetik parametreler	52
7.2. İmmobilize biyosorban ile RM49 biyosorpsiyonuna ait izoterm parametreleri	53
7.3. İmmobilize biyosorban ile RM49 biyosorpsiyonuna ait termodinamik parametreler ..	54

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
IR	Infrared
UV	Ultraviyole
°C	Santigrat derece
pH	Çözeltideki hidrojen iyonu molar derişiminin eksi logaritması (birimsiz)
L	Litre
mg	Miligram
mL	Mililitre
T	Sıcaklık (°C)
t	Zaman (dk)
V	Hacim (L)
dk	Dakika
C_0	Çözeltideki başlangıç boyarmadde derişimi (mg/L)
C_d	Dengede çözeltide kalan boyarmadde derişimi (mg/L)
cm	Santimetre
k_1	Yalancı-birinci-derece kinetik modeli hız sabiti (1/dk)
k_2	Yalancı-ikinci-derece kinetik modeli hız sabiti (g/mg.dk)
K_L	Langmuir izoterm sabiti (L/mol)
K_F	Freundlich sabiti $((\text{mol g}^{-1})(\text{mol L}^{-1})^{-1/n})$
m	Kütle (g)
n	Freundlich izoterm sabiti (birimsiz)
q_d	Denge zamanında sorplanan madde miktarı (mol/g, mg/g)
q_m	Teorik doygunluk kapasitesi (mol/g, mg/g)
q_t	Farklı t zamanlarında sorplanan madde miktarı (mol/g, mg/g)
R	İdeal gaz sabiti (atm.L/mol.K)
RM49	Reaktif Mavi 49
RS2	Reaktif Sarı 2
RK198	Reaktif Kırmızı 198

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Tekstil, boya, petrol, demir-çelik, kağıt baskı, çözücü, ilaç, gibi çok sayıda endüstri fazla miktarlarda su ve organik kökenli kimyasallar kullanmaktadır. Bu kimyasallar kimyasal bileşim, moleküler ağırlık, toksisite vb. bakımından büyük bir fark gösterir. Bu endüstrilerin atık suları da bu tür kirleticileri içerebilir ve etkin bir şekilde arıtılması gerekmektedir. Yaygın organik kirleticilerden olan sentetik boyarmaddeler, tekstil, kağıt, matbaa gibi endüstrilerde ve boyahanelerde sıklıkla kullanılmaktadır. Boyarmaddeler, ışığın azalmasına neden olmasıyla sudaki yaşamda fotosentetik aktiviteyi önemli ölçüde etkileyebilmekte ve ayrıca aromatiklerin, metallerin, klorürlerin vb. varlığından dolayı sucul yaşam için toksik olabilmektedir. Boya endüstrisi kökenli atıksular yüksek biyolojik ve kimyasal oksijen ihtiyacı ve toksik bileşik içeriklerinin yanında renk açısından da arıtılması gereken atıksulardan biridir (Aksu,2005).

Sentetik boyarmaddelerin kimyasal dayanıklılığı ve buna bağlı olarak biyolojik parçalanmaların zorluğu, geleneksel atık su arıtma sistemlerinin renkli atık suların arıtılmasındaki etkinliğini azaltmaktadır. Boyarmadde içeren atık sular genel olarak fiziksel/kimyasal arıtma işlemleriyle arıtılır. Bunlar kimyasal pıhtılaşma/flokülasyon, oksidasyon, iyon değişimi, ozonlama, ışınlama, çökeltme ve adsorpsiyonu içerir. Bu arıtma yöntemlerinin aşırı miktarda kimyasal kullanımı konsantre çamur birikimi, yüksek işletme maliyetleri, düşük renk giderim verimi gibi dezavantajları bulunmaktadır. Son yıllarda yapılan çalışmalar, atık sulardaki boyarmaddelerin gideriminde çevre dostu biyoteknolojik yöntemlere odaklanmıştır (Aksu, 2005).

Arıtımda alternatif biyoteknolojik proseslerden biri olan biyosorpsiyon uzun zamandan beri bilinmektedir ancak son yıllarda düşük maliyeti ve çevre dostu niteliği ile dikkat çekmektedir. Biyosorpsiyon, biyolojik materyallerin sulu çözeltilerden çeşitli kirleticileri biyolojik, fiziksel ve kimyasal mekanizmalar yoluyla uzaklaştırmasıdır (Adeniye ve Ighalo, 2019; Thirunavukkarasu vd., 2021).

Arıtımda alternatif ve yenilikçi atıksu arıtma tekniklerin artan ihtiyacı nedeniyle son yıllarda alg, mantar, bakteri ve maya gibi biyolojik materyallerin boyarmadde gideriminde ve geri kazanımında kullanımı dikkat çeken uygulamalara konu olmaktadır.

Bu materyallerin geniş ölçek uygulamaları ise fiziksel özellikleriyle ilgili problemler nedeniyle geliştirilmeye ihtiyaç duymaktadır. Biyokütlenin düşük yoğunluğu ve mekanik mukavemeti, dağınık katı fazının sıvı fazdan ayrılmasında zorluklara neden olabilir ve bu da uygun maliyetli proses tasarımının geliştirilmesinde sınırlama sebebidir. Bu bağlamda immobilizasyon işlemi etkili bir çözüm olarak değerlendirilmektedir. Immobilizasyon, kovalent bağlama, fiziksel adsorpsiyon, kapsülleme , tutuklama ve çapraz bağlama gibi farklı yöntemlerle gerçekleştirilebilir . Tüm bu yöntemler arasında, fiziksel adsorpsiyon en basitidir ve enzimleri de içeren çeşitli materyallerin destek materyallerine tutturulması için yaygın olarak kullanılır (Iqbal ve Saeed, 2007; Khalid vd., 2022).

Çalışmamızda, *Mucor plumbeus* fungal hücreleri gül atığı biyokütlesi desteğiyle immobilize edilerek yeni tip bir immobilize biyosorban hazırlanmıştır. Kesikli ve sürekli operasyon koşullarında sulu ortamdan Reaktif Mavi 49 (RM49) boyarmaddesinin uzaklaştırılması için geliştirilen bu immobilize materyal ile biyosorpsiyon süreci incelenmiştir. Bu amaçla pH, biyosorban dozu, renk giderim süresi, ortam sıcaklığı, başlangıç boyarmadde konsantrasyonu, iyonik şiddet, akış hızı ve rejenerasyon gibi deneysel parametreler incelenmiştir. Deneysel sonuçlar çeşitli izoterm ve kinetik modellerine uygunlukları bakımından değerlendirilmiştir. IR analizi ve zeta potansiyeli ölçümleri ile immobilize biyosorbanın hedef boyarmadde ile etkileşimi açıklanmaya çalışılmıştır.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Dünya nüfusunda artış ve hızla gelişen teknolojinin beraberinde getirdiği, su kirliliği yaygın bir kirlilik türü olarak önemli bir çevresel problemi oluşturmaktadır. Kağıt, plastik ve boyama gibi çok çeşitli endüstriyel sektörlerde üretilen atıklar, farklı renkli pigmentlerin uygun olmayan şekilde bertaraf edilmesi su kaynaklarını kirletmektedir. Endüstriyel atıksulardan boyarmaddeleri gidermek için birçok teknik kullanılmıştır. Bu bağlamda, tekstil gibi endüstrilerin atık sularının ana bileşenlerinden olan sentetik boyarmaddelerin biyosorbanlar ile giderimine dayanan biyosorpsiyon çalışmaları dikkat çekmektedir. Biyosorpsiyon, özellikle boyarmaddeler gibi kolayca biyolojik olarak parçalanamayan kirleticileri atık sudan uzaklaştırmak için uygun maliyetli ve çevre dostu bir prosestir. Bakteriler, mantarlar, algler ve mayalar gibi ölü veya canlı organizmaların yanı sıra tarımsal atıklar, bu proses için alternatif biyosorbanlar olarak kabul edilir. Son dönemde biyosorban olarak kullanılacak materyalleri modifiye etmek için kullanılan tekniklerden olan immobilizasyon ise biyosorpsiyon sürecinin önemli bir parçası olmuştur. Bu hücre immobilizasyon yöntemi, çevre kirliliğini %60'tan fazla kontrol etmede etkili ve umut verici bir biyoteknolojik yöntemdir. Literatürde yer alan immobilizasyon işlemine dayalı çeşitli çalışmalar araştırılarak bazıları aşağıda özetlenmiştir (Semião vd., 2023; Azeez ve Al-Zuhair; 2022; Franco vd., 2021; Shaik vd., 2020).

Karboksimetil selüloz ile immobilize edilmiş *Rhizopus oryzae* kullanılarak sulu çözeltilerden Reaktif Mavi 4 giderimi sağlanmıştır. pH: 3.0, Sıcaklık: 30 °C, başlangıçtaki boyarmadde konsantrasyonu: 200 mg L⁻¹ ve temas süresi: 6 s koşullarında maksimum RM4 sorpsiyon kapasitesi %97,44 olduğu bulunmuştur. Denge verileri incelendiğinde yalancı-ikinci-dereceden kinetik model biyosorpsiyon sürecini en iyi şekilde açıklamaktadır. İzoterm verileri, Langmuir izoterm modellerine uygundur. İmmobilize biyokütle ile desorpsiyon çalışmalarında 0,1 N NaOH geri alma çözeltilerinin kullanıldığı beş ardışık biyosorpsiyon-desorpsiyon döngüsü incelenmiştir. FTIR, SEM ile karakterize edilmiştir (Sharma vd., 2018).

Bir diğer çalışmada sodyum aljinat (SA) ile *Gloeophyllum trabeum* biyokütlesi immobilize edilmiş ve hazırlanan biyosorban Rektif Siyah 5 boyarmaddesinin sulu

çözeltilerden uzaklaştırılmasında kullanılmıştır. Boyarmadde gideriminde en uygun koşullar pH 7,0, sıcaklık 40 °C ve boyarmadde konsantrasyonu 50 mg/L olarak belirlenmiştir. Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinin denge verileri ile uyumu incelenmiş ve Freundlich modelin sürece uyumlu olduğu belirlenmiştir (Alkas vd., 2022).

Sodyum aljinatın destek malzemesi olduğu bir diğer çalışmada *Saccharomyces pastorianus*'un immobilizasyonu sağlanmış, hazırlanan biyosorban üzerine Reaktif Brilliant Kırmızısı HE-3B boyarmaddesinin biyosorpsiyon süreci incelenmiştir. Biyosorban özelliklerinin değerlendirilmesi için izoterm modelleri için yapılan çalışmalar ile deneysel verilere en iyi uyan modelin Langmuir modeli olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca Gibbs Serbest enerjisinin negatif ve biyosorpsiyon entalpisinin pozitif değeri, sürecin kendiliğinden ve endotermik olduğunu ortaya koymuştur (Suteu vd., 2022).

Metilen Mavisinin uzaklaştırılması için sodyum aljinat ile *Saccharomyces pastorianus* immobilize edilmiş ve immobilize biyosorban SEM, EDAX ve zeta potansiyeli ölçümü teknikleriyle karakterize edilmiştir. Boyarmadenin başlangıç konsantrasyonu, temas süresi, sıcaklık, boyarmadde çözeltisinin pH'sı, biyosorbanın tanecik boyutu ve biyosorban miktarı parametrelerinin biyosorpsiyona etkisi incelenmiştir. pH 9'da, 5,28 g/L biyosorbent dozunda ve yaklaşık 100 dakikalık temas süresinde en yüksek giderim verimi elde edilmiştir. Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich izotermi denge verilerinin modellenmesinde kullanılmış, en uyumlu model olarak Langmuir modeli belirlenmiş ve maksimum biyosorpsiyon kapasitesi 188,679 mg/g bulunmuştur (Blaga vd., 2022).

Neurospora sitophilia hücrelerinin *Platanus orientalis* yaprak dokusuna immobilize edilmesiyle sağlanmış biyosorban Reaktif kırmızısı 198 ve Reaktif Sarı 2 boyarmaddelerinin gideriminde pH, biyosorban dozu, temas süresi ve akış hızı parametreleri dikkate alınarak araştırılmıştır. Biyosorpsiyon verileri, bu boyarmaddeler ile incelendiğinde sürecin yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyumlu olduğu bulunmuştur. Biyosorpsiyon kapasiteleri Langmuir izoterm modeli ile Reaktif Kırmızısı 198 ve Reaktif Sarı 2 için sırasıyla 51,12 ve 37,59 mg g⁻¹ olarak kaydedilmiştir. Desorpsiyon deneyleri ile biyosorbanın biyosorpsiyon performansı incelenmiş ve hedef boyarmaddeler

için 5 biyosorpsiyon-desorpsiyonun döngüsünden sonra dahi yüksek giderim verimleri gözlenmiştir (Celik vd., 2021).

İmmobilize biyosorban ile gerçekleştirilmiş bir başka çalışmada ise Reaktif Mavi 4 boyarmaddesinin biyosorpsiyonu için karboksimetil selüloz ile *Rhizopus oryzae* (MTCC 262) hücreleri immobilize edilmiştir. pH: 3,0, Sıcaklık: 30 °C, başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun: 200 mg/L ve temas süresinin 6 saat olduğu koşullarda biyosorpsiyon verimi %97,44 olarak bulunmuştur. Deneysel verilerinin sonucunda yalancı ikinci dereceden kinetik modeli ve Langmuir izoterm modeli ile uyum sağladığı belirlenmiştir. Desorpsiyon ortamı olarak 0,1 N NaOH çözeltisinin kullanıldığı ardışık beş biyosorpsiyon döngüsü sonucunda giderim verimi % 66,76 olarak belirlenmiştir. Biyosorban FTIR ve SEM ile de karakterize edilmiştir (Bagchi vd., 2021).

Benzer bir diğer çalışmada *Aspergillus niger* ve *Aspergillus flavus* sodyum aljinat ile immobilize edilerek Cu^{+2} iyonu ve Reaktif Yeşil 6 boyamaddesinin sulu çözeltiden uzaklaştırılması için biyosorpsiyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Süreci etkileyen faktörleri araştırmak için yapılan biyosorpsiyon çalışmaları, her iki kirletici için maksimum uzaklaştırılması için 60 dakika denge süresi, 2,5 g biyosorban miktarı, 303 K sıcaklık ve pH 5,0 olarak bulunmuştur. Deneysel veriler incelendiğinde izoterm modeli her iki kirletici için Langmuir izoterm modeline, kinetik çalışmalarda ise Cu^{+2} iyonu giderimi için yalancı birinci dereceden ve Reaktif yeşil 6 boyarmaddesi için ise yalancı ikinci dereceden kinetik modelinin en uygun olduğunu belirlenmiştir. Termodinamik analiz, biyosorpsiyon sürecinin kendiliğinden, gelişigüzel ve ekzotermik doğasını ortaya koymuştur (Saravanan vd., 2021).

Aspergillus niger hücrelerinin bentonit ve aljinat ile immobilize edilmesiyle elde edilen sorbanın Kongo Kırmızısı boyamaddesinin gideriminde kullanıldığı bir başka çalışmada ise pH 5, temas süresi 36 saat, sıcaklık 30 °C ve boyarmadde derişimi 50 mg/L koşullarında giderim verimi % 98,97 olarak bulunmuştur. Renk gideriminin yalancı ikinci derecede kinetik modelle uyumlu olduğu gözlenmiştir. İmmobilize biyosorbanın maksimum tek tabakalı sorpsiyon kapasitesi 303 K'de 4325 mg/g olarak kaydedilmiştir. Ayrıca sürecin ekzotermik doğada olduğu bulunmuştur (Hamad ve Soliman, 2020).

İmmobilize biyosorban ile gerçekleştirilen farklı bir çalışmada Reaktif Menekşe 1 boyarmaddesinin gideriminde atık çay yaprağı dokuları üzerine *N. sitophila* hücrelerinin immobilize edilmesiyle hazırlanan biyosorban kullanılmıştır. İzoterm ve kinetik modellerle değerlendirilen biyosorpsiyon sürecinin Langmuir izoterm ve Yalancı ikinci derece kinetik modellerin uyumu belirlenmiştir. Maksimum tek tabakalı sorpsiyon kapasitesi 152,88 mg/g bulunmuştur. Desorpsiyon çalışmaları 50 döngü ile gerçekleştirilmiştir. Endüstriyel atıksu ile yapılan çalışmalar sonucunda %90'dan fazla giderim verimi elde edilmiştir. Ayrıca sonuçlar IR ve zeta potansiyeli ile de değerlendirilmiştir (Divriklioglu vd., 2019).



3. BOYARMADELER

Boyarmaddelerin tarihi ilk çağlara kadar uzanmaktadır. Mısırdaki mumyalar boyalı bezlere sarılmış olarak bulunmuştur. Derileri, kabukları ve tüyleri renklendirmek için doğal maddeler kullanılmıştır. Benzer şekilde, hikayeler duvarlara boyanmış ve doğal boyalar kullanılarak vücutlara dövülmüştür. İngilizlerin Romalılar tarafından çivit boya ile boyanmış dövme olduğu keşfedilmiştir. O günlerde kullanılan boyalar esas olarak bitkilerden ve bazen hayvansal kaynaklardan elde edilmiştir. Kurum, manganez oksit, hematit ve koyu sarı gibi inorganik pigmentler de kullanılmıştır. Boyaların o zamanlardaki önemi Tiryacı moru örneğinde olduğu gibi bazı boyaların yerel ekonominin ve dünya ticaretinin bir önemli parçası olarak gösterildiğinden anlaşılmaktadır (Ali, 2006). 19. yüzyılda keşfedilen sentetik boyalar 1856'da İngiliz kimyager W.H. Perkin'in sentezleme girişiminde mavimsi bir madde elde ederek Mauveine olarak tanımlamıştır. Daha sonra, 1865'te Kékulé tarafından benzenin moleküler yapısının keşfi, sentetik boyaların araştırılmasını ve üretimini daha da geliştirmiş ve doğal boyaların yerine sentetik boyalar uygulanmıştır (Van der Zee, 2002).

Cisimleri çevresel etkilerden korumak ve ortam renk kazandırmak için kullanılan maddelere "boya", yapılan işleme ise "boyama" ismi verilmektedir. Cisimlerin dokularının renklendirilmesinde kullanılan; afiniteleri ile ya da kimyasal bir reaksiyon sonucunda, uygulandıkları materyallere renk kazandıran kimyasal bileşiklere ise "boyarmadde" denir. Boya ve boyarmadde kelimeleri eş anlamlı değildir (Aydın, 2022). Boyalar genellikle anorganik bileşiklerdir. Uygulandıkları materyalin yüzeyinde güzel görünüm sağlayarak film ve koruma oluştururlar ve kimyasal etkileşime girmezler. Materyalden uzaklaştırıldıklarında yapıda bir değişikliğe neden olmazlar. Kimyasal veya fizikokimyasal etkileşime girebilen boyarmaddeler organik bileşik özelliği ile boyanacak materyali renkli hale çevirirler. Cismin yapısını çözelti ya da süspansiyon halinde uygulanarak değiştirirler, boyarmadde uygulanmış cisimler silme, kazıma gibi işlemler uygulanarak başlangıç hallerine geri döndürülmezler (Derici,2021).

Boyarmaddelerin temel yapısı, bir kromofor ve oksokroma bağlı aromatik bir bileşikten oluşur. Genellikle aromatik bileşikler, görünür bölgedeki (380-780 nm) elektromanyetik ışını absorplayan bir yapıya sahiptir. Renkten kromoforun varlığı sorumlu

olsa da, kromofordan elektron alan veya veren oksokrom da rengi arttırır. Genellikle karşılaşılan kromoforları karakterize eden yaygın moleküler fragmanlar şunları içerir: azo ($-N = N-$), karbonil ($> C = O$), alternatif karbon-karbon çift bağları ($\square C = C-$), oksimler ($> C = NH$), iminler ($-CH = N-$), nitroso ($-NO$), nitro ($-NO_2$) ve kükürt ($> C = S$ ve diğer karbon kükürt grupları). Bununla birlikte, normal oksokromlar amonyum ($-NH^3+$), karboksil ($-COOH$), sülfonat ($-SO_3H$) ve hidroksil ($-OH$) gruplarına sahiptir (Olukanni, 2011).

Çizelge 3.1. Kimyasal yapılarına göre kromojen grupların gösterilmesi

Yapıdaki Kimyasal Grup	Bağlar
Azo	$-N = N-$
Nitro	$-NO_2$
Nitrozo	$-NO$
Etilen	$=C=C=$
Karbonil	$=C=O$
Karbon-Azot	$=C=NH$

3.1. Boyarmaddelerin sınıflandırılması

Boyarmaddeler boyama özelliklerine, uygulama yöntemlerine ve kimyasal yapılarına göre sınıflandırılmaktadırlar (Derici, 2021).

3.1.1. Boyarmaddelerin çözünürlüklerine göre sınıflandırılması

3.1.1.1. Suda çözünen boyarmaddeler

Bu özellikte bulunan boyarmaddeler yapısında tuz oluşturabilen iyonik grup taşıdıkları ve çözünmeyi sağlayan gruplardan oluştukları için suda çözünmektedirler. Anyonik, katyonik ve zwitter (çift) iyon karakterli boyarmaddeler suda çözünen boyarmadde sınıfındadır (Aydın, 2022).

a) Anyonik suda çözünen boyarmaddeler: Azoik, trifenilmetan, antrakinin ve nitro boyarmaddeler gibi yapısal farklılıklara sahip birçok boyarmadde bu sınıfta yer alır. Hepsi ortak bir özellik olarak suda çözünen iyonik yükler içerir. Bunlar yün, ipek ve naylon gibi kumaşları boyamak için kullanılabilir (Salleh vd, 2011).

b) Katyonik suda çözünen boyarmaddeler: Asitler ile tuz oluşturmak için çözünmeyi sağlayan $-NH_2$ bazik grubu bulunur. Bu boyarmaddeler pozitif yüklüdür, suda çözünürler ve çözelti içinde karışıklarında renkli katyonlar üretmektedirler. Bu boyarmaddeler toksik etkilere sahip olabilirler. Cilt tahrişi, alerjik dermatit, mutasyonlar ve kanser gibi insan sağlığını tehdit eden hastalıklara zemin oluşturabilirler (Khadir,2022).

c) Zwitter iyon karakterli boyarmaddeler; Yapısında asidik ve bazik grupları bulunduran bu tür boyarmaddeler iç tuz oluştururlar ve boyama sırasında bazik ve nötral ortamda anyonik karakter gösterirler (Çelik, 2011).

3.1.1.2. Suda çözünmeyen boyarmaddeler

Suda çözünmeyen boyarmaddeler aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir.

a) Organik çözücülerde çözünen boyarmaddeler: Her türlü organik çözücüde çözünebilir boyarmaddeler spray veya lak yöntemi ile uygulanırlar.

b) Substratta çözünen boyarmaddeler: İnce süspansiyon halinde su içerisinde dağılırlar Bu tür boyarmaddeler genellikle sentetik elyaf boyamada kullanılır.

c) Geçici çözünürlüğü olan boyarmaddeler: İndirgen bir madde yardımı ile suda çözünür hale getirilip daha sonrasında elyaf yüzeye uygulanabilirler.

d) Polikondenzasyon boyarmaddeler: Elyaf üzerine uygulandıktan sonra reaksiyona girip birleşerek büyük molekül haline gelen boyarmaddelerdir.

e) Pigmentler: Organik veya inorganik olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Pigmentlerin boyarmaddelerden farklı suda çözünmemeleridir.

f) Elyaf içinde oluşturulan boyarmaddeler: Kimyasal reaksiyon sonucu elyaf yüzeyinde elde edilen boyarmaddelerdir. Ftalosiyenin ve azoik boyarmaddeler bu gruba örnektir (Chatwal, 2009).

3.1.2. Boyarmaddelerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması

3.1.2.1. Azo boyarmaddeleri

Azo boyarmaddeleri, tekstil endüstrilerinde yaygın olarak kullanılan en büyük suda çözünür boya grubudur. Aromatik halkalar arasında $-N=N-$ kromofor ile karakterize edilirler. Azo boyarmaddeleri, mevcut azo gruplarının sayısına bağlı olarak monoazo, diazo, triazo ve poliazo boyarmaddeleri şeklinde olabilirler. Genellikle birincil bir aminin diazotizasyonu ile üretilirler. Bu boyarmaddeler en yaygın kullanılanlardır ve toplam boyarmaddelerin %70'inden fazlasını oluştururlar. Bu boyarmaddeler, tekstil, kağıt imalatı, baskı vb. alanlarda yaygın olarak kullanılan en önemli sentetik bileşiklerdir (Olukanni, 2011; Grag ve Chopra, 2022).

3.1.2.2. Nitro boyarmaddeleri

Nitro boyarmaddeler, aromatik halkada elektron veren bir gruba (genellikle hidroksil, imino veya amino grupları) orto veya para konumda olmak üzere en az bir nitro grubu içerirler. Nitro boyarmaddeler, 1771'de indigonun nitrik asitle işlenmesiyle keşfedilmiştir. İlk olarak ipek ve yün gibi doğal hayvan liflerini renklendirmek için kullanılmışlardır. Mürekkep püskürtmeli baskıda da kullanılabilen nitro boyarmaddeler ayrıca gıda boyası ajanları olarak da bilinmektedir (Nachiyar vd., 2023).

3.1.2.3. Triarilmetan boyarmaddeleri

Bu boyarmaddeler asidik ve bazik olmak üzere 2 tip olan hidrokarbon türevleridir. Triarilmetan boyarmaddeler en az 2 $-SO_3H$ grubu içerir ve bu nedenle bunlar ipek ve yün lifleri için kullanılmaktadır. Ayrıca, sadece 1 SO_3H içeren örneğin fenolftalein gibi boyarmaddeler indikatör olarak kullanılmaktadır. Öte yandan, temel triarilmetan

boyarmaddeleri, yazı, damgalama mürekkepleri ve matbaacılıkta etkili bir şekilde kullanılmaktadır (Grag ve Chopra, 2022).

3.1.2.4. Antrakinon boyarmaddeleri

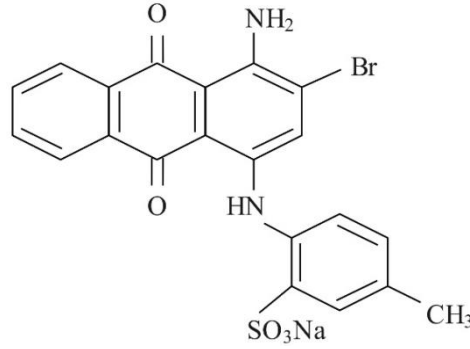
Antrakinon boyarmaddeler, azo boyarmaddelerden sonra en büyük ikinci tekstil boyarmaddeleri sınıfını oluşturmaktadır. Çok çeşitli renk tonları ve uygulama kolaylıkları nedeniyle tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Pamuk ve selüloz liflerinin yanı sıra hidrofobik sentetik malzemelerin renklendirilmesinde kullanılmaktadırlar. Bu sınıfın temel birimi olan antrakinon soluk sarı renktedir. Antrakinonda hidroksil ve amino gruplarının varlığı geniş bir renk yelpazesi sağlar. Mordan, dispers boyarmaddelerin çoğu antrakinon birimleri içerir (Olukanni, 2011).

3.1.3. Boyarmaddelerin uygulama şekillerine göre sınıflandırılması

Uygulama şekline bağlı olarak boyarmaddeler aşağıdaki gruplara ayrılmıştır:

3.1.3.1 Asidik boyarmaddeler

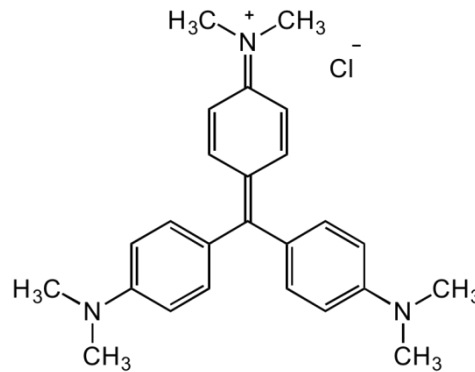
Asidik boyarmaddeler, nötr ve asit boya banyoları kullanılarak ipek, yün, naylon ve modifiye akrilik lifler gibi liflere uygulanan suda çözünen anyonik boyarmaddelerdir. Elyafa bağlanma, kısmen boyarmaddelerdeki anyonik gruplar ile lifteki katyonik gruplar arasındaki tuz oluşumunu sağlamaktadır. Gıdada kullanılan sentetik renklerin çoğu bu kategoriye girer. Hayvansal lifleri renklendirmek için bazı asidik boyarmaddeler kullanılır. Antrakinon grubu, asidik boyarmaddelerin ana grubudur. Şekil 3.1'de asidik boyarmaddelere bir örnek olarak Asit Mavisi 78'in yapısı verilmiştir (Olukanni, 2011; Grag ve Chopra, 2022).



Şekil 3.1. Asit Mavisi 78 boyarmaddesinin yapısı.

3.1.3.2. Bazik boyarmaddeler

Bazik boyarmaddeler suda çözünür katyonik bileşiklerdir. Çoğu temel boyarmadde suda iyonlaştığından, pozitif yüklü renkli bir iyon veya katyonik türe sahiptir. Bu temel boyarmaddeler en yaygın olarak akrilik elyaflarda kullanılır, ancak mordanlar kullanıldığında diğer elyaflı tekstillerde de kullanılabilir. Alkali çözeltilerde çözünmezler. Bu boyarmaddeler, öncelikle triarilmetan veya ksantene bağlı imino veya amino gruplarından oluşur; daktilo şeridinde, karbon kağıdında ve mürekkeplerde de kullanılırlar. Şekil 3.2'de katyonik bir boyarmadde örneği olarak Kristal Menekşe boyarmaddesinin yapısı görülmektedir (Parthasarathy vd., 2022).

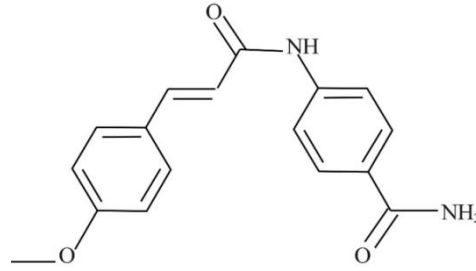


Şekil 3.2. Kristal Menekşe boyarmaddesinin yapısı.

3.1.3.3. Direkt boyarmaddeler

Direkt boyarmaddeler, herhangi bir fiksasyon aşaması gerektirmeden, pamuk ipliği, viskon ve gevşek pamuklu kumaşlara uygulanmaktadır. Sodyum tuzları ve bakır, kobalt ve krom gibi metalik krom gerektiren boyarmaddelerdir. Bu boyarmaddeler ile boyama

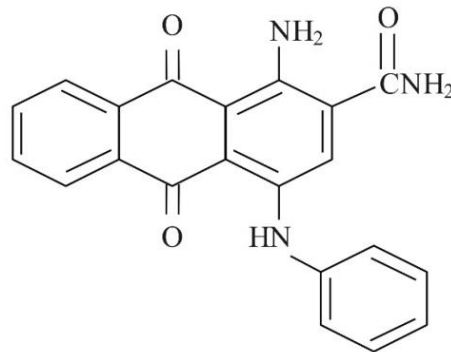
normalde nötr veya hafif alkali bir boya banyosunda, kaynama noktasında veya yakınında sodyum klorür (NaCl) veya sodyum sülfat (Na_2SO_4) varlığında gerçekleştirilmektedir. Bu boyarmaddeler uygulanmasında mekanizma, boyarmaddeyi tekstil elyaf malzemesine bağlamak için iyonik olmayan kuvvetleri içerir. Bu gruba örnek olarak Direkt Sarı 24 boyanın yapısı Şekil 3.3'de gösterilmektedir (Olukanni, 2011; Parthasarathy vd., 2022).



Şekil 3.3. Direkt Sarı 24 boyarmaddesinin yapısı.

3.1.3.4 Dispers boyarmaddeler

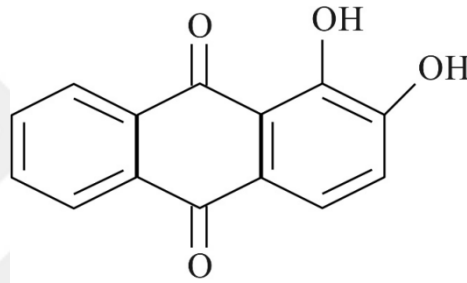
Sulu dispersiyon ile hidrofobik lifleri boyamak için kullanılan suda çözünmeyen, iyonik olmayan boyarmaddelerdir. Genellikle küçük azo veya nitro bileşikleri (sarıdan kırmızıya), antrakinonlar (mavi ve yeşil) veya metal kompleksleridir. Başlıca kullanımları poliesterleri boyamaya yöneliktir, ancak naylon, selüloz triasetat ve akrilik lifleri boyamak için de kullanılmaktadırlar. Şekil 3.4, bu sınıfın bir örneği olarak dağılmış Dispers Mavi 6'yı göstermektedir (Olukanni, 2011; Parthasarathy vd., 2022).



Şekil 3.4. Dispers Mavi 6 boyarmaddesinin yapısı.

3.1.3.5 Mordan boyarmaddeler

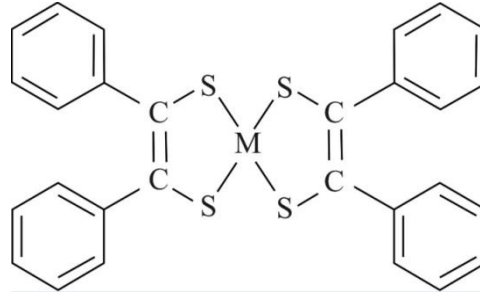
Bu boyarmadde sınıfı, boyarmaddelerin suya, ışığa ve terlemeye karşı haslığını artıran bir bileşik olan bir mordan gerekmektedir. En önemli mordan boyarmaddeler, yün için kullanılan sentetik mordan boyarmaddelerdir. Bunlar yün için kullanılan boyarmaddelerin yaklaşık %30'unu içerir ve özellikle siyah ve lacivert tonları için faydalıdır. Mordan madde, lif ile boyarmadde molekülü arasında bir bağ oluşturur, ancak son yıllarda başta direkt boyarmaddeler olmak üzere diğer boyarmaddeler mordanların yerini almaya başlamıştır. Mordan Kırmızısı 11'in yapısı, Şekil 3.5'te gösterilmektedir (Olukanni, 2011; Parthasarathy vd., 2022).



Şekil 3.5. Mordan Kırmızısı 11'in yapısı.

3.1.3.6. Metal Kompleks Boyalar

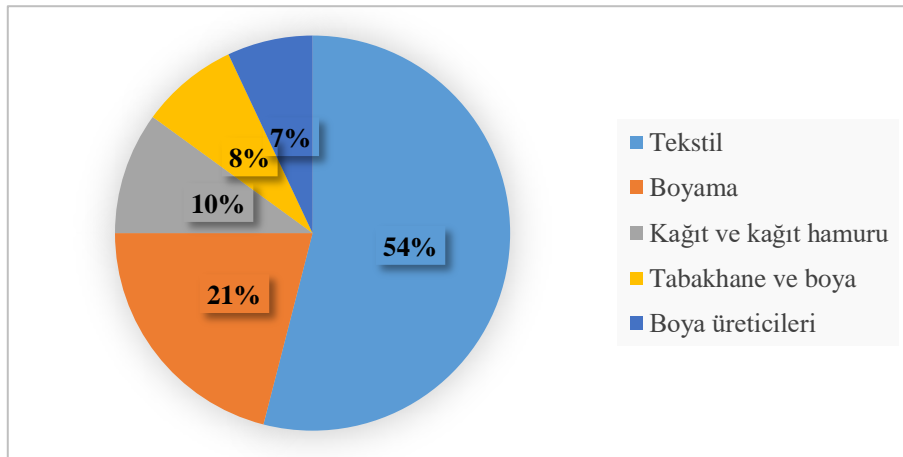
Metal kompleks boyarmaddeler suda çözünmezler. Bu tür boyarmaddeler öncelikle yün, poliamidler, ipek ve naylonu renklendirmek için kullanılan monoazo bileşiklerdir. Bazı bağlı hidroksil, amino ve karboksil grupları ile monoazo temel fonksiyonel grupları içerir, bu da bu boyarmaddelere güçlü bir bağ oluşturma kapasitesinin yanı sıra kobalt, krom, nikel ve bakır gibi çeşitli geçiş metalleri ile koordinasyon bileşikleri üretme kabiliyeti sağlar. Şekil 3.6, ditiolen metal kompleks boyasının yapısını göstermektedir (Parthasarathy vd., 2022).



Şekil 3.6. Ditiolen metal kompleks boyarmaddesinin yapısı.

3.2. Boyarmaddelerin Endüstride Kullanımı

Boyarmaddeler, renk verme özellikleri nedeniyle çeşitli önemli endüstrilerden olan deri, kağıt ve tekstil gibi pek çok endüstride kullanılmaktadır. Ticari olarak her yıl temin edilebilen yaklaşık 100.000'in üzerinde sentetik boyarmadde ticari boyutta kullanılmakta ve yılda yaklaşık 700.000 ton üretim yapılmaktadır. Boyarmaddeler amaçlarına uygun kullandıktan sonra, çevresel su kütlelerine kontrolsüz olarak atılabilmektedir. Şekil 3.7'de verilen beş ana endüstrinin çevresel boyarmadde kontaminasyonunda önemli rol oynadığı bilinmektedir (Katheresan vd., 2018).



Şekil 3.7. Çevresel boyarmadde kontaminasyonunda rolü olan endüstriler (Katheresan vd., 2018).

Tekstil endüstrisi (%54) yüksek miktarda boyarmadde atığı açığa çıkararak, dünya çapında çevrede görülen mevcut boyarmadde atıklarına katkıda bulunmaktadır. Boya endüstrisi (%21), kağıt ve kağıt hamuru endüstrisi (%10), tabakhane boya endüstrisi (%8) ve boya imalat endüstrisi de (%7) yüksek miktarda boyarmadde atığına sebep olmaktadır.

Endüstriyel boyutta çevreye bırakılan boyarmadde miktarı tam olarak bilinmemekte, ancak bu miktarın önemli bir çevre sorunu olarak ortaya çıkacak kadar büyük olduğu ifade edilmektedir. Tekstil endüstrisi dünya çapında diğer boyarmadde kullanan endüstriler arasında yılda yaklaşık 10.000 tonla en yüksek miktarda boyarmaddeyi kullanmaktadır. Yüksek boyarmadde kullanımına ek olarak bu endüstrinin yılda yaklaşık 100 ton boyarmadde atığı ürettiği de bilinmektedir; bu, yalnızca bir endüstriden elde edilen en yüksek renkli atıksu miktarıdır. Özetle tekstil endüstrilerinin çeşitli süreçlerinde boyarmaddelerin yoğun kullanımı, büyük miktarlarda boyarmadde atık suyunun oluşmasına neden olmaktadır. Bir başka deyişle fazlaca su ihtiyacı nedeniyle tekstil endüstrileri yüksek miktarda renkli atıksu üretmektedir (Adegoke ve Bello, 2015; Joshni ve Subramaniam; 2011; Salleh vd., 2011).

3.3. Boyarmaddelerin Çevreye Olan Etkileri

Atıksularla birlikte çevreye salınan boyarmaddeler canlılar üzerinde çeşitli zararların oluşmasına ve çevrede kirliliğe neden olmaktadır. Tekstil başta olmak üzere pek çok endüstride kullanılan boyarmaddeler, yüksek oranda renk ve organik madde içermesinden dolayı çevre ve canlı sağlığı açısından tehlikeli olabilecek önemli bir atıksu problemine sebep olabilmektedir. Tekstil endüstrisinden kaynaklanan atık sular yüksek oranda boyarmadde, AKM (Askıda katı madde), KOİ (Kimyasal Oksijen İhtiyacı) ve BOİ (Biyolojik Oksijen İhtiyacı) içeren atık sularlardır. KOİ ve renk veren maddelerin yüksek oranda olması atıksuyu estetik açıdan kötüleştirir, günlük yaşamda ihtiyacımız olan çözünmüş oksijen miktarını azalarak ve atıksuyun arıtım sürecinde problemlere sebep olmaktadır. Boyarmaddeler her zaman sucul yaşam için öldürücü etkiye sahip olmayabilir. Ancak alıcı su kaynağının yeterince yüksek seyrelme faktörüne sahip olmaması durumunda zehirlilik özelliklerinin yanı sıra güneş ışınları geçirgenliğini fotosentezin yavaşlamasına neden olup çözünmüş oksijen miktarını da azaltmaları buna bağlı olarak ekolojik dengeyi bozmalarının yanında canlı sistemler için tehdit oluştururlar (Dağlar, 2019).

4. BOYARMADDE İÇEREN ATIKSULARI ARITIM YÖNTEMLERİ

Boyarmadde kullanan endüstrilerin renkli atıksuları yeterince arıtılmadan çevreye salındığında genellikle temiz su kaynaklarını kirli renkli sulara çevirerek önemli bir çevresel soruna neden olmaktadır. Endüstriler tarafından uygulanması gereken işlem, boyarmadde içeren atıksuların çevreye bırakılmadan önce etkili bir şekilde arıtımının sağlanmasıdır. Yüksek asitliğe ve sıcaklığa sahip konsantre atıksuları boyama işlemlerinden hemen sonra açığa çıkabilmektedir. Bu sular ekosistemi için doğrudan bir tehdit kaynağı niteliğindedir. Doğal su kaynağına karışan boyarmadde atıkları, kötü bir kokuya da neden olur. Bitkilerden başlayarak tekstil atıksuları karadaki canlılara ve sudaki hayvanlara da zarar verebilmektedir. Su kaynaklarına karışan boyarmadde atığı ile alıcı su kaynakları renklenmekte, bulanıklığı artmakta ve bu da suda yaşayan canlıların fotosentez ve solunum gibi işlemler için ihtiyaç duyduğu güneş ışığının suyun altına nüfuz etmesini engellemektedir. Sonraki süreçte toprağa da kontamine olabilen boyarmaddeler toprak verimliliğinde azalmaya neden olmaktadır. Suyun kalitesi bu tür kirleticilerle sürekli olarak bozulduğunda bakteri ve virüsler için bir üreme alanı haline gelecek ve bu da onu günlük kullanım veya tüketim için elverişsiz hale getirecektir (Katheresan vd., 2018).

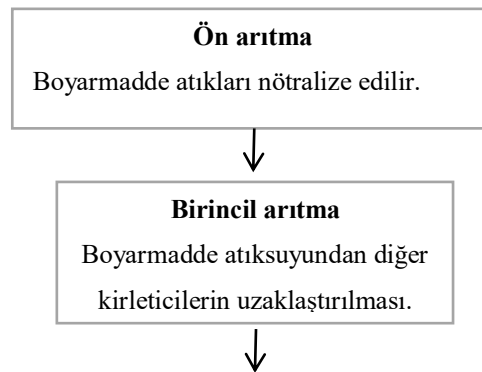
Boyarmadde atıklarının çevreye salınması, çevresel kalitenin yanı sıra insan sağlığını da olumsuz etkilemektedir. Cilt ile temas eden boyarmadde atıkları cilt tahrişine neden olabilmektedir. Göze temas eden boyarmadde atıkları, hem hayvanlar hem de insanlar için göz yanıklarına ve kalıcı göz yaralanmalarına sebep olabilmektedir (Robinson vd., 2001). Su kaynaklarına karışan boyarmadde atıklarındaki kimyasallar çevreye buharlaşarak yayılabilir ve solunduğunda nefes almada güçlük ve nefes darlığı gibi problemlere neden olabilir. Boyarmaddelerin yutulmasıyla ağız yanıkları, mide bulantısı, kusma ve aşırı terleme gibi etkiler görülebilmektedir (Rafatullah vd., 2010). Bu nedenle, atıksuların zararlı boyarmadde atıklarından arındırılması canlı sistemler üzerindeki yıkıcı etkilerinin önlenmesi adına oldukça önemlidir (Katheresan vd., 2018). Su kütlelerinde zehirli renkli atıksuyun varlığına ilişkin düzenlenen yasaya göre, boyarmadde kullanan endüstriler çevreye saldıkları atıksuyun Tehlikeli Kimyasalların Sıfır Deşarjı Programı tarafından (ZDHC) (Dos Santos vd., 2007) kabul edilen Uluslararası Boya Endüstrisi Atıksu Deşarjı Kalite Standartlarına uymasını sağlamalıdır. Tekstil atıksuyu, biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ), kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), renkler, tehlikeli kimyasallar ve

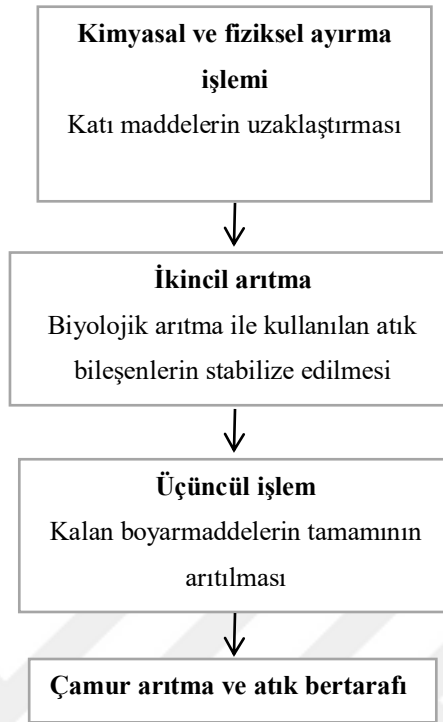
çözünmüş tuzlar (TDS ve TSS) gibi kirleticiler açısından zengindir (Katheresan vd., 2018). Çizelge 4.1'de boyarmadde atık kirletici deşarjına ait uluslararası izin verilen standart değerler gösterilmektedir. Çevreye salınan renkli atıksuların biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ), kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), renk, pH, askıda katı madde ve sıcaklık seviyeleri, izin verilen miktarların altında olmalıdır.

Çizelge 4.1. Çevreye salınacak boyarmadde atıksuların uluslararası standardı (Katheresan vd., 2018)

Faktör	Standart izin verilen aralık
Biyolojik oksijen gereksinimi	30 mg/L'nin altında
Kimyasal oksijen ihtiyacı	50 mg/L'nin altında
Renk	1 mg/L'nin altında
Ph	6-9 arası
Askıdaki katılar	20 mg/L'nin altında
Sıcaklık	42 °C'nin altında

Boyarmaddelerin bulunduğu atıksuları çevreden uzaklaştırmak için çalışan araştırmacıların yanı sıra, boyarmadde kullanan endüstrilerin de atıksularının çevreye kontrolsüz salınması önlenmelidir. Boyarmaddelerin arıtılması için yöntemler 90'lı yılların sonlarında dengeleme ve sedimentasyon gibi ön su arıtma işlemlerini içermekteydi (Robinson vd., 2001). Aktif çamur prosesleri ve filtre yatakları gibi boya giderim metodları standartlar oluşturulduktan sonra geliştirilmiştir. Şekil 4.1'de boyarmadde arıtımı için geleneksel arıtım sistemi tanıtılmıştır. İşletme ve bakım maliyetlerinin yüksek olmasından dolayı bu geleneksel boyarmadde giderme yöntemi endüstriler tarafından verimli olarak kullanılamamaktadır (Katheresan vd., 2018).





Şekil 4.1. Geleneksel su arıtma sistemi (Katheresan vd., 2018).

Günümüze kadar atıksuların arıtılarak ve yeniden kullanılabilmesi için ideal boyarmadde giderim yöntemini bulmak için çok sayıda araştırma yapılmıştır. Arıtımda genellikle üç farklı işlem kullanılmıştır;

- I. Biyolojik (bakteri, yosun ve mantarlarla renk giderme)
- II. Kimyasal (Oksidasyon, ozonlama, Fenton yöntemi, çözücü ekstraksiyon yöntemi ve elektrokoagülasyon vb.)
- III. Fiziksel (iyon değişimi, kimyasal çökeltilme, membran filtrasyonu ve pıhtılaşma vb.) (Batool, 2022).

4.1. Biyolojik arıtım yöntemleri

Bu yöntem çoğu ülkede renkli atıksuların arıtımı için yaygın olarak kullanılmaktadır. Boyarmadde içeren atıksuların arıtılmasında geleneksel yöntem olarak bilinen bu yöntemde aerobik ve anaerobik prosesin bir kombinasyonu ile atıksuların çevreye salınmadan önce arıtımı gerçekleştirilmektedir. Etkili bir boyarmadde giderim yöntemi olarak seçilen bu yöntem nispeten ucuzdur ve kolayca gerçekleştirilebilir. Ancak

tekstil boyarmaddesinin atıksularındaki zararlı partikülleri bu arıtma yöntemiyle tamamen uzaklaştırılamayabileceğinden bu yöntem çevresel boyarmadde kontaminasyonunu yeterince önleyememektedir. Mikrobiyal biyokütle ile adsorpsiyon, enzimatik arıtım, alg ve mantar kültürleri, saf ve karışık kültürlerin kullanımı bu yöntemi kapsamından değerlendirilebilecek diğer geleneksel biyolojik boyarmadde giderim yöntemleridir. Bahsedilen yöntemler Çizelge 4.2’de açıklamaları, avantajları ve dezavantajları ile birlikte gösterilmiştir (Katheresan vd., 2018).

Çizelge 4.2. Çeşitli biyolojik boyarmadde giderme yöntemlerinin avantajları ve dezavantajları (Katheresan vd., 2018).

Yöntem	Prensibi	Avantajlar	Dezavantajlar
Alg yıkım	Alglerin kendi büyümeleri için boyarmadde partiküllerini tüketmesine dayanan süreçtir.	Çevre dostudur. Ucuzdur. Kolayca değerlendirilebilir.	Kararsız sistem.
Aerobik-anaerobik kombinasyon (geleneksel yöntem)	Karmaşık boyarmadde molekülleri hazırlanan bir çamur ile parçalanır.	Birçok boyarmadde arıtımında kullanılabilir. Ucuzdur. Köpük oluşumu görülmemektedir.	Tüm boyarmadde bileşiklerini tamamen uzaklaştırılmaz. Metan ve hidrojen sülfür gibi yan ürün oluşturur. Çamur üretir. Geniş arazi alanı gerektirir. Uzun zaman alır.
Enzimatik arıtım	Boyarmadde moleküllerini parçalamak için kullanılan ekstrakte enzimlerin kullanımı içerir.	Ucuzdur. Yüksek verimlidir. Toksik olmayan enzimleri kullanarak boyarmaddeleri parçalama yeteneğine sahiptir. Tekrar kullanılabilir.	Güvenilmeyen enzim üretimi.

Çizelge 4.2. Çeşitli biyolojik boyarmadde giderme yöntemlerinin avantajları ve dezavantajları (devam) (Katheresan vd., 2018).

Mantar kültürleri	Mantarlar boyarmadde moleküllerini parçalar.	Aynı anda çeşitli boyarmadde türlerini ortadan kaldırabilir. Esnek yöntemdir.	Hücreler azotla sınırlı alanda büyümeye ihtiyaç duyar. Uzunca hücre gerektirir. Kararsız sistemdir. Boyarmadde giderimi için büyük reaktörler gereklidir.
Saf ve karışık kültür	Alg, bakteri veya mantar ile boyarmaddeyi gidermek için kullanılan kimyasalların karışımıdır.	Tekrar kullanılabilir. Sadece azo boyarmadde giderimi içindir.	Çamur üretir. Oluşan yan ürünler toksik olabilir.

4.2. Kimyasal arıtım yöntemleri

Geleneksel olarak uygulanan kimyasal boyarmadde giderme yöntemleri elektrokimyasal arıtım, ileri oksidasyon prosesi, Fenton reaksiyonu, ozonlama, fotokimyasal, oksidasyon ve ultraviyole ışınlamadır. Bu yöntemler, açıklamaları, avantajları ve dezavantajları ile birlikte Çizelge 4.3'te gösterilmiştir. Kimyasal boyarmadde çıkarma yöntemleri genel olarak biyolojik ve fiziksel boyarmadde giderme yöntemlerine kıyasla maliyetlidir (Katheresan vd., 2018).

Çizelge 4.3. Çeşitli kimyasal boyarmadde giderme yöntemlerinin avantajları ve dezavantajları (Katheresan vd., 2018).

Yöntem	Tanım	Avantajlar	Dezavantajlar
Gelişmiş oksidasyon süreci	Aynı anda yapılan çoklu oksidasyon işlemi ile boyarmaddelerin giderilmesidir.	Farklı koşullarda boyarmaddeyi uzaklaştırabilir. Toksik maddeleri tamamen uzaklaştırabilir.	Geniştir. Esnek değildir. İstenmeyen yan ürünlerin üretilir.

Çizelge 4.3. Çeşitli kimyasal boyarmadde giderme yöntemlerinin avantajları ve dezavantajları (devam) (Katheresan vd., 2018).

Elektrokimyasal arıtım	Boyarmadde moleküllerinin giderimi için elektropıhtılaşma veya çözünmeyen anotlar kullanılır.	Kimyasal tüketilmez ve çamur birikmez. Oldukça uygun çözünür ve çözünmez boyarmadde giderme yöntemidir.	Tehlikeli madde üretilebilmektedir. Elektrik maliyeti yüksektir. Diğer yöntemlere kıyasla yüksek akış hızlarından dolayı daha az etkilidir.
Fenton reaksiyonu	Fenton reaktifi (katalizör ve hidrojen peroksit karışımı) ile boyarmaddelerin atıksulardan giderilmesi için kullanılır.	Katı içerikli atıksuları için uygundur. Çözünür ve çözünmez boyamaddeler için uygun bir uzaklaştırma yöntemidir. Su içerisindeki tüm toksinleri yok eder.	Düşük pH'ta çalışmaktadır. Dispers boyaları çıkarılamaz. Fazlaca demir çamuru oluşmaktadır. Reaksiyon süresi oldukça uzundur.
Oksidasyon	Oksitleyici maddeler boyarmaddeleri arıtmak için kullanılır. Ajanlar, karmaşık boya moleküllerini karbondioksit ve suya ayırır.	Boyarmaddeleri tamamen bozabilir. Yaygın kimyasal boyarmadde uzaklaştırma yöntemidir. Reaksiyon süresi kısadır. Basit uygulanır.	Pahalıdır. Hidrojen peroksiti aktive etmek zordur. Etkili uzaklaştırma için katalizör gerektirir.
Ozonlama	Oksijenden üretilen ozon, boyarmadde gideriminde kullanılır.	Gaz halinde kullanılabilir. Atıksu hacmini arttırmaz. Etkilidir. Çamur oluşmamaktadır.	Yalnızca 20 dakikalık son derece kısa bir yarı ömre sahiptir. Yüksek maliyetlidir. Toksik yan ürünler üretir.
Fotokimyasal	Boyarmadde moleküllerini atık sudan çıkarmak için ultraviyole ışıkla birleştirilmiş fenton reaksiyonudur.	Etkili boyarmadde arıtım yöntemidir. Kötü koku üretimi yoktur. Çamur üretmemektedir.	Çok sayıda yan ürün oluşturur.

Çizelge 4.3. Çeşitli kimyasal boyarmadde giderme yöntemlerinin avantajları ve dezavantajları (devam) (Katheresan vd., 2018).

Ultraviyole ışınlama	Atıksudaki boyarmaddeyi ayrıştırmak için UV ışığı kullanılmaktadır.	Çamur üretmemektedir. Kötü kokuları zayıflatır.	Enerji tüketir. Yüksek maliyetlidir.
-----------------------------	---	--	---

4.3. Fiziksel arıtım yöntemleri

Fiziksel arıtım yöntemleri genellikle kütle transfer mekanizmasını içeren yaygın olarak kullanılan basitçe yöntemlerdir. Geleneksel olarak uygulanan fiziksel boyarmadde giderme yöntemleri adsorpsiyon, flokülasyon veya pıhtılaşma, membran filtrasyonu, iyon değişimi, nano filtrasyon veya ultra filtrasyon ve ters osmozdur. Bu yöntemler, açıklamaları, avantajları ve dezavantajları ile birlikte Çizelge 4.4'te gösterilmiştir (Katheresan vd., 2018).

Çizelge 4.4. Çeşitli fiziksel boyarmadde giderme yöntemlerinin avantajları ve dezavantajları (Katheresan vd., 2018).

Yöntem	Tanım	Avantajlar	Dezavantajlar
Adsorpsiyon	Boyarmadde moleküllerinin giderilmesini sağlamak için yüksek adsorpsiyon kapasiteli malzemelerden üretilen adsorbanlardır.	Çok çeşitli boyarmaddeler için mükemmel bir arıtım yöntemidir. Adsorbanın yeniden kullanımı mümkündür.	Adsorbanlar maliyetli olabilmektedir.
Pıhtılaşma ve flokülasyon	Koagülasyon/flokülasyona neden olan ajanlar, boyarmadde partiküllerinin bir araya toplandığı boyarmadde atıksularına eklenir. Bu toplanma sonrasında filtreleme yöntemiyle giderilebilir.	Ucuzdur. Kükürt boyası atıksuları için uygun sadece dispersdir.	Büyük miktarlarda çamur oluşumuna neden olmaktadır. Asit, azo, bazik ve reaktif boya atıkları için uygun değildir.

Çizelge 4.4. Çeşitli fiziksel boyarmadde giderme yöntemlerinin avantajları ve dezavantajları (devam) (Katheresan vd., 2018).

İyon değişimi	Boyarmadde atık suyundan gelen iyonların sabit bir katı yüzeye bağlı benzer iyonlarla yer değiştirdiği tersinir bir kimyasal işlemidir.	Yenilenebilir. Etkili bir yöntemdir. Yüksek kalitede su üretir.	Sınırlı sayıda boyarmaddede etkilidir.
Işınlama	Boyarmadde moleküllerini atıksudan uzaklaştırmak için radyasyon kullanılır.	Laboratuvar ölçeklerinde kullanımı uygundur.	Çok miktarda çözünmüş oksijen miktarıdır.
Membran filtrasyonu	Boyarmadde içeren atıksu, boya parçacıklarını temiz sudan ayıran bir zardan geçirilir.	Suyun geri kazanılması ve tekrar kullanılması için etkilidir.	Konsantre çamur üretir. Kolay membran kirlenmesine neden olur. Maliyetlidir.
Nano filtrasyon ve ultra filtrasyon	Boyarmadde atıksudaki boya parçacıklarını ince gözenekli bir zardan geçirip ayırarak temiz su elde edilir.	Her türlü pek çok boyarmaddeye uygulanabilir.	Kısa sürelidir. Enerji tüketimi yüksektir. Basınç yüksektir. Boyarmadde molekülleri tarafından membran gözenekleri sürekli olarak tıkanır.
Ters osmoz	Kirletici maddelerin ve suyun iki taraflı olarak bırakıldığı ve suyun son derece ince bir zardan geçirildiği basınca dayalı sistemdir.	Ortak su geri dönüşüm yöntemidir. Çeşitli boyarmaddelerin gidermede etkilidir. Temiz ve saf su üretir.	Maliyetlidir. Yüksek basınç gerektirir.

5. BİYOSORPSİYON

Biyoteknolojik bir yöntem olarak biyosorpsiyon, canlı veya ölü mikroorganizmaları ve bunların bileşenlerini, yosunları, endüstriyel ve tarımsal atıkları, bitki materyallerini doğal kalıntıları içerebilen biyolojik materyalleri sorban olarak kullanılarak çeşitli organik ve inorganik maddelerin çözüldüğüden uzaklaştırılması veya geri kazanılmasını amaçlamaktadır (Fomina ve Gadd, 2014). Geniş yelpazede ele alınan kirletici gruplarına yönelik bu arıtım yöntemi çalışmalarında metaller ve bazı elementler, aktinitler, lantanitler, metaloidler, fenolik bileşikler ve boyarmaddeler gibi organik bileşikler, yüksek değerli proteinler ve ilaçlar gibi hedef moleküller söz konusu olabilmektedir (Aksu, 2005). Bu nedenle, biyosorpsiyon terimi, biyolojik bir matrisin katı yüzeyinin bir sorbat ile etkileşime girerek çözelti sorbat konsantrasyonunda azalmayı sağlayan süreç şeklinde tanımlanmıştır (Gadd, 2009).

Biyosorpsiyon çoğu araştırmacı tarafından pasif ve metabolizmadan bağımsız süreç olarak ifade edilmektedir. Biyolojik kökenli sorban materyalin hazırlanmasının hem kolaylığı hem de güvenliği gibi bazı avantajlara sahiptir ve çeşitli hücre ve doku parçalarından hazırlanabilir. Bununla birlikte, canlı hücreler söz konusu olduğunda pasif alım sürecine, çok daha yavaş ve karmaşık işleyen bir genel biyobirikim mekanizması da dahil olmaktadır (Malik, 2004; Fomina ve Gadd, 2014). Biyobirikim, hem hücre içi hem de hücre dışı süreçlerin rol oynadığı çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik mekanizmalara bağlı canlı organizmaların bir işlevidir (Fomina ve Gadd, 2014). Aşağıda Çizelge 5.1'de biyosorpsiyon ve biyobirikim karşılaştırılması verilmiştir.

Çizelge 5.1. Biyosorpsiyon ve biyobirikim özelliklerinin karşılaştırılması (Chojnacka, 2010).

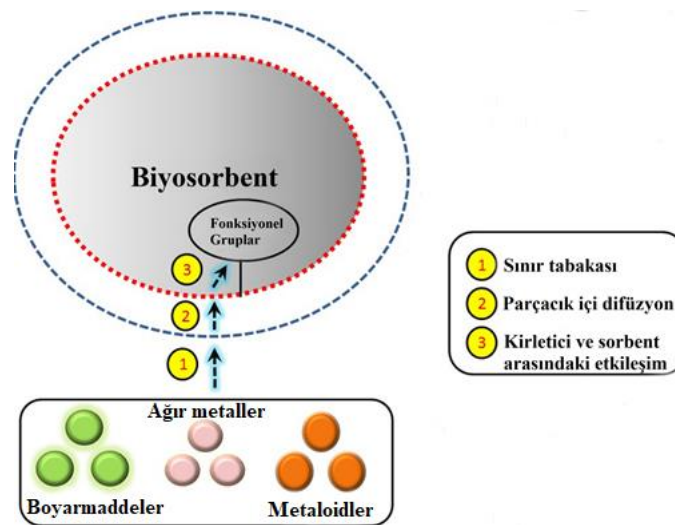
Biyosorpsiyon	Biyobirikim
Pasif süreç	Aktif süreç
Biyokütle canlı değil	Biyokütle canlı
Hücre yüzeyine bağlanma	Hem hücre yüzeyine hemde hücre içine bağlanma
Tersine çevrilebilir süreç	Kısmen tersine çevrilebilir süreç
Tek aşamalı süreç	Çift aşamalı süreç

Çizelge 5.1. Biyosorpsiyon ve biyobirikim özelliklerinin karşılaştırılması (devam) (Chojnacka, 2010).

Hızlı	Yavaş
Toksosite problemi yok	Toksosite problemi var
Hücrel büyüme yok	Hücrel büyüme meydana gelir

Biyosorpsiyonda kirleticinin uzaklaştırılması pasif bir sürece dayanır ve ölü biyokütle kullanılmaktadır. Biyobirikim metabolik olarak aktif bir süreci ifade eder ve canlı hücreler tarafından gerçekleştirilir. Biyosorpsiyonda sorbatın biyosorban üzerinde toksite oluşturma tehlikesi yokken, biyobirikimde böyle bir tehlike mevcuttur (Fomina ve Gadd, 2014).

Biyosorpsiyon süreci Şekil 5.1’de gösterilmektedir. Kirleticiler çevreleyen sınır tabakasından biyosorbana geçtikten sonra, yüzeyinde bulunan aktif bölgelere bağlanırlar ve daha sonra sulu çözeltilerden uzaklaştırılırlar. Genellikle, bu tür bağlanmalar dipol etkileşimleri, hidrojen bağı veya van Der Waals kuvvetleri ile sağlanır. Son olarak, biyosorbentın iç yüzeyine biyosorbe edilirler. Biyosorban yüzeyinde bol miktarda fonksiyonel grubun varlığı, farklı su sistemlerinden kirleticileri uzaklaştırmak için önemlidir (Elgarahy vd., 2021).



Şekil 5.1. Biyosorpsiyon süreci (Elgarahy vd., 2021).

Biyosorpsiyon, hepsi farklı bilimsel disiplinlerin konusu olan, örneğin toprakta sorpsiyon, antijen-antikor immün reaksiyonları ve virüs replikasyonunun ilk aşaması olarak konakçı hücrelere adsorpsiyon dahil olmak üzere aslında doğada meydana gelen birçok işlemin de önemli bir parçasıdır. Yaşam bilimlerinde, biyoteknolojide ve tıpta kullanılan birçok metodolojik yaklaşım aslında biyosorpsiyon süreçlerine dayanmaktadır. Örneğin elektron mikroskopu için mikrobiyal hücrelerin boyanması ve kanser tedavisinde hedefe yönelik tedaviler bu kapsamda düşünülebilir. Bir anlamda, tüm yaşam süreçleri bir şekilde biyolojik yüzeyler ve bir sorbat arasındaki etkileşimlerle ilişkilidir (Fomina ve Gadd, 2014).

5.1. Biyosorpsiyon tarihine genel bakış

18. ve 19. yüzyıllarda, canlı mikroorganizmaların sulu çözeltilerden metal giderim kapasitesine sahip olduğu bilinmekteydi. Yine de, birkaç araştırmacının canlı ve cansız mikroorganizmalardan oluşan farklı biyosorbentler ile metal giderimi ve ardından kirlenmiş atık sulardan metal geri kazanımı için gerçek anlamdaki çalışmaları ancak 20. yüzyılda olmuştur. Geçmişte, biyosorpsiyon terimi mikroorganizmalar tarafından daha çok metal giderimini tanımlamak için kullanılıyordu. Ancak sonradan hedef kirlenici yelpazesi genişlemiş ve pek çok organik kirlenici de tanıma dahil olmuştur (Vijayaraghavan ve Yun 2008; Freitas vd., 2019).

Mantar sporları ve metal etkileşimini bildiren ilk sistematik çalışma 1892'de Wutrich tarafından yapılmıştır ve metal biyosorpsiyonu ile ilgili ilk kantitatif çalışma 1902'de Hecke tarafından yayınlanmıştır. O zamandan beri, araştırmacılar atık su arıtımı için ekonomik ve verimli biyosorbentler geliştirmek için çaba sarf etmekte ve biyosorpsiyon sürecini yöneten mekanizmaları araştırmaktadırlar. Yaşam bilimlerindeki bilim adamları, metallerin toksikolojik etkilerini ve besin zincirinde birikme yeteneğini araştırırken, çevre bilimciler ve mühendisler bu birikim özelliğini metal kirliliğini izlemek ve kirlenmiş atık sulardan metallerin uzaklaştırılması/geri kazanımı için kullanmışlardır (Michalak vd., 2013; Freitas vd., 2019). 1800 ve 1900'lü yılları kapsayan süreçte biyobirikim/biyosorpsiyon ile ilgili yapılan çeşitli çalışmalar Çizelge 5.2'de listelenmiştir.

Çizelge 5.2. Biyobirikim ve biyosorpsiyon süreçlerinin gelişiminin kısa kronolojisi (Freitas vd., 2019).

Tarih	Araştırmacı	Önemi
1892	Würih	Metaller ve mantar sporlarının etkileşimi üzerine ilk sistematik çalışmadır.
1902	Hecke	<i>Tilletia tritici</i> ve <i>Ustilago crameri</i> 'nin mantar sporları tarafından bakır biyosorpsiyonu üzerine ilk kantitatif çalışmadır.
1949	Ruchhoft	Kirlenmiş evsel atık sudan Plütonyum-239'un uzaklaştırılmasında aktif çamurun etkinliğini bildiren ilk çalışmadır.
1951	Ullrich ve Smith	Aktif çamur kullanılarak kanalizasyon ve atıkların arıtılmasında biyosorpsiyon işleminin ilk teknolojik uygulamasıdır.
1953	Rudolflar ve Zuber	Aktif çamurda çamur hacim indeksi arttıkça toksik metallerin gideriminin azaldığı bildirilmiştir.
1971	Goodman ve Roberts	Havadaki metal seviyelerinin göstergesi olarak yosunların kullanıldığı bildirilmiştir.
1973	Mills ve Sanderson	Kanalizasyon arıtmada kullanılan bir biyosorpsiyon aparatını bildiren GB 1,324,358 spesifikasyon numaralı ilk patenttir.
1974	Haug vd.	Ağır metallerin biyolojik olarak izlenmesi için mikroorganizmalar, örneğin <i>Ascophyllum nodosum</i> kullanılmıştır.

Çizelge 5.2. Biyoakümülyasyon ve biyosorpsiyon süreçlerinin gelişiminin kısa kronolojisi (devam) (Freitas vd., 2019).

1975	Neufeld ve Hermann	Aktif çamur ile Cd, Hg ve Zn metallerinin hızlı alımları ile biyosorpsiyon kinetikleri değerlendirilmiştir.
1975	Lu vd.	Kentsel kanalizasyon çamurundaki kadmiyum ve kurşunun etkilerini incelenmiştir.
1978	Ritter ve Eastburn	Mısır ve soya fasulyesi içeren arazilerde kanalizasyon çamuru ile toksik metallerin giderildiği bildirilmiştir.
1978	Myklestad vd.	<i>Ascophyllum nodosum</i> tarafından Zn, Cd, Pb ve Hg gibi ağır metallerin uzaklaştırılması değerlendirilmiştir.
1979	Brown ve Lester	Metal alımı için bakteriyel hücre dışı polimerin rolü araştırılmıştır.
1981	Tsezos ve Voleski	İyon değişim reçinelerinden daha yüksek alım kapasitesine sahip ölü mantar biyokütlesi kullanarak uranyum ve toryum metallerinin giderimi bildirilmiştir.
1982	Voleski ve Tsezos	Uranyum ve toryum gibi radyoaktif metallerin uzaklaştırılması için biyosorpsiyon sürecini kullanan US 4,320,093 spesifikasyon numaralı ilk patenttir.
1984	Gould ve Genetelli	Anaerobik çamur kullanarak metal iyonları arasındaki rekabet değerlendirilmiş ve aşağıdaki afinite sırası olarak belirlenmiştir: Cu > Cd > Zn > Ni.

Çizelge 5.2. Biyoakümülyasyon ve biyosorpsiyon süreçlerinin gelişiminin kısa kronolojisi (devam) (Freitas vd., 2019).

1984	Lawson vd.	Aktif çamur ile atık su arıtımı sırasında metal alımını etkileyen faktörler araştırılmıştır.
-------------	------------	--

5.2. Biyosorpsiyon çalışmalarında kullanılan biyosorbentler

Biyosorbanlar, çevre kirleticilerinin giderilmesi uygulamaları nedeniyle büyük ilgi görmüştür. Biyosorpsiyon teknolojisi, ekonomik biyosorbanlar sayesinde dünya çapında ilgi görmekte ve yaygın olarak kullanılmaktadır (Singh vd., 2020).

Bakteriler, algler, mantarlar, hayvan ve meyve derileri, bitki artıkları, aktif çamur ve biyopolimerler sulu ortamdan endüstriyel atıklar, ağır metaller, gübreler, böcek ilaçları ve atmosferik kirleticiler dahil olmak üzere temel ve zehirli atıkları biriktirmek için etkili bir sorban görevi görürler (Singh vd., 2020). Araştırmacılar, biyolojik kaynaklardan elde edilen bu tip biyokütleleri biyosorban olarak ifade etmektedir. Biyosorpsiyon süreci geniş ölçekte düşünüldüğünde sürecin temelini oluşturan biyosorban ticari özellikler olarak aşağıdaki kriterleri karşılamalıdır (Beni ve Esmaceli, 2020):

- (1) Yüksek biyosorpsiyon kapasitesi ve uygun kinetik
- (2) İyi boyut, şekil ve fiziksel özellikler
- (3) Yüksek giderim performansı, çözeltilerden hızlıca ayrılabilme
- (4) Yüksek mekanik ve termal kararlılık
- (5) Uygun maliyet
- (6) Yenilenebilir ve tekrar kullanılabilirlik

Çizelge 5.3'de literatürde kullanılan hayvansal kökenli, bitkisel kökenli, alg, maya, bakteri, mantar gibi biyomateryaller ile sulu ortamdan boyarmadde giderimi için yapılan son dönemdeki bazı çalışmalara ait örnekler verilmiştir.

Çizelge 5.3. Sulu ortamdan boyarmadde biyosorpsiyonunda son dönemde kullanılan biyokütlelere bazı örnekler

Materyal	Boyarmadde	Referans
Hayvansal kökenli materyaller		
Tavuk tüyü	Metilen Mavisi	Pradhan ve Bajpai, 2020
Karides kabuğu	Metilen Mavisi	Dehghani vd., 2017
Balık pulu	Asit Mavisi 113	Ooi vd., 2017
Salyangoz kabuğu	Metilen Mavisi	Erradi ve Stitou, 2019
Bitkisel kökenli materyaller		
Portakal kabuğu	Auramin Sarı	Paul vd., 2020
Ananas yaprağı	Kristal Menekşe	Nieva vd., 2020
Kahve kabuğu	Malakit Yeşili	Murthy vd., 2019
Buğday samanı	Metilen Mavisi	Sah vd., 2022
Muz kabuğu		Mishra vd., 2022
Şeker pancarı küspesi	Metilen Mavisi	Fang vd., 2021
Kahve çekirdeği	Remazol Sarı	Mukti ve Hidayat, 2019
Mango yaprağı tozu	Asit Sarısı 99	Kang vd., 2019
Alg		
<i>Sargassum muticum</i>	Metilen Mavisi	Hannachi ve Hafidh, 2020
<i>Chlorella</i> sp.	Tekstil atıksuyu	Wu vd., 2021
<i>Sargassum horneri</i>	Metilen mavisi, Malakit Yeşili, Kristal menekşe, Safranin O	Angelova vd., 2016

Çizelge 5.3. Sulu ortamdan boyarmadde biyosorpsiyonunda son dönemde kullanılan biyokütlelere bazı örnekler (devam)

<i>Spirulina platensis</i>	Malakit Yeşili	Bonyadi vd., 2022
<i>Scenedesmus</i> sp.		Pradhan vd., 2019
<i>Nizamuddinina zanardinii</i>	Metilen mavisi	Daneshvar vd., 2017
<i>Sargassum hemiphyllum</i>	Metilen mavisi	Liang vd., 2017
<i>Chlorella vulgaris</i>	Metilen Mavisi, Metil Turuncu, Toluidin Mavisi O, Kristal Menekşe, Safranin O, Malakit yeşili	Khorasani ve Shojaosadati, 2019
Maya		
<i>Trichoderma asperellum</i>	Trifenilmetan	Shanmugam vd., 2021
<i>Trametes versicolor</i>	Remazol Kırmızı	Hürmüzlü vd., 2021
<i>Pichia pastoris</i>	Reaktif Kırmızı 11, Asit Yeşili 1	Saravanan vd., 2021
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	Reaktif Kırmızı 120	Navaeia vd., 2019
<i>W. anomalus</i>	Asit Kırmızısı 14	Danouche vd., 2021
Bakteri		
<i>Pseudomonas alcaliphila</i>	Metilen Mavisi	Ghoniem vd., 2023
<i>Corynebacterium glutamicum</i>	Reaktif Kırmızı 4	Won vd., 2005

5.3. Fungal Biyokütleler ile Boyarmadde Biyosorpsiyonu

Fungal kültürler geniş ve çeşitli bir ökaryotik mikroorganizma grubudur ve küfler, mayalar ve mantarlar olarak kategorize edilebilen grubun biyosorpsiyon sürecinde önemi büyüktür. Mantarlar doğal ortamlarda her yerde bulunurlar ve endüstriyel süreçlerde önemlidir. En önemli rolleri, organik maddelerin ayrıştırıcıları, hayvan ve bitki patojenleri ve simbiyotları ve ahşap, boya, deri, gıda ve kumaşlar gibi doğal ve sentetik malzemelerin bozunma organizmalarıdır. Ayrıca ekonomik değer taşıyan antibiyotikler, etanol, sitrik asit, polisakkaritler, vitaminler ve enzimler gibi maddelerin üretiminde de kullanılırlar (Gadd, 1993).

Biyosorpsiyon alanında küfler ve mayalar ilgi çekici olup bu biyokütlelerin kullanıldığı birçok araştırma rapor edilmiştir. Küfler filamentli mantarlardır. Mayalar tek hücreli mantarlardır ve çoğu *Ascomycetes* sınıfındadır. En önemli ticari mayalar, *Saccharomyces* cinsinin üyeleri olan fırıncı ve bira mayalarıdır. Küflerin ve mayaların yetiştirilmesi kolaydır, yüksek biyokütle verimi üretir ve genetik ve morfolojik olarak manipüle edilebilirler. Mantarlar, endüstriyel fermantasyon süreçlerinde büyük ölçekli olarak yaygın kullanılmaktadır. Örneğin, *Aspergillus* suşları, demir krom, kojik asit, gallik asit, itakonik asit, sitrik asit, amilazlar, glikoz izomeraz, pektinaz ve lipazlar gibi enzimlerin üretiminde kullanılırken; yiyecek ve içecek endüstrilerinde *S. cerevisiae* kullanılmaktadır. Biyokütle, ağır metallerin ve boyarmaddelerin biyosorpsiyonu için yerleşik endüstriyel fermantasyon süreçlerinden bir yan ürün olarak da oldukça önemli miktarlarda ucuz ve kolay bir şekilde temin edilebilir ve bu da onları birincil ilgi alanı haline getirmektedir. Biyokütlenin kirlilik kontrolü için bir sorban olarak kullanılması, söz konusu biyokütlelere alternatif bir kullanım alanı sağlayabilir ve aynı zamanda üretilen atık biyokütleyle ilişkili bertaraf maliyetleri yükünü hafifletebilir. Alternatif olarak, biyokütle, fermantasyon tekniği karmaşık değildir ve ucuz büyüme ortamı seçilerek yetiştirilebilir. Atık biyokütlenin kullanılması ekonomik açıdan katkı sunabilir ancak vazgeçilmez bir öncelik değildir. Mantar kültürleri aynı zamanda daha iyi ham biyosorbent materyali ile sonuçlanabilecek genetik ve morfolojik manipülasyonlara da uygundur (Wang ve Chen, 2009).

Fungal biyokütleler boyarmadde gideriminde etkilidir ve bu biyokütleler kullanımı ile literatürde pek çok çalışma bulunmaktadır. Aşağıdaki çizelgede (Çizelge 5.4) fungal biyokütleler ile boyarmadde giderimine yönelik bazı örnekler görülmektedir.

Çizelge 5.4. Boyarmadde biyosorpsiyonunda kullanılan fungal materyallere bazı örnekler

Biyosorban	Boyarmadde	Referans
<i>Aspergillus fumigates</i>	Metilen mavisi, Reaktif mavi-268	Ekramul vd.,2017
<i>Aspergillus flavus</i>	Reaktif siyah 5	Alaguprathana vd., 2022
<i>Rhizopus oryzae</i>	Rodamin-B	Kodal ve Aksu, 2017
<i>Ischnoderma resinosum</i>	Kristal Menekşe	Eichlerová vd., 2006
<i>Aspergillus niger</i>	Safranin-O	Mohammed,2016
<i>Trametes versicolor</i>	Direkt Mavisi 1, Direkt Kırmızısı 128	Bayramoğlu ve Arıca, 2007
<i>Neurospora crassa</i>	Asit Kırmızısı-57	Akar vd., 2006
<i>Candida krusei</i>	Temel menekşe-3	Deivasigamani ve Das, 2011
<i>Mucor plumbeus</i>	Metil menekşesi	Akar vd., 2021
<i>Lactarius salmonicolor</i>	Reaktif Sarı 2	Karagöz vd., 2018

Çizelge 5.4. Boyarmadde biyosorpsiyonunda kullanılan bazı fungal materyallere örnekler (devam)

<i>Neurospora Sitophila</i>	Reaktif Sarı 2	Celik vd., 2021
<i>Thamnidium elegans</i>	Reaktif Sarı 2	Akar vd., 2017

5.3.1. *Mucor plumbeus* fungal kültürü ve özellikleri

Mucor plumbeus türleri, geleneksel Zygomycetes sınıfında en önde gelen takımlardan biri olan Mucorales'e ait fungal türdür. *Mucor* cinsi doğada, özellikle topraklarda, çürüyen bitki örtüsünde, gübrede ve diğer nemli alanlarda yaygın olarak görülür. *M. plumbeus* sıklıkla gıda bozulma ajanları olarak görünür. *Mucor spp*'nin bazı biyoteknoloji uygulamalarına bakıldığında gıdaların üretimi ve bunların biyotransformasyon ajanları olarak kullanımı, özellikle de *M. plumbeus*'un sentetik kimyada biyokatalizör olarak potansiyeli sıklıkla araştırılmıştır (Carvalho, 2013).

5.4. Biyosorpsiyonda Kullanılan Fungal Biyokütlelerin İmmobilizasyonu

İmmobilizasyon, hücrelerin hareketliliğini bir polimer matrisi içine hapsederek veya katı bir desteğe bağlayarak kısıtlayan bir teknik olarak tanımlanır (Mollamohammada, 2020). İmmobilize hücreler ve enzimler 1970'lerden beri büyük ilgi görmektedir. Çünkü tam hücreler enzim izolasyonu ve saflaştırma ihtiyacını ortadan kaldırmaktadır. Başlangıçta, çoğu çalışma bakteri hücrelerinin immobilizasyonu üzerinde gerçekleştirilmiştir. Daha sonra mayalar ve ipliksi mantarlar artan bir ilgi görmüştür. İmmobilize edilmiş mantar hücrelerinin, biyokütlenin basit bir şekilde yeniden kullanılması, daha kolay sıvı-katı ayrımı ve sürekli akışlı sistemlerde minimum tıkanma gibi serbest hücrelere göre çeşitli avantajları vardır. Ek olarak, immobilize biyokütleler daha yüksek bir aktivite seviyesine sahip olma eğilimindedir ve pH gibi çevresel bozulmalara veya toksik kimyasal konsantrasyonlara maruz kalmaya serbest kültüre göre daha dirençlidirler (Couto, 2009).

Temel olarak, aktif ve pasif olmak üzere iki tür immobilizasyon vardır. Aktif immobilizasyonda, mikroorganizmalar lifli veya gözenekli malzemelerin aralıklarına hapsedilir veya bir jel veya bir zarın stabilize edilmesiyle fiziksel olarak katı veya gözenekli bir matris içinde veya tarafından tutulur. Pasif immobilizasyonda, mikroorganizmalar yüzeylere veya diğer organizmalara kendiliğinden veya kimyasal bağlanma yoluyla yapışır (Couto, 2009).

Aktif immobilizasyon için sentetik polimerler (poliakrilamid, poliüretan, polivinil) ve doğal polimerik jeller (aljinat, kitosan, agar, karrajenan ve selüloz türevleri) gibi çeşitli matrisler kullanılmaktadır. Diğer taraftan pasif immobilizasyon için ise sentetik ve doğal (polivinil, poliüretan, naylon sünger) destek materyalleri kullanılabilir (Akhtar vd., 2004; Couto, 2009).

5.5. Boyarmadde Biyosorpsiyon Sürecini Etkileyen Faktörler

pH etkisi: Boyarmadde çözeltisinin pH'sı biyosorpsiyonda önemli bir role sahiptir. Boyarmaddenin çözeltideki kimyası ve biyokütle yüzeyindeki fonksiyonel grupları ortam pH'sından etkilenirler (Akar vd., 2013). Düşük pH'ta, ortamda çok sayıda hidrojen (H^+) iyonlar mevcuttur ve negatif yüklü yüzeyin protonlanmasını sağlarlar, bu nedenle anyonik boyarmaddeler için daha iyi sorpsiyon elde edilir. Artan pH ile birlikte deprotonizasyon nedeniyle sorbanın yüzeyi negatif yüke sahip olmaya başlar ve bu yüzey katyonik boyarmadde türleri için etkili bir giderim sağlar (Kumar vd., 2021).

Biyosorban dozunun etkisi: Biyosorban dozu, atıksu hacmi başına biyosorban miktarı anlamına gelir. Biyosorpsiyon işlemlerinde, biyosorban miktarının düşük olduğu sonucuna varılabilir. Az miktarda biyosorban, daha fazla miktarda atıksu uzaklaştırdığında, biyosorban daha verimlidir. Biyosorban miktarına ve biyosorpsiyon kapasitesine dayalı diyagramlara göre, biyosorpsiyon miktarının genellikle biyosorban miktarı ile doğrudan bir ilişkisi olduğu sonucuna varılabilir. Sonuçlar, biyosorban dozunun optimal miktarın üzerine çıkarılmasının, biyosorbanın topaklaşmasından, yani aktif bölgelerin örtüşmesinden kaynaklanabilecek biyosorpsiyon kapasitesinin azaldığını göstermektedir (Nakkeeran vd., 2016).

İyonik gücün etkisi: Tekstil atık suları safsızlık olarak çeşitli asitler, alkaliler, tuzlar veya metal iyonları içerir. Bu tür iyonların varlığı, boyarmade biyosorpsiyonunu etkileyen yüksek iyonik güce yol açmaktadır (Kaushik ve Malik, 2009).

Başlangıç boya derişiminin etkisi: Biyosorpsiyonu etkileyen bir diğer faktörlerden biri de başlangıç boyarmadde derişimidir. Başlangıç boyarmadde derişimi arttığında boyarmadde molekülünde biyokütlerde bağlanacak bölgelerin artışıyla maksimum kapasiteye ulaşincaya dek biyokütlenin biyosorpsiyon kapasitesinde artış devam etmektedir. Maksimum biyosorpsiyon kapasitesine ulaşıldığında artan boyarmadde derişimi biyosorbanın kapasitesinde herhangi bir değişikliğe sebep olmamaktadır (Çelik, 2011).

5.6. Biyosorpsiyon Kinetiği

Sorpsiyon hızı ve etkinliği sorpsiyon için denge süresi kinetik modeller yardımıyla belirlenebilir (Tsibranska ve Hristova, 2010). Kinetik modeller, sorpsiyon işlemi sırasında izlenen farklı kütle transfer mekanizmalarını bulmak için de kullanılır. Sorpsiyon hızı, yıllar boyunca geliştirilmiş farklı kinetik modeller veya adsorpsiyon reaksiyon modelleri kullanılarak belirlenmektedir (Nirmala vd., 2022). Biyosorban tarafından çözeltide bulunan maddenin sorplanması 4 temel basamakta gerçekleşir:

1. Çözeltideki madde, sorbanı kaplayan bir film tabakası sınırına difüze olur. Bu basamak sorpsiyon düzeneğinde hareketlilik nedeniyle genel olarak ihmal edilir.
2. Film tabakasına gelen madde bunun durgun kısmını geçerek sorbanın gözeneklerine doğru ilerler.
3. Sorbanın gözeneklerindeki hareketiyle sorpsiyonun gerçekleşeceği yüzeye doğru ilerler.
4. Son olarak sorbandaki gözenek yüzeyine tutunur.

Sorbanın bulunduğu faz eğer hareketsiz ise, birinci basamak en yavaş ve sorpsiyon hızını tayin eden basamak olarak değerlendirilebilir. Bu nedenle, eğer akışkan hareket ettirilirse, yüzey tabakasının kalınlığı azalacağından sorpsiyon hızı artacaktır. Son basamak

ise ölçülemeyecek kadar hızlı gerçekleştiğinden ve birinci basamakta iyi bir karıştırma olduğu düşünülerek sorpsiyon hızına olumsuz bir etki yapmayacağı düşüncesinden hareketle ikinci ve üçüncü basamağın hız belirleyici basamaklar olduğu ifade edilebilir (Çelik, 2011).

5.6.1. Biyosorpsiyon için Lagergren yalancı birinci ve ikinci dereceden kinetik denklemler

Literatürde biyosorpsiyon verilerini tanımlamak için en yaygın olarak yalancı birinci ve yalancı ikinci dereceden denklemler kullanılmaktadır. Çoğu biyosorpsiyon kinetik çalışmasında, hem yalancı birinci hem de ikinci kinetik denklemler genellikle paralel olarak kullanılmakta ve belirlilik katsayısındaki marjinal farka göre birinin diğerinden daha iyi olduğu iddia edilmektedir (Liu ve Liu, 2008).

5.6.1.1. Lagergren'in yalancı birinci derece kinetik modeli

Birim zaman başına sorpsiyon hızının, herhangi bir zamanda sorbanın denge kapasitesi ve kapasitesi arasındaki farkla orantılı olduğu varsayımına dayanır. Bu varsayım, dengeye ulaşıldıktan sonra sorpsiyon sürecinin başlamasından birkaç dakika sonrasına kadar geçerlidir (Narayanasamy vd., 2022). Lagergren'in yalancı birinci dereceden kinetik modeli doğrusal olmayan biçiminde aşağıdaki gibi verilir:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (5.1)$$

Bu denklemde t (dk) zaman, q_t (mg g^{-1}): Herhangi bir zamandaki sorpsiyon kapasitesi, q_e (mg g^{-1}) dengedeki biyosorpsiyon kapasitesi ve k_1 (dk^{-1}) yalancı birinci derece hız sabitini göstermektedir.

5.6.1.2. Yalancı ikinci dereceden kinetik modeli

Ho ve McKay (1999) tarafından önerilmiş biyosorpsiyonun denge kapasitesi verilerini analiz etmek için kullanılan bir diğer model yalancı ikinci dereceden kinetik

modelidir. Elektron alışverişi sorblanan madde ve sorban arasındaki sorpsiyonun kimyasal sorpsiyon kontrollü olarak gerçekleştiğini göstermektedir. Katı fazın sorpsiyon kapasitesi bu model ile bulunmaktadır. Aşağıda verilen eşitlik bu yöntemi ifade etmektedir.

$$q_t = \left(\frac{k_2 \cdot q_e^2 \cdot t}{1 + k_2 \cdot q_e^2 \cdot t} \right) \quad (5.2)$$

Denklemdaki q_t (mg g⁻¹): Herhangi bir zamandaki sorpsiyon kapasitesi, q_e (mg g⁻¹): Dengedeki sorpsiyon kapasitesi, k_2 (g mg⁻¹ dk⁻¹): Yalancı ikinci derece hız sabiti, t (dk): Zamandır.

5.7. Biyosorpsiyon İzotermi

Biyosorpsiyon prosesinin izoterm model değerlendirmesi, biyosorbanın birim kütlesi üzerinde tutulan sorbatın denge konsantrasyonu ile çözültide kalan bağlanmamış sorbat arasındaki ilişkiyi gösterir (Narayanasamy vd., 2022).

5.7.1. Langmuir izoterm modeli

Önerilen ilk izotermiilerden biri olan Langmuir izoterm modeli, sorbat ve sorbanı ideal varsayar ve bu model homojen yüzeyler için kullanılır. Bu izoterm modelinin bir başka varsayımı, sorpsiyon-desorpsiyon işleminin tersine çevrilebilirliğidir (Langmuir, 1916; Langmuir, 1918). Langmuir izoterm eşitliği aşağıda verilmiştir;

$$q_e = \left(\frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \right) \quad (5.3)$$

q_m (mol g⁻¹) maksimum tek tabakalı biyosorpsiyon kapasitesi, q_e (mol g⁻¹) biyosorban üzerine biyosorplanan madde miktarı, K_L (L g⁻¹) Langmuir izoterm sabiti, C_e (mol L⁻¹) Dengede çözültide kalan maddenin derişimidir.

5.7.2. Freundlich izoterm modeli

Freundlich izotermi, Herber Freundlich tarafından deneysel sonuçlara dayalı olarak önerilen ilk izoterm modelidir. Bu model pürüzlü ve çok bölgeli (heterojen) yüzeylerde sorpsiyon çalışmalarında uygulanabilir (Freundlich, 1906). Freundlich izotermi aşağıda verilen eşitlik ile hesaplanmaktadır.

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (5.4)$$

Burada, C_e (mol L^{-1}) dengedeki kirletici derişimi, K_F ($(\text{mol g}^{-1})(\text{mol L}^{-1})^{-1/n}$) ve n (birimsiz) sırasıyla biyosorpsiyon kapasitesi ve yoğunluğu ile ilgili Freundlich sabitleridir.

5.8. Biyosorpsiyon Termodinamiği

Sorpsiyon işleminin sıcaklığa bağlılığı, birkaç termodinamik parametre ile ilişkilidir. Bir biyosorpsiyon prosesi için termodinamik değerlendirmeleri; serbest enerji, entalpi ve entropi değişimi parametreleri üzerinden yapılır. Bu parametreler için aşağıdaki eşitliklerden yararlanılmaktadır:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_L \quad (5.5)$$

$$\ln K_L = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (5.6)$$

K_L : Langmuir izoterminden hesaplanan denge sabiti, ΔG° : Serbest enerji değişimi, ΔH° : Entalpi değişimi, ΔS° : Entropi değişimi, R : Gaz sabiti ve T : Sıcaklıktır.

Gibbs serbest enerji değişimi, ΔG° bir kimyasal reaksiyonun kendiliğindenliğinin bir göstergesidir ve bu nedenle kendiliğindenlik için önemli bir kriterdir. Ayrıca, enerji ve entropi faktörlerinin dikkate alınması sürecin Gibbs serbest enerjisini belirleme de

önemlidir. ΔG° negatif bir değer ise reaksiyonlar belirli bir sıcaklıkta kendiliğinden gerçekleşir (Aksakal ve Uçun,2010).



6. MATERYAL VE YÖNTEM

6.1. Fungal Biyosorbanın Hazırlanması

Biyosorban materyali hazırlamada kullanılan *Mucor plumbeus* (MP) kültürünün hücreleri, Potato Dekstroz Agar (PDA) yatık besiyerinde +4°C’de muhafaza edilmiştir. Bu kültürden sıvı besiyerine aşılama için ise PDA yatık besiyerinde 26 °C’de 7 gün inkübasyonu sağlayan hücreler kullanılmıştır. Çizelge 6.1’de belirtilen miktarlar kullanılarak besiyeri hazırlanmıştır. pH değeri 5,5’e ayarlanan sıvı besiyeri (100 mL) 250 mL’lik erlenlere aktarılmıştır. Bu erlenlerin otoklavda (Hirayama HV-50L) 121 °C’de 20 dakikada sterilizasyon sağlanmıştır.

Çizelge 6.1. *M. plumbeus* kültürünün sıvı besiyeri bileşenleri ve miktarları (Arantes vd., 1999).

Sıvı Besiyeri	
Distile su	1 L
Maya ekstratı	1 g
Glukoz	30 g
CaCl ₂	0,1 g
NaCl	1 g
(NH ₄) ₂ Fe(SO ₄) ₂	0,1 g
(NH ₄)C ₄ H ₄ O ₆	2 g
KH ₂ PO ₄	2 g
MgSO ₄	2 g
Eser Element	
Distile su	1 L
CoNO ₃	1 g
(NH ₄) ₂ MoO ₄	1 g
FeSO ₄	1 g
CuSO ₄	0,1 g
MnSO ₄	0,1 g
ZnSO ₄	1 g

6.2. İmmobilizasyon Destek Malzemesinin Hazırlanması ve *Mucor plumbeus* Hücrelerinin İmmobilizasyonu

Çalışmada immobilizasyon destek malzemesi olarak kullanılan gül atığı Isparta'da bulunan yerel bir gül işleme tesisinden temin edilmiştir. Bu atıklar distilasyon sonrası kalan posadır. Distile su ile birkaç kez yıkanan gül atıkları 60 °C'de kurutma işlemi için gece etüvde bekletilmiştir. Havanda öğütülen kurutulmuş biyokütle tanecik boyutu 212 µm ve daha küçük olacak şekilde elenmiştir. 250 mL'lik erlenlerin her birine pH değeri 0,1 mol L⁻¹ HNO₃ ile pH 5,5'e besiyerin ayarlanan besiyerinden 100'er mL ve 1'er gr atık kütle konulmuş ve erlenlerin ağızları pamukla kapatılarak alüminyum folyo ile sarılmıştır. Bu erlenler 121 °C'de 20 dk otoklavlanarak (Hirayama HV-50L) sterilizasyonları sağlanmıştır. İnkübasyon süreci sonrasında atık biyokütleyle immobilize olan fungal hücreler sıvı besiyerinden süzülerek biyosorban ayrılmıştır ve saf su yıkaması gerçekleştirilten sonra etüvde 60 °C'de kurutulmuştur. Kurutma işleminden sonra havanda öğütülüp 212 µm tanecik boyutlu elekten geçirilerek biyosorban olarak kullanılmak üzere cam şişelerde muhafaza edilmiştir.

6.3. Reaktif ve çözeltiler

RM49 boyarmaddesinin kullanıldığı bu çalışmada 1 g L⁻¹ stok çözelti hazırlanmıştır, bu stok çözeltilerden diğer derişimlerin hazırlanmasında yararlanılmıştır. Çözeltilerin istenilen pH değerlerine ayarlanması için 0,1 mol L⁻¹ NaOH ve 0,1 mol L⁻¹ HCl çözeltileri kullanılmıştır.

6.4. Kesikli sistemde biyosorpsiyon çalışmaları

Kesikli sistemde sorpsiyon çalışmaları çoklu manyetik karıştırıcı üzerinde 25 mL RM49 çözeltisi 100 mL' lik beherler içerisinde konularak karıştırma hızı 200 devir dk⁻¹ olacak şekilde çalışılmıştır. RM49 boyarmaddesinin biyosorpsiyonu; çözeltinin başlangıç pH'sı, biyokütlenin miktarı, çözeltinin karıştırma süresi, başlangıç boyarmadde

konsantrasyonu parametrelerinin bir fonksiyonu olarak incelenmiş ve kesikli sistem için en uygun renk giderim koşulları tespit edilmiştir. Biyosorpsiyonda pH etkisi pH 2,0–9,0 aralığında incelenmiştir. Bu amaçla 0,5 g biyosorban, derişimi 100 mg L^{-1} olan RM49 çözeltisi ile $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de sıcaklıkta 60 dk boyunca karıştırılmıştır. Biyosorpsiyona biyosorban miktarının etkisi belirlenen optimum pH kullanılarak 0,01–0,10 g biyosorban miktar aralığında, 100 mg L^{-1} derişimindeki RM49 çözeltisi $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de ve 60 dk karıştırılarak incelenmiştir. Bu süreçte daha önce belirlenen en uygun pH, biyosorban miktarı parametreleri kullanılmıştır. Başlangıç boyarmadde derişiminin etkisi belirlenen en uygun şartlarda başlangıçtaki boyarmadde derişimi $25\text{--}1000 \text{ mg L}^{-1}$ aralığında ve farklı sıcaklıklarda incelenmiştir. İyonik şiddetin etkisi ise en uygun pH, biyosorban miktarı, denge süresi (pH: 2,0; $0,8 \text{ g L}^{-1}$; 60 dk) ve içeriğinde farklı miktarlarda NaCl tuzu bulunan 200 mg L^{-1} derişimindeki RM49 çözeltilerinde incelenmiştir. Renk giderim süreci sonunda biyosorban çözeltiden santrifüjlenerek ($5000 \text{ devir dk}^{-1}$) ayrıldıktan sonra çözeltide kalan boyarmadde derişimleri UV spektrofotometresi (Shimadzu UV–2550) ile 586 nm 'de analiz edilmiştir.

6.5. Sürekli sistemde biyosorpsiyon çalışmaları

Sürekli akış sisteminde sorpsiyon çalışmaları, 11 mm iç çapa sahip cam kolonlarda ve akış yönü aşağı olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan biyosorbanlar, kolonlara, cam yünlerinin arasında kalacak şekilde konulmuş ve bu sıkıştırılmış yatak kolonlarda, sürekli akış sistem parametreleri optimize edilmiştir. Sürekli akış sistemi optimizasyonu sırasında hacmi 25 mL, derişimi 100 mg L^{-1} ve pH' sı 2,0 RM49 çözeltileri kullanılmıştır.

Sürekli akış sistemde; akış hızı $0,5\text{--}6,0 \text{ mL dk}^{-1}$ ve biyosorban miktarı $0,01\text{--}0,12$ aralığında değiştirilmiştir. Kolon sisteminde boyarmadde yüklenmiş biyomateryale geri alma çözeltisi olarak $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ NaOH uygulanmış ve biyosorbanın rejenerasyon potansiyeli araştırılmıştır. Biyosorpsiyon/desorpsiyon döngüsü ardışık 10 tur boyunca tekrarlanmıştır. Ayrıca kırılma noktası çalışmaları için 0,3 g biyosorban ile paketlenmiş kolondan en uygun pH değerinde RM49 çözeltisi geçirilerek ve kolondan çıkan çözelti RM49 derişimi bakımından boyarmadde derişimleri düzenli aralıklarla izlenmiş, biyosorban sistemi için kırılma ve doygunluk noktaları tespit edilmiştir. Tüm bu

çalışmalarda RM49 çözeltisi peristaltik pompa (Ismatec Ecoline) kullanılarak kolonlara pompalanmıştır. Kolonlar ve pompa arasında tygon tüp bağlantıları tercih edilmiştir. Çalışmamızda kesikli ve sürekli sistemdeki renk giderim verileri üç bağımsız deneyden elde edilen sonuçların aritmetik ortalaması şeklinde sunulmuştur. İstatistiksel olarak değerlendirmeler SPSS 10.0 ile yapılmıştır.

6.6. Karakterizasyon çalışmaları

Geliştirilen immobilize biyosorbanın karakterizasyonu ve giderim mekanizmasının aydınlatılması için zeta potansiyeli ölçümleri ve IR analizi kullanılmıştır. Zeta potansiyeli (Malvern Zetasizer) ölçümleri farklı pH aralığında gerçekleştirilerek immobilize biyosorbanın yüzey yükleri belirlenmiştir. Renk gideriminde etkili olabilecek fonksiyonel gruplar biyosorbanın sorpsiyondan önceki ve sonraki IR spektrum analiziyle (Perkin-Elmer Spectrum 100) $400-4000\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında incelenmiş ve kaydedilmiştir.

6.7. Atıksu ortamında biyosorpsiyon çalışmaları

Gerçekleştirilen immobilize biyosorban materyalin RM49 biyosorpsiyon verimi ayrıca sentetik atıksuda da incelenmiştir. Çizelge 6.2’de belirtilen içerikte sentetik atıksu hazırlanmış bu atıksu kullanılarak kesikli sistemde optimum koşullarda biyosorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 6.2. Sentetik atıksu içeriği (Mohan vd., 2007).

Glukoz	1 g
NaHCO ₃	5 g
NH ₄ Cl	1,3 g
KH ₂ PO ₄	0,05 g
CaCl ₂	0,058 g
MnCl ₂	0,07 g
ZnCl ₂	0,004 g

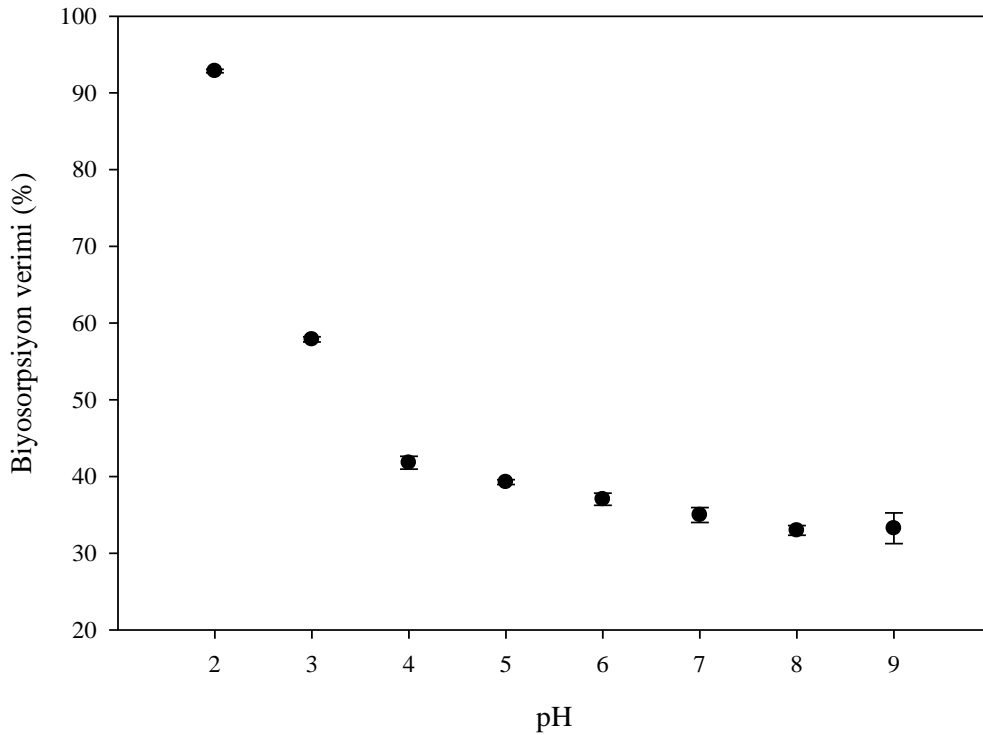
Çizelge 6.2. Sentetik atıksu içeriği (devam) (Mohan vd., 2007).

$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,22 g
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,5 g
$\text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,02 g
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,017 g
$\text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,004 g
$\text{NaBO}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	0,001 g

7. BULGULAR VE TARTIŞMA

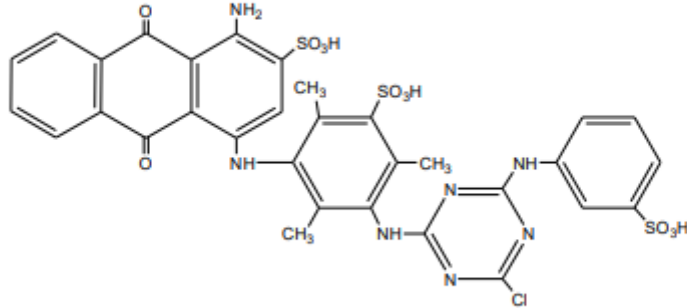
7.1. RM49 Biyosorpsiyonuna Çözeltinin Başlangıç pH'sının Etkisi

Başlangıç pH değeri biyosorpsiyon verimini etkileyen önemli parametrelerden biridir. Farklı başlangıç pH değerlerindeki çözeltilerde biyosorban sisteminin biyosorpsiyon performansı Şekil 7.1.'de verilmektedir.



Şekil 7.1. İmmobilize biyosorban ile RM49 biyosorpsiyonuna başlangıç pH'sının etkisi

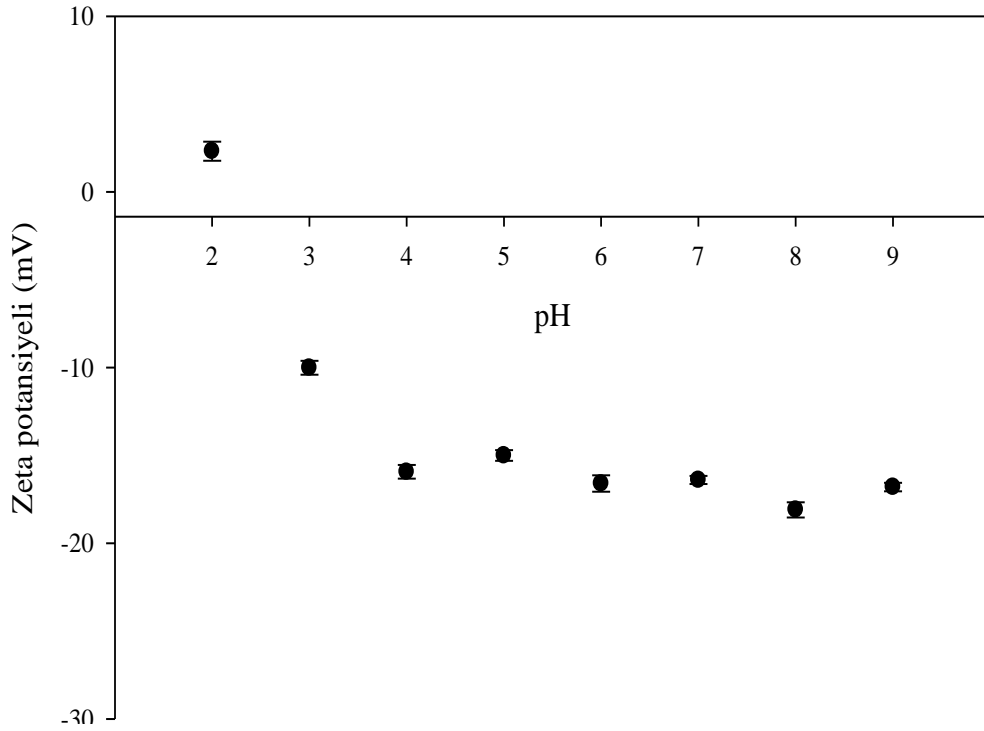
Şekil 7.1 incelendiğinde immobilize sorbanın en yüksek biyosorpsiyon verimine pH 2,0 sahip olduğu, verimin çözeltinin başlangıç pH'sının 3,0'den 6,0'a değerine artmasıyla önemli ölçüde azaldığı gözlenmiştir. %35 civarında biyosorpsiyon veriminin ise pH 6,0'ın üzerindeki değerlerde hemen hemen sabit kaldığı belirlenmiştir ($p > 0,05$). Reaktif boyarmaddelerin yapısında bulunan sülfonat gruplarının boyarmaddelere anyonik karakter sağladığı bilinmektedir (Aksu vd., 2009). Bu sülfonat grubundan RM49 boyarmaddesinin kimyasal yapısında üç tane bulunmaktadır (Şekil 7.2).



Şekil 7.2. RM49 boyarmaddesinin kimyasal yapısı

Biyosorpsiyon veriminde azalan pH beraberinde gözlenen artış biyosorban sisteminin protonlanmış bağlanma bölgeleri ile anyonik boyarmadde moleküllerinin elektrostatik etkileşiminden kaynaklanmaktadır. Negatif yük yoğunluğu biyosorban yüzeyindeki pH değeri arttıkça deprotonizasyondan dolayı artmakta ve negatif yüklü boyarmadde molekülleri ile yüzey arasında itme kuvvetleri rol oynamaktadır. Bu durum biyosorban sisteminin renk giderim veriminde azalmaya sebep olmaktadır.

pH'a bağlı gözlenen bu çalışmadaki değişim immobilize biyosorbanın zeta potansiyeli ölçümleri ile de doğrulanmıştır. Immobilize biyosorban için farklı pH'lardaki zeta potansiyel değerleri Şekil 7.3'de verilmiştir.

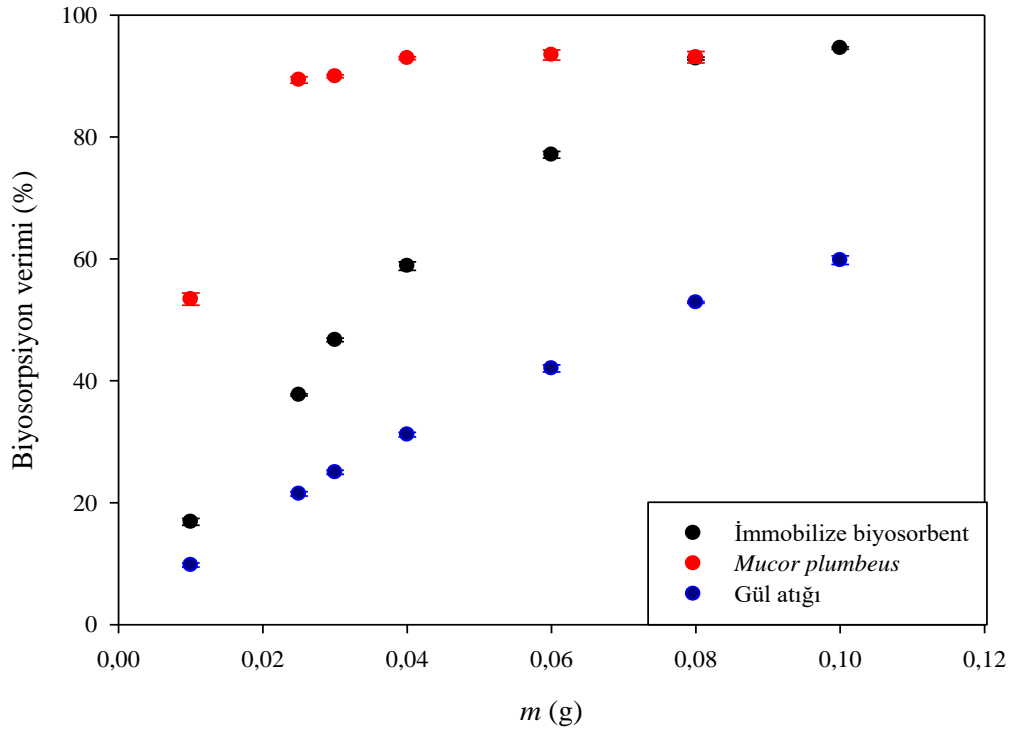


Şekil 7.3. İmmobilize biyosorbanın farklı pH değerlerindeki zeta potansiyeli değerleri

İmmobilize biyosorbanın izoelektrik noktası 2,4 civarında gözlenmiştir (Şekil 7.3). İzoelektrik noktasından daha düşük bir pH'ta, ortamdaki yüksek proton konsantrasyonu, immobilize biyosorbanın yüzeyinde yoğun bir pozitif yüzey yükü oluşturur. Bu nedenle, anyonik boyarmadde molekülleri, pozitif yüklü biyomalzeme yüzeyi ile kolayca etkileşime girebilir (Celik vd., 2022).

7.2. RM49 Biyosorpsiyonuna Biyosorban Miktarının Etkisi

M. plumbeus, gül atığı ve immobilize biyosorbanın farklı miktarları ile RM49'un biyosorpsiyon verimlerinin değişimleri Şekil 7.4'te verilmiştir.



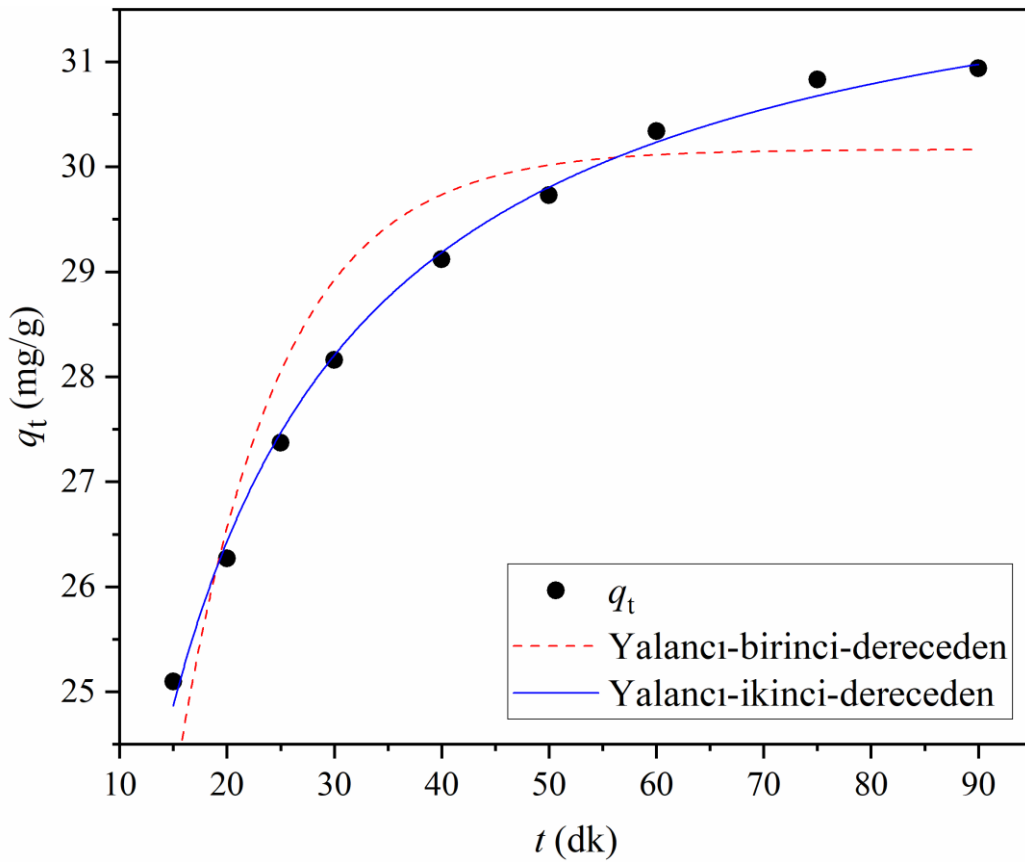
Şekil 7.4. Serbest ve immobilize biyosorbantlar ile RM49 biyosorpsiyonuna biyosorbant miktarının etkisi

Şekil 7.4’ te görülen biyosorpsiyon verimi artan biyosorbant miktarına bağlı olarak artış göstermiş ve biyosorpsiyon veriminde belirli noktalardan sonra değişiklik gözlenmemiş ve neredeyse sabit değerlere ulaşılmıştır ($p>0,05$). Bu durum, biyosorbant miktarının artışıyla birlikte RM49 moleküllerinin bağlanabileceği yüzey alanının da artması ile belli bir miktardan sonra da biyosorbant materyalin RM49 molekülleriyle doyumluğa ulaşması ile açıklanabilir. Başka bir deyişle, ortamdaki sabit derişimde bulunan RM49 ile biyosorbant sisteminin aktif bağlanma siteleri arasında bir denge kurulmaktadır. Araştırılan biyokütlerden en düşük giderim verimine atık biyokütlenin sahip olduğu gözlenmiştir. Serbest *M. plumbeus* hücreleri ise %90’dan fazla renk giderim verimine 0,03 g miktar ile ulaşabilmektedir. Önerilen immobilize sorbant ise 0,08 g ile %90’dan fazla bir giderim verimi sergilemektedir. Ancak bu materyalin serbest hücrelere göre oldukça ekonomik olduğu ve 0,08 g immobilize materyalin içinde 0,03 g’dan çok daha az fungal hücre bulunduğu gözden kaçmamalıdır. Biyosorpsiyon verimlerinde bu noktaya kadar olan artıştan sonraki biyokütle miktarlarında herhangi bir değişiklik kaydedilmemiştir. Diğer

çalışmalarda kullanılacak optimum immobilize biyosorban miktarı 0,08 g olarak belirlenmiştir.

7.3. RM49 Biyosorpsiyonuna Temas Süresinin Etkisi ve Biyosorpsiyon Kinetiği

RM49 boyarmaddesi biyosorpsiyonunun farklı zamanlarda değişimi Şekil 7.5'te biyosorban sistemi üzerinde görülmektedir.



Şekil 7.5. İmmobilize biyosorban ile RM49 biyosorpsiyonu için elde edilen kinetik eğriler ve deneysel veriler

Şekil 7.5'te görüldüğü gibi biyosorban sisteminin biyosorpsiyon kapasitesi zamana bağlı doğrusal olarak artmış ve biyosorpsiyon 60. dk'da dengeye gelmiştir. Sonraki süreçte biyosorpsiyon kapasitesinde bir değişiklik gözlemlenmemiştir ($p>0,05$). Böylece takip eden çalışmalar için optimum süre olarak 60 dk belirlenmiştir.

Çalışmamızda immobilize biyosorban ile RM49 biyosorpsiyonu, denge verileri üzerinden kinetik modeller ile değerlendirilmiştir. Kinetik çalışmalarda Lagergren'in yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik modellerinin doğrusal olmayan eşitlikleri kullanılmış ve bu modellere ait grafikler Şekil 7.5'te sunulmuştur. Doğrusal olmayan regresyon analizleri ile birlikte tespit edilen modellere ait belirlenen parametreler Çizelge 7.1'de verilmiştir.

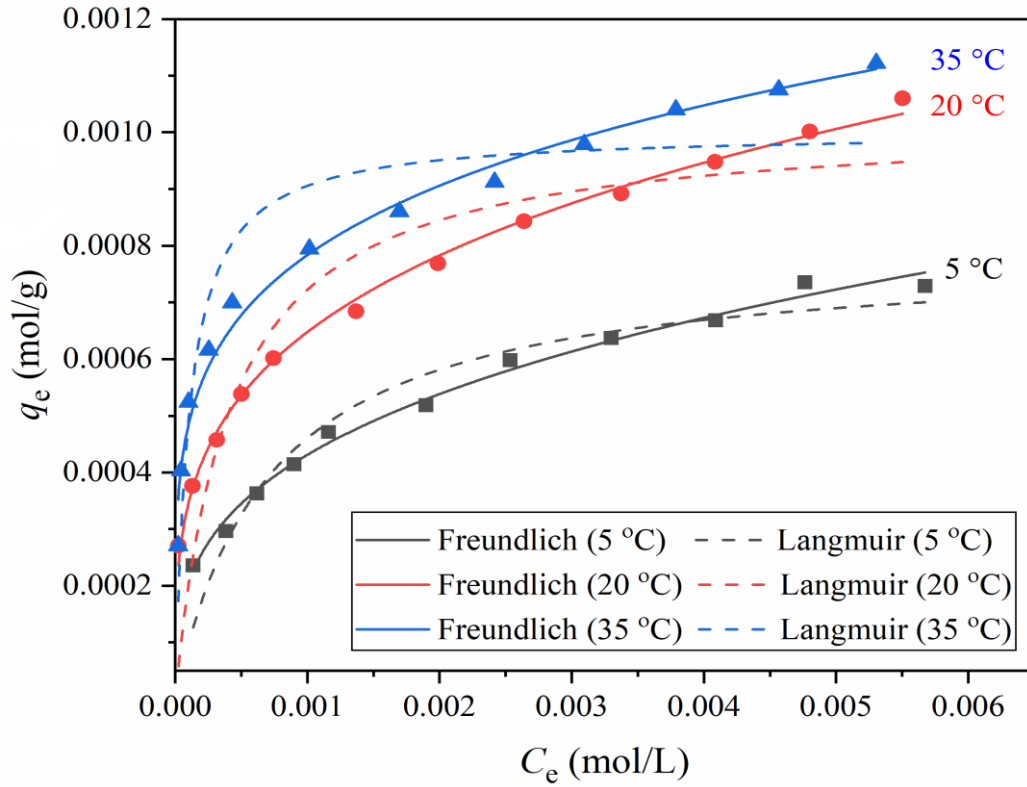
Çizelge 7.1. İmmobilize biyosorban ile RM49 biyosorpsiyonuna ait kinetik parametreler

Model			χ^2	F	r_1^2
Lagergren yalancı-birinci-derece kinetik modeli	k_1 (min^{-1})	0.1063	0.545	6.81×10^3	0.889
	q_e (mg g^{-1})	30.17			
Yalancı-ikinci-derece kinetik modeli	k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	0.0066	0.020	1.90×10^5	0.996
	q_e (mg g^{-1})	32.58			

Çizelge 7.1'deki verilere göre belirlilik katsayısı (r^2) değerleri incelendiğinde Lagergren yalancı-ikinci-derece kinetik modelinin 0,996 r^2 değeri renk giderim sürecine daha uygun olduğunu göstermiştir. Bu durum biyosorpsiyon sürecinde kimyasal sorpsiyonun rolünün olabileceğini göstermektedir (Chen vd., 2014). Ayrıca teorik olarak bu modelden hesaplanan q_e değeri ile deneysel olarak elde edilen q_e değerinin uyumlu olduğuda belirlenmiştir.

7.4. RM49 Biyosorpsiyonunun İzoterm Modelleri ile Değerlendirilmesi

İmmobilize biyosorban ile farklı RM49 derişimlerinde ve farklı sıcaklıklardaki renk giderim çalışmalarından elde edilen veriler ile oluşturulan izoterm grafiği Şekil 7.6'da verilmiştir.



Şekil 7.6. İmmobilize biyosorban ile RM49 biyosorpsiyonu için farklı sıcaklıklardaki genel izoterm grafiği

Şekil 7.6’da ilgili izoterm modellerine ilişkin veriler Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinin doğrusal olmayan formlarıyla hesaplanan izoterm parametreleri şeklinde Çizelge 7.2’de verilmiştir.

Çizelge 7.2. İmmobilize biyosorban ile RM49 biyosorpsiyonuna ait izoterm parametreleri

Model	T (°C)	q_m (mol g ⁻¹)	K_L (L mol ⁻¹)	F	r_L^2
Langmuir	5	7.88×10^{-4}	1.41×10^3	7.18×10^3	0.933
	20	1.02×10^{-3}	2.44×10^3	3.30×10^3	0.863
	35	1.00×10^{-3}	9.53×10^3	4.12×10^3	0.884
	T (°C)	n	K_F (mol g ⁻¹) (mol L ⁻¹) ^{-1/n}	F	r_F^2
Freundlich	5	3.11	3.97×10^{-3}	5.68×10^4	0.991
	20	3.66	4.29×10^{-3}	1.08×10^5	0.996
	35	4.77	3.33×10^{-3}	3.26×10^4	0.985

Çizelge 7.2'deki r^2 değerleri, immobilize biyosorban ile biyosorpsiyonunun Freundlich izoterm modeli ile iyi eşleştiğini göstermektedir. Bu uyum, RM49 ile biyosorban yüzeyi arasındaki etkileşimin heterojen yüzeyde gerçekleştiğini göstermektedir. RM49 giderimine yönelik turunçgilin biyosorban olarak kullanıldığı bir çalışmada da denge verilerinin Freundlich izoterm modeline uyumlu olduğu bildirilmiştir (Asgher ve Bhatti, 2012). Bira mayası ile gerçekleştirilen başka bir RM49 giderim çalışmasında denge verilerinin yine aynı izoterm modeline uyduğu bildirilmiştir (Wang ve Guo,2011).

7.5. RM49 Biyosorpsiyonunun Termodinamiği

Çalışmamızda immobilize biyosorban sistemi ile boyarmadde biyosorpsiyonuna ait termodinamik parametreler Gibbs serbest enerjisi değişimi (ΔG°), entalpi değişimi (ΔH°) ve entropi değişimi (ΔS°) analiz edilerek değerlendirilmiştir. Çizelge 7.3'de RM49 biyosorpsiyonuna ait parametreler verilmiştir.

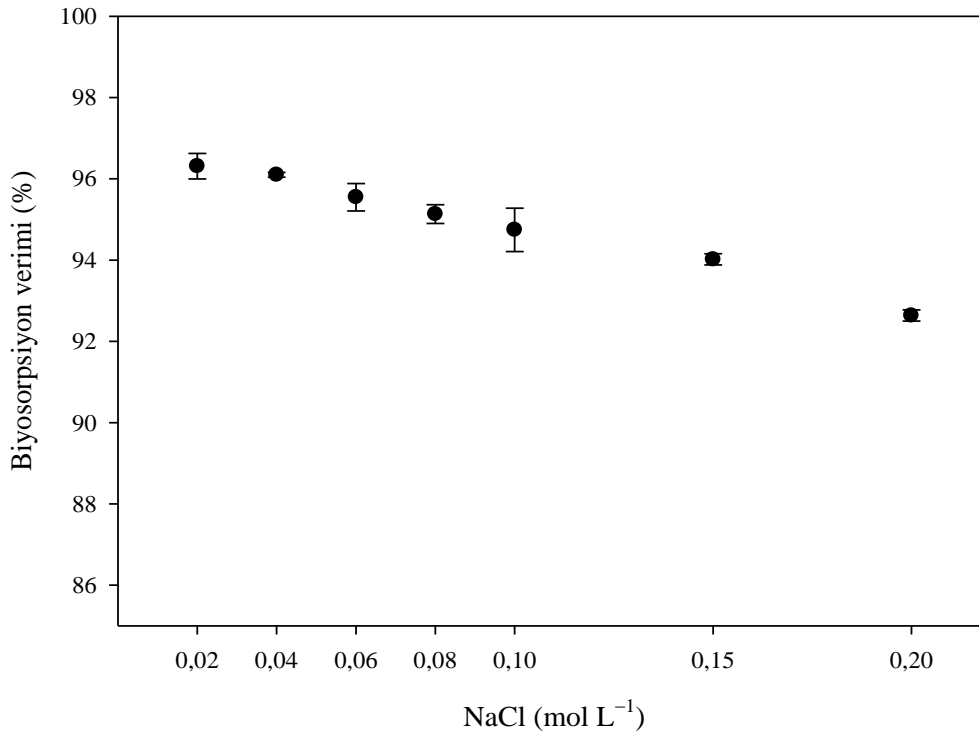
Çizelge 7.3. İmmobilize biyosorban ile RM49 biyosorpsiyonuna ait termodinamik parametreler

T	ΔG°	ΔH°	ΔS°
(°C)	(kJ mol ⁻¹)	(kJ mol ⁻¹)	(kJ K ⁻¹ mol ⁻¹)
5	-26.05		
20	-28.80	45.09	0.25
35	-33.76		

Çizelge 7.3'de verilen değerler ile Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°) için elde edilen değerler biyosorpsiyonun termodinamik olarak uygulanabilir ve kendiliğinden doğasını gösterir. Bununla birlikte artan sıcaklıkla birlikte ΔG° değerlerinin azalması, daha yüksek sıcaklıklarda biyosorpsiyonun istemliliğinin azaldığını göstermektedir. ΔH° değerinin pozitif olması ise biyosorpsiyonun endotermik doğasının bir göstergesidir (Belala vd.,2011).

7.6. RM49 Biyosorpsiyonuna İyonik Şiddetin Etkisi

Geliştirilen biyosorban ile RM49 biyosorpsiyonu üzerine iyonik şiddetin etkisi optimum koşullarda ve kesikli sistemde incelenmiştir. Renk giderim ortamındaki iyonik şiddeti $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ ile $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ arasında değişen derişimlerde NaCl çözeltileri ile ayarlanmıştır. Kaydedilen sonuçlar Şekil 7.7’de verilmiştir.



Şekil 7.7. İmmobilize biyosorban ile RM49 biyosorpsiyonuna iyonik şiddetin etkisi

Şekil 7.7’de NaCl derişiminin $0,02$ ’den $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ ’e artmasıyla immobilize biyosorbanın biyosorpsiyon veriminin %96 civarından %92 civarına düştüğü görülmektedir. Bu düşüş anyonik yüklü RM49 molekülleri ile Cl^- iyonları arasında biyosorban yüzeyine bağlanmak için meydana gelen yarışmadan kaynaklanabilir.

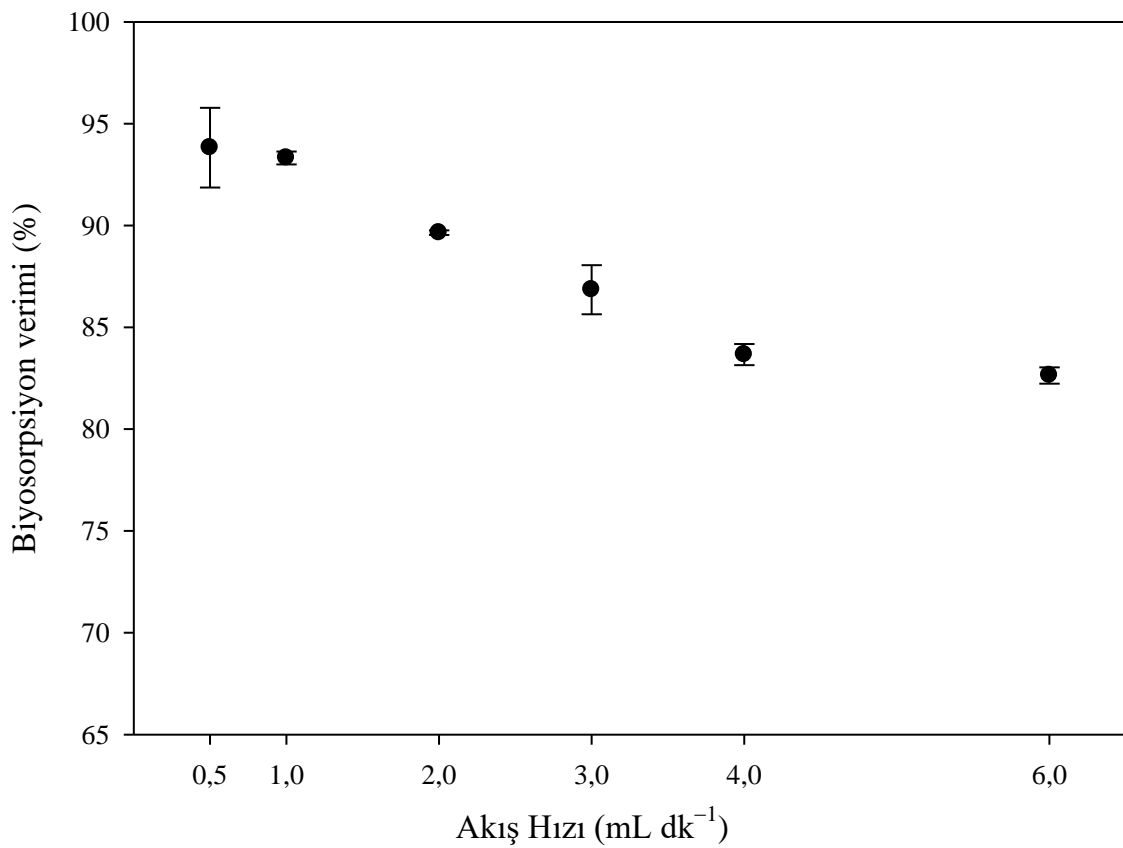
7.7. Sürekli Sistemde İmmobilize Biyosorbanın ile RM49 Biyosorpsiyon Performansı

Kesikli ve sürekli sistemde biyosorpsiyon araştırmalarında kullanılan farklı yollarıdır. Bunlardan kesikli sistem çalışmaları küçük hacimde çalışılabildiğinden ve sabit hacimle kolayca gerçekleştirilebildiğinden araştırmacıların çoğu için yaygın bir seçimdir. Biyosorpsiyonun sürekli sistemde çalışmaları ise, katı yataklar/matrisler olarak

biyosorbanlarla doldurulması gereken bir kolon sistemi ve sürekli akış ile arıtım dizaynını gerektirir (Thirunavukkarasu vd.,2021).

7.7.1. Sürekli Sistemde RM49 Biyosorpsiyonuna Akış Hızının Etkisi

Biyosorban sisteminin sürekli sistem biyosorpsiyon verimi farklı akış hızlarında (0,5–6,0 mL dk⁻¹) incelenerek sonuçlar Şekil 7.8’te verilmiştir.



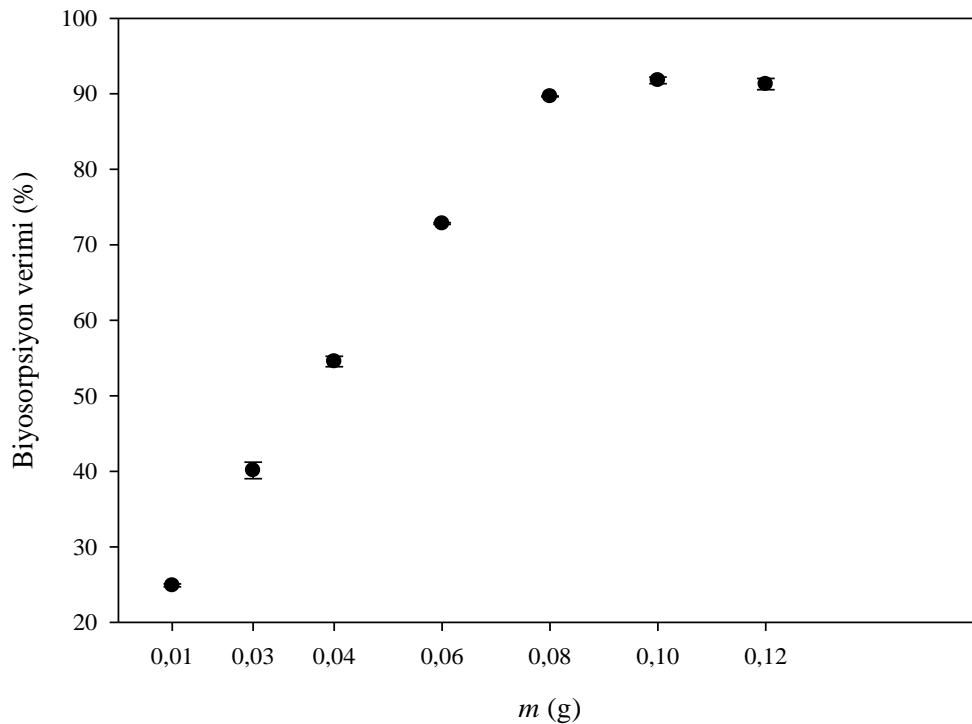
Şekil 7.8. Sürekli sistemde immobilize biyosorban ile RM49 biyosorpsiyonuna akış hızının etkisi

Sonuçlar incelendiğinde düşük akış hızlarında (0,5 ve 1,0 mL dk⁻¹) yüksek biyosorpsiyon verimleri elde edildiği gözlenmektedir. Daha yüksek akış hızlarında düşen biyosorpsiyon verimi boyarmadde molekülleri ile biyosorban arasındaki temas süresinin azalmasından kaynaklanmaktadır. Özetle daha düşük debilerde daha iyi kolon performansı elde edildiği gözlenmiştir. Çözeltinin kolonun içinde alma süresi, bir kolonun tasarımında

önemli bir parametredir. Yüksek akış hızlarında, çözeltideki tüm çözünenlerin fonksiyonel gruplara nüfuz etmek ve bunlarla reaksiyona girmek için yeterli zamanı olmayacaktır, bu da genellikle daha kısa bir atılım süresine, yani biyosorpsiyon veriminin düşük olarak kaydedilmesine neden olur. Daha düşük bir akış hızında, RM49 immobilize biyosorbanın bağlanma bölgeleriyle daha uzun bir etkileşime sahiptir ve bu da daha yüksek biyosorpsiyon verimleriyle sonuçlanır.

7.7.2. Sürekli Sistemde RM49 Biyosorpsiyonuna Biyosorban Miktarının Etkisi

İmmobilize biyosorban 0,01–0,12 g aralığında kolona paketlenmiş ve bu miktarlarda kaydedilen biyosorpsiyon verimleri karşılaştırılarak sürekli sistemde immobilize biyosorban miktarının RM49 biyosorpsiyonu üzerindeki etkisi analiz edilmiştir. Sonuçlar aşağıdaki Şekil 7.9'da verilmiştir.

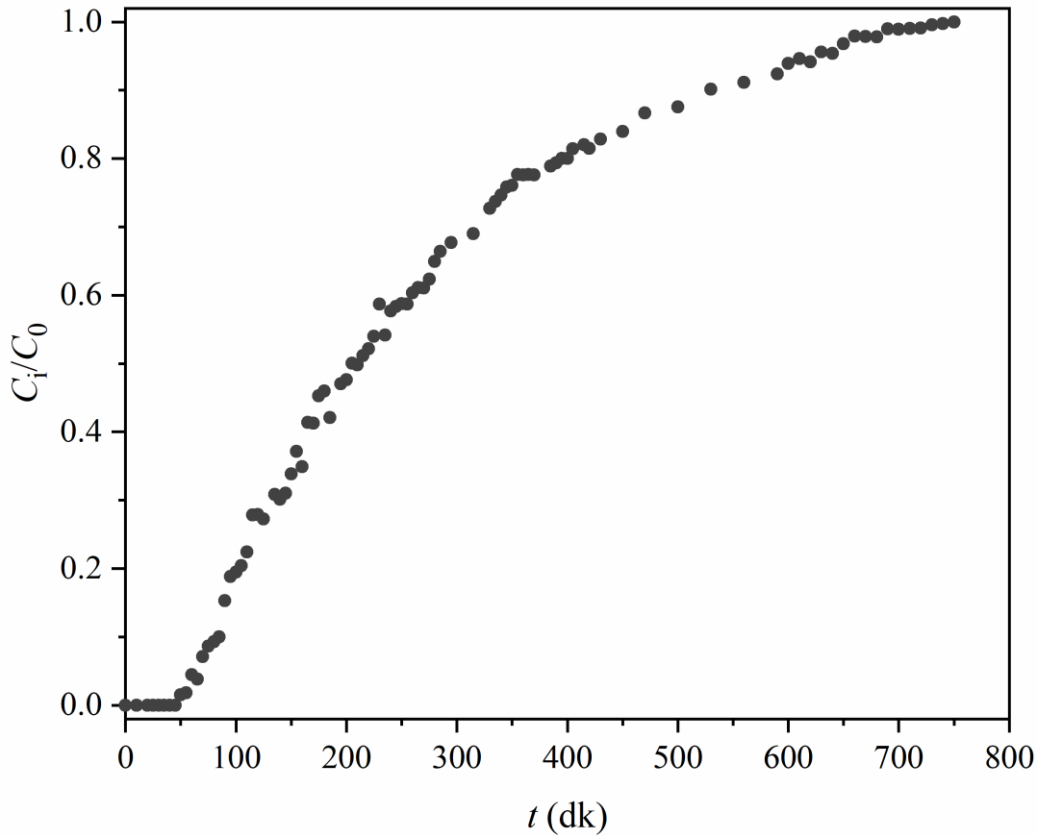


Şekil 7.9. Sürekli sistemde immobilize biyosorban ile RM49 biyosorpsiyonuna biyosorban miktarının etkisi

Şekil 7.9'da üzere kolona paketlenen immobilize biyosorban miktarının 0,01 g'dan 0,1 g'a artışıyla biyosorpsiyon verimi %24,84'den %90,79'a arttığı görülmektedir. Bu noktadan sonrasında biyosorpsiyon veriminde önemli bir artış görülmemiştir ($p>0,05$). Bu durum artan bağlanma bölgeleri ve bu bölgelerin boyarmadde ile doygunluğa ulaşması ile açıklanabilir. Sonuçlara göre 0,1 g immobilize biyosorban ile yüksek bir RM49 giderim veriminin sağlandığı görülmektedir.

7.7.3. Sürekli Sistemde RM49 Biyosorpsiyonunda Kırılma Noktası Analizi

Sürekli sistemde kırılma noktası analizinde ise önerilen immobilize biyosorbanın büyük ölçeklerde ve pratikte uygulanabilirliği hakkında fikir edinilmeye çalışılmıştır. Bu çalışmaya ait sonuçlar Şekil 7.10'da verilmiştir.

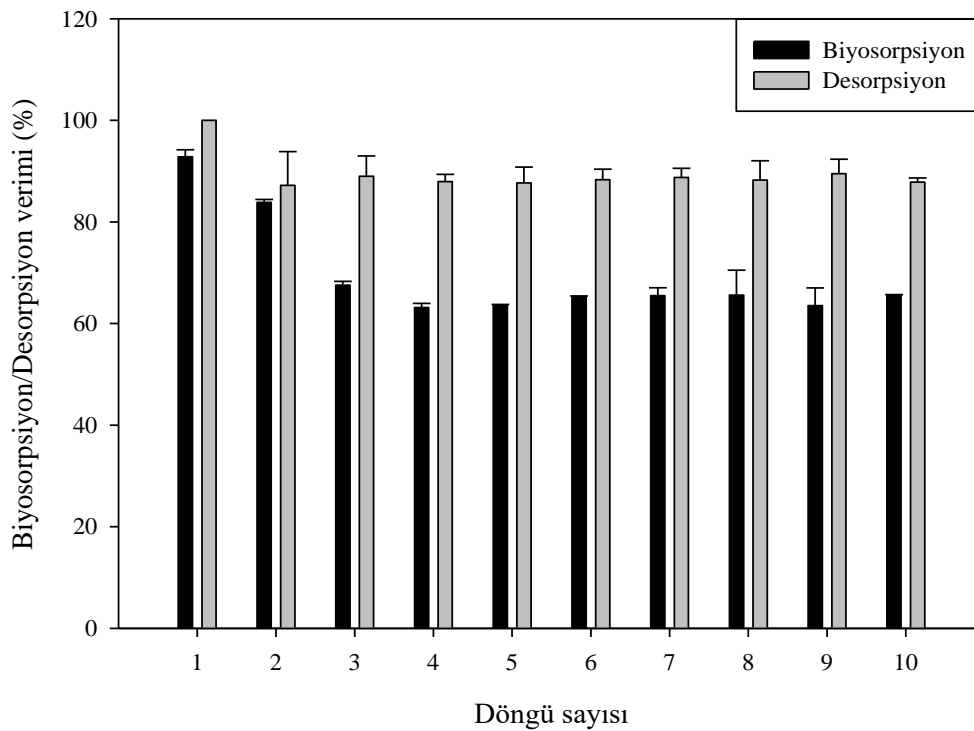


Şekil 7.10. Sürekli sistemde immobilize biyosorban ile RM49 biyosorpsiyonunda kırılma noktası analizi

İmmobilize biyosorban ile RM49 biyosorpsiyon sürecinde kırılma noktasının 70. dk civarında konumlandığı tespit edilmiştir. Bu süre boyunca RM49 boyarmaddesinin etkili bir şekilde sulu ortamdan uzaklaştırıldığı gözlenmiştir. İmmobilize sorban 630. dk civarında da doygunluğa ulaşmıştır.

7.8. Desorpsiyon ve tekrar kullanılabilirlik

Biyosorpsiyon işleminde biyosorbanın tekrar tekrar kullanılması ve boyarmaddenin geri kazanılması desorpsiyon süreci ile sağlanır. Bu süreç önerilen sorban materyali endüstriyel uygulamalarda da ekonomik hale getirir. Şekil 7.11'de önerilen biyosorban ile RM49 için 10 ardışık biyosorpsiyon/desorpsiyon döngüsünün sonuçları verilmektedir.



Şekil 7.11. Sürekli sistemde immobilize biyosorban ile RM49 biyosorpsiyonunun biyosorpsiyon/desorpsiyon verimi

Şekil 7.11'de görüldüğü üzere başlangıçta %92,80 olan biyosorpsiyon veriminde 10. tur sonunda ise %27,32 oranında azalma gözlenmiştir. Özellikle 2. tur sonrasında biyosorpsiyon veriminde bir düşüş gözlenmesine rağmen %50'yi aşan bir giderim verimi 10 tur sonunda dahi korumuştur. Desorpsiyon verimi ise başlangıçtan 10. tur sonuna

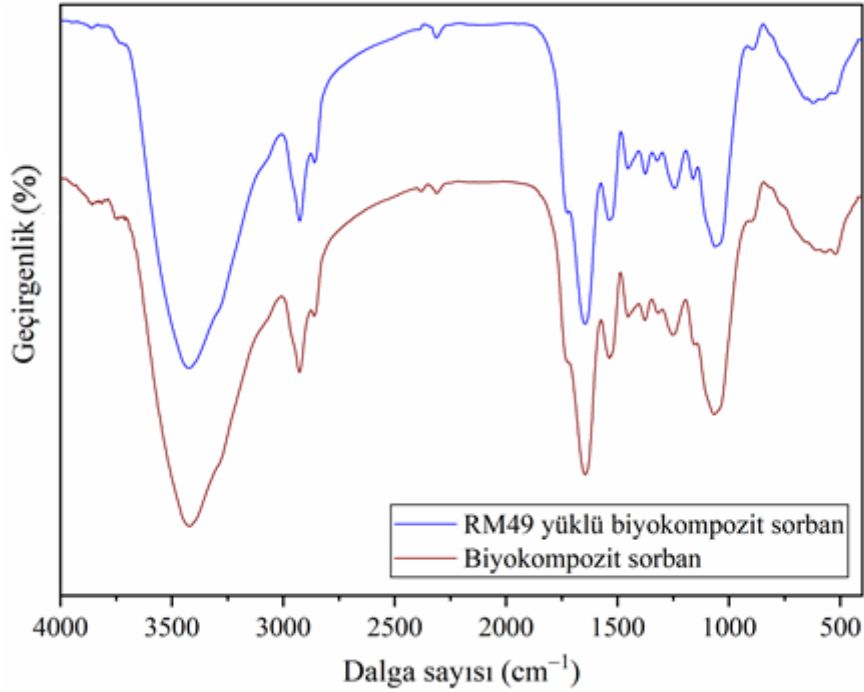
kadar %10 civarında bir azalma göstermiştir. Kaydedilen bu sonuçlar, önerilen immobilize biyosorbanın RM49 biyosorpsiyonu için tekrar kullanıma uygun ekonomik bir biyosorban olabileceğini göstermektedir.

7.9. İmmobilize Biyosorbanın Sentetik Atıksu Ortamında Biyosorpsiyon Performansı

İmmobilize biyosorbanın gerçek uygulamalarda kullanım potansiyel sentetik atıksu örneği ile de değerlendirilmiştir. Sentetik atıksu ortamında RM49 giderimine yönelik optimum koşullarda gerçekleştirilen kesikli sistem biyosorpsiyon verimi çalışmasında giderim %95,40 olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlara göre immobilize biyosorban ile atıksulardan RM49 boyarmaddesinin uzaklaştırılmasında etkili olabileceğini göstermektedir.

7.10. IR Analizi

Şekil 7.11, RM49 biyosorpsiyonundan önce ve sonra immobilize biyosorbanın IR spektrumunu göstermektedir.



Şekil 7.11. RM49 biyosorpsiyonundan önce ve sonra immobilize biyosorbanın IR spektrumu

Şekil 7.11’de immobilize biyosorbanın RM49 biyosorpsiyon işleminden önceki ve sonraki IR spektrumlarını göstermektedir. Yaklaşık 3420 cm⁻¹deki pik immobilize biyosorban –OH ve –NH gruplarının gerilme titreşimlerine karşılık gelir. 2928 ve 2860 cm⁻¹deki gözlenen bantlarının nedeni –CH₃ ve –CH₂’nin eğilme titreşimleridir. Sırasıyla 1452 ve 1377 cm⁻¹ civarında –CH₃ ve –CH₂ gruplarının eğilme titreşimleri fark edilmektedir. Amidin karbonil gerilme titreşimi ve lignindeki aromatik iskeletin C=C gerilme titreşimi sırasıyla 1647 ve yaklaşık 1530 cm⁻¹’de gözlenmiştir. 1317 cm⁻¹’deki pik, C–N gerilme titreşimlerinin sonucu olabilir. 1250 cm⁻¹’deki bant büyük olasılıkla ligninin C–O gerilmesinden kaynaklanmaktadır. 1155 cm⁻¹’deki bant, C–O–C gerilmesidir. Son olarak, kitin ve/veya selüloz yapısı için tipik olan β-glikosidik bağ bağlantılarının C1–O–C4’ün gerilme ve eğilme titreşimlerine 900 cm⁻¹ gözlenmiştir. RM49 yükleniş immobilize biyosorban spektrumunun 1317, 1250, 1155 ve 1067 cm⁻¹’deki sorpsiyon bantları sırasıyla 1323, 1244, 1161 ve 1063 cm⁻¹’e kaymıştır. Bu sonuçlar, immobilize biyosorbanın bağlanma bölgelerinin RM49’un renk gideriminde potansiyel bir rol oynadığını göstermiştir. Ayrıca, β-glikozidik bağları ile ilişkilendirilebilecek pik,

biyosorpsiyon deneylerinden sonra hafifçe 893 cm^{-1} 'e kaymıştır. Bu bulgular, boyarmadde moleküllerinin immobilize biyosorban yüzeyi ile etkileşiminin diğer kanıtlarıdır.



8. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, *M. plumbeus* fungal kültürü gül atığı üzerine immobilize edilmiş olup, oluşturulan bu biyosorban sisteminin hedef tekstil boyarmaddesi olan RM49'un sulu ortamdan uzaklaştırılmasına yönelik renk giderim koşulları araştırılmıştır. Çalışmada immobilize materyal üzerine RM49 biyosorpsiyonuna yönelik kesikli ve sürekli sistemler için en uygun renk giderim koşulları belirlenmiştir. Biyosorpsiyon denge verilerinin Freundlich izoterm modellerine uygunluğu tespit edilmiş ve biyosorpsiyon yalancı-ikinci-derece kinetik modeliyle tanımlanmıştır. Sürekli sistem çalışmalarından elde edilen sonuçlar önerilen biyosorban materyalin geniş ölçeğe taşınabileceğini düşündürmektedir. İmmobilizasyon sayesinde hem kesikli hem de sürekli sistemde yüksek biyosorpsiyon verimlerine ulaşılarak biyosorpsiyon süreci daha ekonomik hale getirilmiştir. Sonuç olarak çalışmada geliştirilen immobilize biyosorbanın RM49'un sulu ortamdan uzaklaştırılması için potansiyel bir alternatif olabileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Adegoke, K. A., Bello, O. S., 2015, Dye sequestration using agricultural wastes as adsorbents, *Water resources and industry*, 12, 8-24.
- Adeniyi, A.G., Ighalo, J.O., 2019, Biosorption of pollutants by plant leaves: an empirical review, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(3), 103100.
- Akar, E., Altinisik, A., Seki, Y., 2013, Using of activated carbon produced from spent tea leaves for the removal of malachite green from aqueous solution, *Ecol. Eng.*, 52, 19–27.
- Akar, T., Demir, T. A., Kiran, I., Ozcan, A., Ozcan, A. S., Tunali, S., 2006, Biosorption potential of *Neurospora crassa* cells for decolorization of Acid Red 57 (AR57) dye, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, 81(7), 1100-1106.
- Akar, S.T., Gorgulu, A., Akar, T., Celik, S., 2011, Decolorization of Reactive Blue 49 contaminated solutions by *Capsicum annuum* seeds: Batch and continuous mode biosorption applications, *Chemical Engineering Journal*, 168(1), 125-133.
- Akar, S.T., Gorgulu, A., Kaynak, Z., Anilan, B., Akar, T., 2009, Biosorption of Reactive Blue 49 dye under batch and continuous mode using a mixed biosorbent of macrofungus *Agaricus bisporus* and *Thuja orientalis* cones, *Chemical Engineering Journal*, 148(1), 26-34.
- Akar, T., Kurşunlu, G., Celik, S., Akar, S. T., 2021, Immobilized *Mucor plumbeus* on sepiolite support: A potential decolorization agent suitable for batch and continuous mode water treatment, *Journal of Cleaner Production*, 294, 126283.
- Akar, T., Sayin, F., Turkyilmaz, S., Akar, S. T., 2017, The feasibility of *Thamnidium elegans* cells for color removal from real wastewater, *Process Safety and Environmental Protection*, 105, 316-325.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Akhtar, N., Iqbal, J., Iqbal, M., 2004, Removal and recovery of nickel (II) from aqueous solution by loofa sponge-immobilized biomass of *Chlorella sorokiniana*: characterization studies, *Journal of hazardous materials*, 108(1-2), 85-94.
- Aksakal, O., Uzun, H., 2010, Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of the biosorption of textile dye (Reactive Red 195) onto *Pinus sylvestris* L., *Journal of hazardous materials*, 181(1-3), 666-672.
- Aksu, Z., 2005, Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review, *Process biochemistry*, 40(3-4), 997-1026.
- Aksu, Z., Ertuğrul, S. Dönmez, G., 2009, Single and binary chromium (VI) and Remazol Black B biosorption properties of *Phormidium sp.*, *Journal of Hazardous Materials*, 168, 310-318.
- Alaguprathana, M., Poonkothai, M., Ameen, F., Bhat, S. A., Mythili, R., Sudhakar, C., 2022, Sodium hydroxide pre-treated *Aspergillus flavus* biomass for the removal of reactive black 5 and its toxicity evaluation, *Environmental Research*, 214, 113859.
- Ali, N., 2006, Biotechnological approaches for the treatment of textile dyes by indigenous microorganisms, Doctoral dissertation, Quaid-i-Azam University Islamabad, Pakistan.
- Alkas, T.R., Ediati, R., Ersam, T., Purnomo, A.S., 2022, Reactive Black 5 decolorization using immobilized Brown-rot fungus *Gloeophyllum trabeum*, *Materials Today: Proceedings*, 65, 2934-2939.
- Angelova, R., Baldikova, E., Pospiskova, K., Maderova, Z., Safarikova, M., Safarik, I., 2016, Magnetically modified *Sargassum horneri* biomass as an adsorbent for organic dye removal, *Journal of Cleaner Production*, 137, 189-194.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Arantes, S. F., Hanson, J. R., Mobbs, D. J., 1999, The microbiological hydroxylation of some 2,9–dioxygenated clovanes by *Mucor plumbeus*, *Phytochemistry*, 52, 4, 631–634.
- Asgher, M., Bhatti, H. N., 2012, Removal of reactive blue 19 and reactive blue 49 textile dyes by citrus waste biomass from aqueous solution: equilibrium and kinetic study, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 90(2), 412-419.
- Aydın, B., 2022, Boyarmaddelerin gideriminde uçucu kül esaslı geopolimerin adsorpsiyon özelliklerinin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Teknik Üniversitesi, 190s.
- Azeez, R.A., Al-Zuhairi, F.K.I., 2022, Biosorption of dye by immobilized yeast cells on the surface of magnetic nanoparticles, *Alexandria Engineering Journal*, 61(7), 5213-5222.
- Bagchi, M., Bera, D., Adhikari, S., 2021, Biosorption of an azo dye Reactive Blue 4 from aqueous solution using dead and CMC immobilized biomass of *Rhizopus oryzae* (MTCC 262), *Bioremediation Journal*, 25(4), 326-346.
- Batool, A., 2022, Efficient Approaches Towards Removal of Pollutants From Water, PhD Thesis, National University of Singapore (Singapore), 235p.
- Bayramoğlu, G., Arıca, M. Y., 2007, Biosorption of benzidine based textile dyes “Direct Blue 1 and Direct Red 128” using native and heat-treated biomass of *Trametes versicolor*, *Journal of Hazardous Materials*, 143(1-2), 135-143.
- Belala, Z., Jeguirim, M., Belhachemi, M., Addoun, F., Trouvé, G., 2011, Biosorption of basic dye from aqueous solutions by Date Stones and Palm-Trees Waste: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies, *Desalination*, 271(1-3), 80-87.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Beni, A. A., Esmaili, A., 2020, Biosorption, an efficient method for removing heavy metals from industrial effluents: a review, *Environmental Technology & Innovation*, 17, 100503.
- Blaga, A.C., Tanasă, A.M., Cimpoesu, R., Tataru-Farmus, R.E., Suteu, D., 2022, Biosorbents based on biopolymers from natural sources and food waste to retain the methylene blue dye from the aqueous medium, *Polymers*, 14(13), 2728.
- Bonyadi, Z., Nasoudari, E., Ameri, M., Ghavami, V., Shams, M., Sillanpää, M., 2022, Biosorption of malachite green dye over *Spirulina platensis* mass: process modeling, factors optimization, kinetic, and isotherm studies, *Applied Water Science*, 12(7), 167.
- Carvalho, M.B.L., 2013, The biotransformation of pentachlorophenol by *Mucor plumbeus*: Mechanistic insights, PhD Thesis, Universidade NOVA de Lisboa (Portugal).
- Celik, S., Duman, N., Sayin, F., Akar, S.T., Akar, T., 2021, Microbial cells immobilized on natural biomatrix as a new potential ecofriendly biosorbent for the biotreatment of reactive dye contamination, *Journal of Water Process Engineering*, 39, 101731.
- Chojnacka, K., Mikulewicz, M., 2019, Green analytical methods of metals determination in biosorption studies, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 116, 254-265.
- Çelik, S., 2011, Bitkisel Doku Üzerine *Neurospora sitophila* Hücrelerinin İmmobilize Edilmesiyle Hazırlanan Biyokütle Sisteminin Reaktif Boyarmadde Biyosorpsiyonu Karakteristikleri, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, 113s.
- Celik, S., Duman, N., Sayin, F., Akar, S. T., Akar, T., 2021, Microbial cells immobilized on natural biomatrix as a new potential ecofriendly biosorbent for the biotreatment of reactive dye contamination, *Journal of Water Process Engineering*, 39, 101731.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Chojnacka, K., 2010, Biosorption and bioaccumulation–the prospects for practical applications, *Environment international*, 36(3), 299-307.
- Couto, S. R., 2009, Dye removal by immobilised fungi, *Biotechnology advances*, 27(3), 227-235.
- Dağlar, M., 2019, Nano boyutta manyetik özellikteki yabani kestane kabukları ile sulu çözeltilerden metilen mavisi giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, 96s.
- Daneshvar, E., Vazirzadeh, A., Niazi, A., Kousha, M., Naushad, M., Bhatnagar, A., 2017, Desorption of methylene blue dye from brown macroalgae: effects of operating parameters, isotherm study and kinetic modeling, *Journal of Cleaner Production*, 152, 443-453.
- Danouche, M., El Arroussi, H., El Ghachtouli, N., 2021, Bioremoval mechanisms of azo dye Acid Red 14 using *Wickerhamomyces anomalus* yeast strain as a natural biosorbent.
- Dehghani, M. H., Dehghan, A., Alidadi, H., Dolatabadi, M., Mehrabpour, M., Converti, A., 2017, Removal of methylene blue dye from aqueous solutions by a new chitosan/zeolite composite from shrimp waste: Kinetic and equilibrium study, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 34, 1699-1707.
- Deivasigamani, C., Das, N., 2011, Biodegradation of Basic Violet 3 by *Candida krusei* isolated from textile wastewater, *Biodegradation*, 22, 1169-1180.
- Derici, C., 2021, Barbunya Kabuklarından Aktif Karbon Üretimi ve Boyarmadde Gideriminde Kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, 136s.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Divriklioglu, M., Akar, S.T., Akar, T., 2019, A passively immobilized novel biomagsorbent for the effective biosorptive treatment of dye contamination, *Environmental Science and Pollution Research*, 26, 25834-25843.
- Dos Santos, A. B., Cervantes, F. J., Van Lier, J. B. , 2007, Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: perspectives for anaerobic biotechnology, *Bioresource technology*, 98(12), 2369-2385.
- Eichlerová, I., Homolka, L., Nerud, F., 2006, Evaluation of synthetic dye decolorization capacity in *Ischnoderma resinosum*, *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 33(9), 759-766.
- Ekramul K., M., Dhar, K., Towhid Hossain, M., 2017, Co-metabolic decolorization of a textile reactive dye by *Aspergillus fumigatus*, *International journal of environmental science and technology*, 14, 177-186.
- Elgarahy, A. M., Elwakeel, K. Z., Mohammad, S. H., Elshoubaky, G. A., 2021, A critical review of biosorption of dyes, heavy metals and metalloids from wastewater as an efficient and green process, *Cleaner Engineering and Technology*, 4, 100209.
- Erradi, G., Stitou, M., 2019, Valorization of snail shell (*Helixaspersa*) from Tangier-Tetouan region (north of Morocco): an application to eliminate methylene blue, *Mediterranean Journal of Chemistry*, 8(2), 94-102.
- Fang, Y., Liu, Q., Zhu, S., 2021, Selective biosorption mechanism of methylene blue by a novel and reusable sugar beet pulp cellulose/sodium alginate/iron hydroxide composite hydrogel, *International Journal of Biological Macromolecules*, 188, 993-1002.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Freitas, G. R., da Silva, M. G. C., Vieira, M. G. A., 2019, Biosorption technology for removal of toxic metals: a review of commercial biosorbents and patents, *Environmental Science and Pollution Research*, 26, 19097-19118.
- Freundlich, H.M.F., 1906, Über die adsorption in lösungen, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 57, 385-470.
- Fomina, M., Gadd, G. M., 2014, Biosorption: current perspectives on concept, definition and application, *Bioresource technology*, 160, 3-14.
- Franco, D.S., Georgin, J., Netto, M.S., Fagundes, J.L.S., Salau, N.P., Allasia, D., Dotto, G.L., 2021, Conversion of the forest species *Inga marginata* and *Tipuana tipu* wastes into biosorbents: dye biosorption study from isotherm to mass transfer, *Environmental Technology & Innovation*, 22, 101521.
- Gadd, G. M., 1994, Interactions of fungi with toxic metals, *The genus Aspergillus: from taxonomy and genetics to industrial application*, 361-374.
- Gadd, G. M., 2009, Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, 84(1), 13-28.
- Garg, A., Chopra, L., 2022, Dye Waste: A significant environmental hazard. *Materials Today: Proceedings*, 48, 1310-1315.
- Ghoniem, A. A., Moussa, Z., Alenzi, A. M., Alotaibi, A. S., Fakhry, H., El-Khateeb, A. Y., Saber, W.I.S., Elsayed, A., 2023, *Pseudomonas alcaliphila* NEWG-2 as biosorbent agent for methylene blue dye: optimization, equilibrium isotherms, and kinetic processes, *Scientific Reports*, 13(1), 3678.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Gunes, S., Angin, D., Ates, A., Tan, B., Selengil, U., Demirel, H., 2022, Assessment of orange pulp derived activated carbon as an eco-friendly adsorbent in reactive blue 49 removal, *Fresenius Environmental Bulletin*, 9791.
- Hall, K.R., Eagleton, L.C., Acrivos, A. Vermeulen, T., 1966, Pore and solid diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions, *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 5, 212-223.
- Hamad, M.T., Soliman, M. S., 2020, Application of immobilized *Aspergillus niger* in alginate for decolourization of Congo red dye by using kinetics studies, *Journal of Polymers and the Environment*, 28, 3164-3180.
- Hannachi, Y., Hafidh, A., 2020, Biosorption potential of *Sargassum muticum* algal biomass for methylene blue and lead removal from aqueous medium, *International Journal of Environmental Science and Technology*, 17, 3875-3890.
- Ho, Y.S., McKay, G., 1999, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process biochemistry*, 34(5), 451-465.
- Hürmüzlü, R., Okur, M., Saraçoğlu, N., 2021, Immobilization of *Trametes versicolor* laccase on chitosan/halloysite as a biocatalyst in the Remazol Red RR dye, *International journal of biological macromolecules*, 192, 331-341.
- Iqbal, M., Saeed, A., 2007, Biosorption of reactive dye by loofa sponge-immobilized fungal biomass of *Phanerochaete chrysosporium*, *Process Biochemistry*, 42(7), 1160-1164.
- Joshni, T. C., Subramaniam, K., 2011, Enzymatic degradation of azo dyes-a review, *International Journal of Environmental Sciences*, 1(6), 1250-1260.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Karagöz, R., Akar, S. T., Turkyilmaz, S., Celik, S., Akar, T., 2018, Process design and potential use of a regenerable biomagsorbent for effective decolorization process, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 93, 554-565.
- Katheresan, V., Kansedo, J., Lau, S. Y., 2018, Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review, *Journal of environmental chemical engineering*, 6(4), 4676-4697.
- Kaushik, P., Malik, A., 2009, Fungal dye decolourization: recent advances and future potential, *Environment international*, 35(1), 127-141.
- Khadir A., 2022, *Biological Approaches in Dye-Containing Wastewater*, Springer, Volume 2, 97-102.
- Khalid, N., Kalsoom, U., Ahsan, Z., Bilal, M., 2022, Non-magnetic and magnetically responsive support materials immobilized peroxidases for biocatalytic degradation of emerging dye pollutants—A review, *International Journal of Biological Macromolecules*, 207, 387-401.
- Khan, M. M. R., Sahoo, B., Mukherjee, A. K., Naskar, A., 2019, Biosorption of acid yellow-99 using mango (*Mangifera indica*) leaf powder, an economic agricultural waste, *SN Applied Sciences*, 1, 1-15.
- Khorasani, A. C., Shojaosadati, S. A., 2019, Magnetic pectin-*Chlorella vulgaris* biosorbent for the adsorption of dyes, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(3), 103062.
- Kodal, S. P., Aksu, Z., 2017, Cationic surfactant-modified biosorption of anionic dyes by dried *Rhizopus arrhizus*, *Environmental technology*, 38(20), 2551-2561.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Kumar, A., Singh, R., Upadhyay, S. K., Kumar, S., Charaya, M. U., 2021, Biosorption: The removal of toxic dyes from industrial effluent using phytobiomass-A review, *Plant Arch*, 21, 1320-1325.
- Langmuir, I., 1916, The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids, *Journal of the American Chemical Society*, 38, 11, 2221–2295.
- Langmuir, I., 1918, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *Journal of American Chemical Society*, 40, 1361-1403.
- Liang, J., Xia, J., Long, J., 2017, Biosorption of methylene blue by nonliving biomass of the brown macroalga *Sargassum hemiphyllum*, *Water Science and Technology*, 76(6), 1574-1583.
- Liu, Y., Liu, Y.J., 2008, Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics, *Separation and purification technology*, 61(3), 229-242.
- Malik, A., 2004, Metal bioremediation through growing cells, *Environment international*, 30(2), 261-278.
- Michalak, I., Chojnacka, K., Witek-Krowiak, A., 2013, State of the art for the biosorption process—a review, *Applied biochemistry and biotechnology*, 170, 1389-1416.
- Mishra, L., Paul, K. K., Jena, S., 2022, Adsorption Isotherm, Kinetics and Optimization Study by Box Behnken Design on Removal of Phenol from Coke Wastewater Using Banana Peel (*Musa* sp.) Biosorbent, *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 56(6), 1189-1203.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Majd, M. M., Kordzadeh-Kermani, V., Ghalandari, V., Askari, A., Sillanpää, M., 2022, Adsorption isotherm models: A comprehensive and systematic review (2010–2020), *Science of The Total Environment*, 812, 151334.
- Mohammed H.A., 2016, Bio-decolourization of some industrial dyes by use of *Pencillium expansum* and *Aspergillus niger*, *Mesopotamia Environmental Journal*, 3(1), 37–44.
- Mohan, S. V., Rao, N. C., Sarma, P. N., 2007, Simulated acid azo dye (Acid black 210) wastewater treatment by periodic discontinuous batch mode operation under anoxic–aerobic–anoxic microenvironment conditions, *Ecological Engineering*, 31(4), 242-250.
- Mollamohammada, S., 2020, Nitrate and Herbicides Removal from Groundwater Using Immobilized Algae, PhD Thesis, The University of Nebraska-Lincoln.
- Mukti, N. I. F., Hidayat, A., 2019, Characterization of coffee grounds as biosorbent for removal dyes from aqueous solutions, *Materials Science and Engineering*, 625(1), 012031.
- Murthy, T. K., Gowrishankar, B. S., Prabha, M. C., Kruthi, M., Krishna, R. H., 2019, Studies on batch adsorptive removal of malachite green from synthetic wastewater using acid treated coffee husk: equilibrium, kinetics and thermodynamic studies, *Microchemical Journal*, 146, 192-201.
- Nachiyar, C.V., Rakshi, A.D., Sandhya, S., Jebasta, N.B.D., Nellore, J., 2023, Developments in treatment technologies of dye-containing effluent: A review, *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 100339.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Nakkeeran, E., Rangabhashiyam, S., Giri Nandagopal, M.S., Selvaraju, N., 2016, Removal of Cr (VI) from aqueous solution using *Strychnos nux-vomica* shell as an adsorbent, *Desalination and Water Treatment*, 57(50), 23951-23964.
- Narayanasamy, S., Sundaram, V., Sundaram, T., Vo, D.V.N., 2022, Biosorptive ascendancy of plant based biosorbents in removing hexavalent chromium from aqueous solutions–Insights into isotherm and kinetic studie, *Environmental Research*, 210, 112902.
- Navaeia, A. M., Alidadid, H., Dankooba, M., Bonyadid, Z., Dehghand, A., Hosseinie, A., 2019, Biosorption of Reactive Red 120 dye from aqueous solution using *Saccharomyces cerevisiae*: RSM analysis, isotherms and kinetic studies, *Desalin Water Treat*, 171, 418-427.
- Nieva, A. D., Avena, L. G. S., Pascual, M. A. M., Pamintuan, K. R. S., 2020, Characterization of powdered pineapple (*Ananas comosus*) crown leaves as adsorbent for crystal violet in aqueous solutions, *Earth and environmental science*, 563(1), 012010.
- Nirmala, N., Shriniti, V., Aasresha, K., Arun, J., Gopinath, K. P., Dawn, S. S., Pugazhendhi, A., 2022, Removal of toxic metals from wastewater environment by graphene-based composites: A review on isotherm and kinetic models, recent trends, challenges and future directions, *Science of The Total Environment*, 840, 156564.
- Olukanni, O. D., 2012, Decolourisation and Biodegradation of Textile Reactive Azo Dyes by a Strain of *Proteus mirabilis*, PhD Thesis, University of Lagos (Nigeria), 185s.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Ooi, J., Lee, L. Y., Hiew, B. Y. Z., Thangalazhy-Gopakumar, S., Lim, S. S., Gan, S., 2017, Assessment of fish scales waste as a low cost and eco-friendly adsorbent for removal of an azo dye: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Bioresource technology*, 245, 656-664.
- Panda, J., Sarkar, P., 2014, Biosorption of Cr(VI) by Calcium Alginate-Encapsulated *Enterobacter aerogenes* T2, in a Semi-Batch Plug Flow Process, *Water, Air, & Soil Pollution*, 226, 2157.
- Parthasarathy, P., Sajjad, S., Saleem, J., Alherbawi, M., McKay, G., 2022, A Review of the Removal of Dyestuffs from Effluents onto Biochar. *Separations*, 9(6), 139.
- Paul, J. J., Surendran, A., Thatheyus, A. J., 2020, Efficacy of orange peel in the decolourization of the commercial auramine yellow dye used in textile industry, 57 481485
- Pradhan, P., Bajpai, A., 2020, Preparation and characterization of films from chicken feathers for dye adsorption, *Materials Today: Proceedings*, 29, 1204-1212.
- Pradhan, D., Sukla, L. B., Mishra, B. B., Devi, N., 2019, Biosorption for removal of hexavalent chromium using microalgae *Scenedesmus* sp., *Journal of Cleaner Production*, 209, 617-629.
- Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R., Ahmad, A., 2010, Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review, *Journal of hazardous materials*, 177(1-3), 70-80.
- Sah, M. K., Edbey, K., EL-Hashani, A., Almshtety, S., Mauro, L., Alomar, T. S., Bhattarai, A., 2022, Exploring the biosorption of methylene blue dye onto agricultural products: A critical review, *Separations*, 9(9), 256.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Salleh, M. A. M., Mahmoud, D. K., Karim, W. A. W. A., Idris, A., 2011, Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: a comprehensive review, *Desalination*, 280(1-3), 1-13.
- Saravanan, A., Karishma, S., Kumar, P.S., Varjani, S., Yaashikaa, P.R., Jeevanantham, S., Reshma, B., 2021, Simultaneous removal of Cu (II) and reactive green 6 dye from wastewater using immobilized mixed fungal biomass and its recovery, *Chemosphere*, 271, 129519.
- Saravanan, P., Kumaran, S., Bharathi, S., Sivakumar, P., Sivakumar, P., Pugazhvendan, S. R., Aruni, W., Renganathan, S., 2021, Bioremediation of synthetic textile dyes using live yeast *Pichia pastoris*, *Environmental Technology & Innovation*, 22, 101442.
- Semião, M.A., Haminiuk, C.W.I., Maciel, G.M., 2023, Modeling the effect of salts in single and binary biosorption of acid dyes by residual diatomaceous earth for sustainable treatment of textile wastewaters, *Chemical Engineering Journal Advances*, 14, 100469.
- Shaik, O., Kavitha, J., Varma, M. H., Chittibabu, N., 2020, Biosorption of eosin yellow dye from aqueous solution using sugarcane bagasse: Equilibrium, kinetics and thermodynamics, *Materials Today: Proceedings*, 26, 842-849.
- Shanmugam, S., Karthik, K., Veerabagu, U., Hari, A., Swaminathan, K., Al-Kheraif, A. A., Whangchai, K., 2021, Bi-model cationic dye adsorption by native and surface-modified *Trichoderma asperellum* BPL MBT1 biomass: from fermentation waste to value-added biosorbent, *Chemosphere*, 277, 130311.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Sharma, S., Hasan, A., Kumar, N., Pandey, L. M., 2018, Removal of methylene blue dye from aqueous solution using immobilized *Agrobacterium fabrum* biomass along with iron oxide nanoparticles as biosorbent, *Environmental Science and Pollution Research*, 25, 21605-21615.
- Singh, S., Kumar, V., Datta, S., Dhanjal, D. S., Sharma, K., Samuel, J., Singh, J., 2020, Current advancement and future prospect of biosorbents for bioremediation, *Science of the Total Environment*, 709, 135895.
- Suteu, D., Blaga, A.C., Zaharia, C., Cimpoesu, R., Puițel, A. C., Tataru-Farmus, R. E., Tanasă, A. M., 2022, Polysaccharides used in biosorbents preparation for organic dyes retaining from aqueous media. *Polymers*, 14(3), 588.
- Taifi, A., Alkadir, O.K.A., Aljeboree, A.M., Al Bayaa, A. L., Alkaim, A.F., Abed, S. A., 2022, Environmental Removal of Reactive Blue 49 Dye From Aqueous Solution by (Lemon peels as activated carbon): a Model of Low Cost agricultural waste, In *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 1029(1), 012010.
- Thirunavukkarasu, A., Nithya, R., Sivashankar, R., 2021, Continuous fixed-bed biosorption process: A review, *Chemical Engineering Journal Advances*, 8, 100188.
- Tsibranska, I., Hristova, E., 2010, Modelling of heavy metal adsorption into activated carbon from apricot stones in fluidized bed, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 49(10), 1122-1127.
- Van Der Zee, F., 2002, Anaerobic azo dye reduction, PhD Thesis, Wageningen University, The Netherlands.
- Vijayaraghavan, K., Yun, Y. S., 2008, Bacterial biosorbents and biosorption, *Biotechnology advances*, 26(3), 266-291.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Wang, B., Guo, X., 2011, Reuse of waste beer yeast sludge for biosorptive decolorization of reactive blue 49 from aqueous solution, *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 27, 1297-1302.
- Wang, J., Chen, C., 2009, Biosorbents for heavy metals removal and their future, *Biotechnology advances*, 27(2), 195-226.
- Won, S. W., Choi, S. B., Yun, Y. S., 2005, Interaction between protonated waste biomass of *Corynebacterium glutamicum* and anionic dye Reactive Red 4, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 262(1-3), 175-180.
- Wu, J. Y., Lay, C. H., Chen, C. C., Wu, S. Y., Zhou, D., Mohamed Abdula, P., 2021, Textile wastewater bioremediation using immobilized *Chlorella* sp. Wu-G23 with continuous culture, *Clean Technologies and Environmental Policy*, 23, 153-161.