

Asidik Maden Drenajından İzole Edilen *Talaromyces aculeatus* İle Bazı Boyarmaddelerin
Biyosorpsiyonu

Şuheda Katar

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Biyoteknoloji ve Biyogüvenlik Anabilim Dalı

Haziran 2016

Biosorption of the some dyes with *Talaromyces aculeatus* from isolated acidic mine
drainage

Şuheda Katar

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Biotechnology and Biosafety

June 2016

Asidik Maden Drenajından İzole Edilen *Talaromyces aculeatus* İle Bazı
Boyarmaddelerin Biyosorpsiyonu

Şuheda Katar

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Biyoteknoloji Ve Biyogüvenlik Anabilimdalı
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman : Yard. Doç. Dr. Pınar Aytar Çelik

Haziran, 2016

ONAY

Biyoteknoloji ve Biyogüvenlik Anabilimdalı Yüksek Lisans öğrencisi Şuheda KATAR'ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “Asidik Maden Drenajından İzole Edilen *Talaromyces aculeatus* İle Bazı Boyarmaddelerin Biyosorpsiyonu” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisans üstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Danışman : Yard. Doç. Dr. Pınar AYTAR ÇELİK

İkinci Danışman : -

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye: Prof. Dr. Ahmet ÇABUK

Üye: Doç. Dr. Figen ÇALIŞKAN

Üye: Doç. Dr. Gökarp İŞCAN

Üye: Yrd. Doç. Dr. Uğur SELENGİL

Üye: Yrd. Doç. Dr. Pınar AYTAR ÇELİK

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

Prof. Dr. Hürriyet Erşahan
Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Yard. Doç. Dr. Danışman Pınar Aytar ÇELİK danışmanlığında hazırlamış olduğum “Asidik Maden Drenajından İzole Edilen *Talaromyces aculeatus* İle Bazı Boyarmaddelerin Biyosorpsiyonu” başlıklı YÜKSEK LİSANS 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. 13/06/2016

Şuheda KATAR

ÖZET

Dünya çapındaki nüfus artışı ve endüstriyel gelişmeye koşut olarak artan çevre kirliliği yaşam kaynaklarının daha çok kirlenmesine neden olmaktadır. Boyarmaddelerin genellikle sentetik kökenli olması, karmaşık aromatik moleküler yapıları, birden fazla çift bağ ve değişik fonksiyonel gruplar içermesi boyarmaddelerin kararlı yapıda olmasını sağlamakta ve doğada biyolojik olarak bozunabilirliğini daha da zorlaştırmaktadır. Bu çalışmada; asidik maden drenajından izole edilen fungus *Talaromyces aculeatus* (AMDC-14) biyosorbenti ile tekstil endüstrilerinde boyarmadde olarak kullanılan ve çevre için önemli kirleticilerden olan; Reaktif Mavi 13 (RM13), Reaktif Mavi 72 (RM72), Reaktif Sarı 85 (RS85) ve Reaktif Turuncu 13 (RT13) boyarmaddelerinin biyosorpsiyona olan etkileri incelenmiştir. Bu bağlamda başlangıç pH'sı, biyokütle miktarı, çalkalama hızı, sıcaklık, denge süresi, boyarmadde konsantrasyonu etkisi gibi parametrelerin biyosorpsiyona etkileri incelenmiştir. En uygun biyosorpsiyon koşulları; RM13 için; pH 2; biyosorbent miktarı 2 g/L; sıcaklık 30 °C; temas süresi 120 dakika, RM72 için; pH 2; biyosorbent miktarı 1,2 g/L; sıcaklık 35 °C; temas süresi 120 dakika, RS85 için; pH 2; biyosorbent miktarı 2 g/L; sıcaklık 40 °C; temas süresi 120 dakika, RT13 için; pH 2; biyosorbent miktarı 2 g/L; sıcaklık 35 °C; temas süresi 120 dakika olarak belirlenmiştir. İzoterm çalışmalarında ise Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri incelenmiş ve her dört boyanın adsorpsiyonu için Langmuir izoterm modeline daha fazla uyumluluk gösterdiği belirlenmiştir. FTIR ve SEM analizleri ile biyokütle ve boyarmadde etkileşimi incelenmiştir. Termodinamik hesaplamalar sonucunda, biyosorpsiyon sürecinin RM72 hariç endotermik olduğu ve serbest enerji değerleri incelendiğinde tüm boyalar için biyosorpsiyon süreçlerinin kendiliğinden gerçekleştiği görülmüştür. Sonuç olarak kurutulmuş biyokütlenin, sulu çözeltilerden reaktif boyarmadde gideriminde etkili bir şekilde kullanılabileceği kanısına varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Biyosorpsiyon, *Talaromyces aculeatus*, Reaktif boyarmadde, İzoterm, Kinetik

SUMMARY

The worldwide population growth and environmental pollution in parallel with industrial development causes more pollution of the source of life. Being synthetic origin of dyes and including complex aromatic molecular structures and more than one double bond and containing various functional groups ensures that a stable structure and nature, thereby leads to more difficult to biodegradability. In this study, dye fungus as *Talaromyces aculeatus* (AMDC-14) that is obtained from acidic mine drainage and biosorption of Reactive Blue 13 (RB13), Reactive Blue 72 (RB72), Reactive Yellow 85 (RY85), Reactive Orange 13 (RO13) in Eskişehir Sarar Textile fabric which are used for textile industry and quite hazardous elements for environment and had been researched. Experimental parameters as initial pH, biomass amount, rpm, temperature, contact time and dye concentration were investigated. The optimum biosorption conditions were determined as initial for RB13; pH 2; biosorbent dosage 2 g/L; temperature 30 °C; contact time 120 mn, for RB72; pH 2; biosorbent dosage 1,2 g/L; temperature 35 °C; contact time 120 mn, for RY85; pH 2; biosorbent dosage 2 g/L; temperature 40 °C; contact time 120 mn, for RO13; pH 2; biosorbent dosage 2 g/L; temperature 35 °C; contact time 120 minute. In isotherm study, Langmuir and Freundlich isotherm models were researched and as a result Langmuir isotherm model more compatible for both of four dyestuffs adsorption. The dye-modified biosorbent interactions were investigated by FTIR and SEM analysis. At the end of thermodynamic calculations, biosorption process was endothermic apart from RM72. When free energy values were investigated, biosorption processes were spontaneously. To conclusion, dye biomass can be used efficiently in aqueous solution to biosorption of reactive dyestuffs.

Keywords: Biosorption, *Talaromyces aculeatus*, Reactive Dyestuff, Isotherms, Kinetics

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince danışmanlığımı üstlenen, beni yönlendiren, her türlü imkanı sağlayan, yardım ve desteğini esirgemeyen Danışman Hocam Sayın Yard. Doç. Dr. Pınar AYTAR ÇELİK ' e,

Çalışmalarım sırasında desteğini ve hoşgörüsünü esirgemeyen, her türlü bilgisini paylaştıran Hocam Prof. Dr. Sayın Ahmet ÇABUK 'a;

Çalışmalarım boyunca her türlü konuda yardımcı olan, desteklerini ve yardımlarını esirgemeyen kimya mühendisliği Araş. Gör. Seda EROL ve biyoloji bölümü Biyoteknoloji Laboratuvar ekibine;

Tüm yaşamım boyunca hiçbir fedakârlıktan kaçınmayan, maddi ve manevi desteklerini hiç esirgemeyen, her zaman yanımda olan AİLEM'e;

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Şuheda KATAR

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	vi
SUMMARY.....	vii
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xvi
1.GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	3
2.1. Boya ve Boyarmadde	3
2.2. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması.....	4
2.2.1. Boyarmaddelerin çözünürlüklerine göre sınıflandırılması	4
2.2.1.1. <u>Suda çözünen boyarmaddeler</u>	5
2.2.1.2. <u>Suda çözünmeyen boyarmaddeler</u>	5
2.2.2. Boyarmaddelerin boyama özelliklerine göre sınıflandırması	6
2.2.2.1. <u>Bazik (Katyonik) boyarmaddeler</u>	6
2.2.2.2. <u>Asidik (Anyonik) boyarmaddeler</u>	6
2.2.2.3. <u>Direkt (Substantif) boyarmaddeler</u>	7
2.2.2.4. <u>Mordan boyarmaddeler</u>	7
2.2.2.5. <u>Reaktif boyarmaddeler</u>	7
2.2.2.6. <u>Küpe (Indanthrene) boyarmaddeleri</u>	7
2.2.2.7. <u>Inkişaf boyarmaddeleri</u>	8
2.2.2.8. <u>Metal-Kompleks boyarmaddeler</u>	8
2.2.2.9. <u>Dispersiyon boyarmaddeler</u>	8
2.2.2.10. <u>Pigment boyarmaddeleri</u>	8
2.2.3. Boyarmaddelerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması	9
2.2.3.1. <u>Nitro boyarmaddeler</u>	9
2.2.3.2. <u>Azo boyarmaddeler</u>	9
2.2.3.3 <u>Nitrozo boyarmaddeler</u>	9
2.2.3.4. <u>Kükürtlü (Sülfürlü) boyarmaddeler</u>	9

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

2.2.3.5. <u>Polimetin boyarmaddeleri</u>	10
2.2.3.6. <u>Azometin boyarmaddeler</u>	10
2.3. Boyarmadde Haslığı	10
2.4. Boyarmaddelerin Çevreye Olan Etkisi	10
2.5. Tekstil Atıksularının Özellikleri	11
2.6. Atıksu Arıtımında Kullanılan Yöntemler	11
2.6.1. Kimyasal ve fiziksel yöntemler	12
2.6.2. Biyolojik yöntemler	13
2.6.2.1. <u>Aerobik yöntem</u>	13
2.6.2.2. <u>Anaerobik yöntem</u>	14
2.6.2.2. <u>Biyosorpsiyon</u>	15
2.7. Biyosorpsiyon Çalışmaları	15
2.8. Biyosorpsiyon	24
2.8.1. Biyosorpsiyonu etkileyen faktörler	24
2.8.2. Biyosorpsiyonun avantajları	24
2.8.3. Biyosorpsiyon mekanizmaları	25
2.9. Biyosorpsiyonda Kullanılan Biyosorbentler	26
2.9.1. Fungal biyosorbentler ve avantajları	29
2.9.2. Funguslarla yapılan biyosorpsiyon çalışmaları	30
2.9.3. <i>Talaromyces aculeatus</i>	33
2.9.4. Modifiye biyosorbentler ve uygulamaları	35
2.9.4.1. <u>Kimyasal olarak modifiye edilen biyosorbentler</u>	35
2.9.4.2. <u>Genetik olarak modifiye edilmiş biyosorbentler</u>	36
2.9.4.3. <u>İmmobilize biyosorbentler ve uygulamaları</u>	36
2.9.4.4. <u>Manyetik Biyosorbentler</u>	37
2.10. Deney Sisteminin Matematiksel Tanımlaması	37
2.10.1. Biyosorpsiyon İzotermi	38
2.10.1. 1. <u>Langmuir izotermi</u>	38
2.10.1.2 <u>Freundlich izotermi</u>	39
3.MATERYAL VE YÖNTEM	41
3.1. Mikroorganizmaların Kültürasyonu ve Biyosorbentin Hazırlanması	41

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

3.1.1. Çalışmada kullanılan mikroorganizmalar.....	41
3.1.2. Mikroorganizmaların üretimi	41
3.2. Stok Boyarmadde Çözeltilerinin Hazırlanması	42
3.3. Tarama Çalışması	43
3.4. Boyarmaddelerin Renk Giderimi İçin Uygun Koşulların Belirlenmesi	44
3.4.1. Başlangıç pH değerinin renk giderimine etkisi	44
3.4.2. Biyokütle miktarının renk giderimine etkisi.....	45
3.4.3. Çalkalama hızının renk giderimine etkisi	45
3.4.4. Sıcaklık değerinin renk giderimine olan etkisi	45
3.4.5. Sürenin renk giderimine etkisi.....	46
3.4.6. Başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun renk giderimine etkisi.....	46
3.5. İzoterm Modellerinin Uygulanması.....	47
3.6. Termodinamik Analizi.....	47
3.7. FT-IR Spektrumu ve SEM Analizleri.....	48
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	49
4.1. Renk Giderimi ve Tarama Çalışmaları	49
4.2. RM13 Boyarmaddesinin Renk Giderimi İçin Uygun Koşulların Belirlenmesi.....	49
4.2.1. Başlangıç pH değerinin renk giderimine etkisi	49
4.2.2. Biyokütle miktarının renk giderimine etkisi.....	50
4.2.3. Çalkalama hızının renk giderimine etkisi	51
4.2.4. Sıcaklık değerinin renk giderimine etkisi	51
4.2.5. Sürenin renk giderimine etkisi.....	52
4.2.6. Başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun renk giderimine etkisi.....	53
4.2.7. Biyosorpsiyon İzotermi	53
4.2.8. Biyosorpsiyon Termodinamiği	55
4.3. RM72 Boyarmaddesinin Renk Giderimi İçin Uygun Koşulların Belirlenmesi.....	55
4.3.1. Başlangıç pH değerinin renk giderimine etkisi	55
4.3.2. Biyokütle miktarının renk giderimine etkisi.....	56
4.3.3. Çalkalama hızının renk giderimine etkisi	57
4.3.4. Sıcaklık değerinin renk giderimine etkisi	57

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

4.3.5. Sürenin renk giderimine etkisi.....	58
4.3.6. Başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun renk giderimine etkisi.....	59
4.3.7. Biyosorpsiyon İzotermi	59
4.3.8. Biyosorpsiyon Termodinamiği	61
4.4. RS85 Boyarmaddesinin Renk Giderimi İçin Uygun Koşulların Belirlenmesi	61
4.4.1. Başlangıç pH değerinin renk giderimine etkisi	61
4.4.2. Biyokütle miktarının renk giderimine etkisi.....	62
4.4.3. Çalkalama hızının renk giderimine etkisi	62
4.4.4. Sıcaklık değerinin renk giderimine etkisi	63
4.4.5. Sürenin renk giderimine etkisi.....	64
4.4.6. Başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun renk giderimine etkisi.....	64
4.4.7. Biyosorpsiyon İzotermi	65
4.4.8. Biyosorpsiyon Termodinamiği	66
4.5. RT13 Boyarmaddesinin Renk Giderimi İçin Uygun Koşulların Belirlenmesi.....	67
4.5.1. Başlangıç pH değerinin renk giderimine etkisi	67
4.5.2. Biyokütle miktarının renk giderimine etkisi.....	67
4.5.3. Çalkalama hızının renk giderimine etkisi	68
4.5.4. Sıcaklık değerinin renk giderimine etkisi	69
4.5.5. Sürenin renk giderimine etkisi.....	69
4.5.6. Başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun renk giderimine etkisi.....	70
4.5.7. Biyosorpsiyon İzotermi	71
4.5.8. Termodinamik Analizi.....	72
4.6. FT-IR Analizi	73
4.7. SEM Analizi	77
5.SONUÇ VE ÖNERİLER	81
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	92

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Biyosorpsiyon mekanizmaları (a) Hücre metabolizmasına bağlı olup olmadıklarına göre	26
2.2. Biyosorpsiyon mekanizmaları (b) Boyanın giderileceği yere göre	26
3.1. Biyokütlelerin biyosorbentlere dönüştürülmesi	42
4.1. RM13 boyarmaddesi renk gideriminde ortam pH' sının etkisi.	50
4.2. RM13 boyarmaddesi renk gideriminde biyokütle miktarının etkisi.	50
4.3. RM13 boyarmaddesi renk gideriminde çalkalama hızının etkisi.	51
4.4. RM13 boyarmaddesi renk gideriminde sıcaklığın etkisi.	52
4.5. RM13 boyarmaddesi renk gideriminde sürenin etkisi.	52
4.6. RM13 boyarmaddesi renk gideriminde boyarmadde konsantrasyonunun etkisi.	53
4.7. <i>Talaromyces aculeatus</i> (AMDC-14) biyokütlesi ile RM13 boyarmaddesi biyosorpsiyonunun Langmuir izoterm model eğrileri	54
4.8. <i>Talaromyces aculeatus</i> (AMDC-14) biyokütlesi ile RM13 boyarmaddesi biyosorpsiyonunun Freundlich izoterm model eğrileri.....	54
4.9. RM72 boyarmaddesi renk gideriminde ortam pH sının etkisi.	56
4.10. RM72 boyarmaddesi renk gideriminde biyokütle miktarının etkisi.....	56
4.11. RM72 boyarmaddesi renk gideriminde çalkalama hızının etkisi.	57
4.12. RM72 boyarmaddesi renk gideriminde sıcaklık etkisi.....	58
4.13. RM72 boyarmaddesi renk gideriminde sürenin etkisi.	58
4.14. RM72 boyarmaddesi renk gideriminde boyarmadde konsantrasyonunun etkisi.....	59
4.15. <i>Talaromyces aculeatus</i> (AMDC-14) biyokütlesi ile RM72 boyarmaddesi biyosorpsiyonunun Langmuir izoterm model eğrileri	60
4.16. <i>Talaromyces aculeatus</i> (AMDC-14) biyokütlesi ile RM72 boyarmaddesi biyosorpsiyonunun Freundlich izoterm model eğrileri.....	60
4.17. RS85 boyarmaddesi renk gideriminde ortam pH sının etkisi.....	61
4.18. RS85 boyarmaddesi renk gideriminde biyokütle miktarının etkisi.....	62
4.19. RS85 boyarmaddesi renk gideriminde çalkalama hızının etkisi.	63
4.20. RS85 boyarmaddesi renk gideriminde sıcaklık etkisi.	63

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.21. RS85 boyarmaddesi renk gideriminde sürenin etkisi.....	64
4.22. RS85 boyarmaddesi renk gideriminde boyarmadde konsantrasyonunun etkisi.	65
4.23. <i>Talaromyces aculeatus</i> (AMDC-14) biyokütlesi ile RS85 boyarmaddesi biyosorpsiyonunun Langmuir izoterm model eğrileri	65
4.24. <i>Talaromyces aculeatus</i> (AMDC-14) biyokütlesi ile RS85 boyarmaddesi biyosorpsiyonunun Freundlich izoterm model eğrileri.....	66
4.25. RT13 boyarmaddesi renk gideriminde ortam pH sınırının etkisi.	67
4.26. RT13 boyarmaddesi renk gideriminde biyokütle miktarının etkisi.....	68
4.27. RT13 boyarmaddesi renk gideriminde çalkalama hızının etkisi	68
4.28. RT13 boyarmaddesi renk gideriminde sıcaklık etkisi.....	69
4.29. RT13 boyarmaddesi renk gideriminde sürenin etkisi.	70
4.30. RT13 boyarmaddesi renk gideriminde boyarmadde konsantrasyonunun etkisi.....	70
4.31. <i>Talaromyces aculeatus</i> (AMDC-14) biyokütlesi ile RT13 boyarmaddesi biyosorpsiyonunun Langmuir izoterm model eğrileri	71
4.32. <i>Talaromyces aculeatus</i> (AMDC-14) biyokütlesi ile RT13 boyarmaddesi biyosorpsiyonunun Freundlich izoterm model eğrileri.....	71
4.33. Ham biyosorbent FT-IR analizi	74
4.34. RM13 boyarmaddesi ile muamele edilmiş biyosorbent FT-IR analizi	74
4.35. RM72 boyarmaddesi ile muamele edilmiş biyosorbent FT-IR analizi	75
4.36. RS85 boyarmaddesi ile muamele edilmiş biyosorbent FT-IR analizi.....	75
4.37. RT13 boyarmaddesi ile muamele edilmiş biyosorbent FT-IR analizi.....	76
4.38. Ham <i>Talaromyces aculeatus</i> (AMDC-14) biyosorbentinin yüzey görüntüsü	78
4.39. RM13 boyarmaddesi ile muamele edilmiş biyosorbentin yüzey görüntüsü	78
4.40. RM72 boyarmaddesi ile muamele edilmiş biyosorbentin yüzey görüntüsü	79
4.41. RS85 boyarmaddesi ile muamele edilmiş biyosorbentin yüzey görüntüsü	79
4.42. RT13 boyarmaddesi ile muamele edilmiş biyosorbentin yüzey görüntüsü	80

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Kromofor ve oksokrom gruplar	4
2.2. Boyarmadde biyosorpsiyonu çalışmalarında kullanılan biyosorbentlere örnekler.....	28
3.1. Her bir boyarmadde için elde edilen en yüksek absorbans değerleri	43
3.2. Boyarmaddelerin biyosorpsiyon verimleri.....	44
4.1. Boyarmaddeler ve yapılan tarama çalışmasında belirlenen dalga boyları	49
4.2. <i>Talaromyces aculeatus</i> (AMDC-14) biyokütlesi ile RM13 boyarmaddesi biyosorpsiyonunun izoterm model sabitleri ve korelasyon katsayıları.....	54
4.3. <i>Talaromyces aculeatus</i> (AMDC-14) biyokütlesi ile RM13 boyarmaddesi biyosorpsiyonunun termodinamik parametreleri.....	55
4.4. <i>Talaromyces aculeatus</i> (AMDC-14) biyokütlesi ile RM72 boyarmaddesi biyosorpsiyonunun izoterm model sabitleri ve korelasyon katsayıları.....	60
4.5. <i>Talaromyces aculeatus</i> (AMDC-14) biyokütlesi ile RM72 boyarmaddesi biyosorpsiyonunun termodinamik parametreleri.....	61
4.6. <i>Talaromyces aculeatus</i> (AMDC-14) biyokütlesi ile RS85 boyarmaddesi biyosorpsiyonunun izoterm model sabitleri ve korelasyon katsayıları.....	66
4.7. <i>Talaromyces aculeatus</i> (AMDC-14) biyokütlesi ile RS85 boyarmaddesi biyosorpsiyonunun termodinamik parametreleri.....	66
4.8. <i>Talaromyces aculeatus</i> (AMDC-14) biyokütlesi ile RT13 boyarmaddesi biyosorpsiyonunun izoterm model sabitleri ve korelasyon katsayıları.....	72
4.9. <i>Talaromyces aculeatus</i> (AMDC-14) biyokütlesi ile RT13 boyarmaddesi biyosorpsiyonunun termodinamik parametreleri.....	72
4.10. RM13, RM72, RS85 ve RT13 boyarmaddelerinin renk giderimi için seçilen en uygun koşullar.....	73
4.11. <i>Talaromyces aculeatus</i> (AMDC-14) biyosorbentinin ham ve RM13, RM72, RS85 ve RT13 ile muamelesi sonrasında yüzeydeki biomoleküllerin değişimi	76

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklamalar
At	Maksimum bağlanma enerjisi sabiti
b0	Reaksiyon ısısı sabiti
B	Adsorpsiyon net entalpisi ile ilgili bir sabit
C0	Başlangıç boya iyonu derişimi, ppm
Ce	Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan madde derişimi, mg/L
Cad	Adsorplanan boyarmadde konsantrasyonu
Cb	Biyokütle derişimi, g/L
Ea	Aktivasyon enerjisi, kcal/mol
H	Başlangıç sorpsiyon hızı
k0	Aktivasyon enerjisi sabiti
KL	Langmuir izoterm sabiti
K_F	Freundlich izotermi sabiti
m	Çözeltideki biyokütle miktarı, g
P	Basınç
ppm	Parts Per Million (Milyonda parça)
Q	Birim adsorplayıcı ağırlığı başına adsorplanan boya miktarı, mg/g
q0	Biyosorpsiyon öncesi gram biyokütle başına biyosorplanmış boya miktarı, mg/g
q2	Yalancı ikinci dereceden kinetik modeli için t anında adsorplanan boya iyonu miktarı (mg/g)
q_{max}	Maksimum tek tabakalı biyosorpsiyon kapasitesi
qs	Yüzeyde tam bir tek tabaka oluşturmak için adsorplayıcının birim ağırlığında adsorplanan boya miktarı, mg/g
R	Evrensel gaz sabiti, 8.314 Jmol ⁻¹ K ⁻¹
R²	Korelasyon kat sayısı

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (Devam)

Simgeler

Açıklamalar

R_L

Ayırma faktörü

T

Sıcaklık

V

Çözelti hacmi (L)

Kısaltmalar

Açıklamalar

FTIR

Fourier Transformu Kızılötesi Spektroskopisi

SEM

Taramalı elektron mikroskobu

W

Absorban

X

Evrensel gaz sabiti, $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

X_0

Biyosorban derisimi (g/L)

ΔG^0

Standart serbest enerji değişimi (kJ /mol)

ΔH^0

Biyosorpsiyon ısısı, kcal/mol

ΔS^0

Standart entropi değişimi (kJ/mol)

1.GİRİŞ

Dünya çapındaki nüfus artışı ve endüstriyel gelişmeyle birlikte artan çevre kirliliği yaşam kaynaklarının daha çok kirlenmesine neden olmaktadır. Kullanım miktarı ve kimyasal bileşimi göz önüne alındığında boyarmadde üreten ya da tüketen endüstrilerden kaynaklanan atık sular diğer sektörlere göre daha fazla kirletici özelliğe sahiptir. Boyarmaddelerin genellikle sentetik kökenli olması, karmaşık aromatik moleküler yapıları, birden fazla çift bağ ve değişik fonksiyonel gruplar içermesi boyarmaddelerin kararlı yapıda olmasını sağlamakta ve doğada biyolojik olarak bozunabilirliğini daha da zorlaştırmaktadır. Bütün bunlar göz önüne alındığında atık sular içerisinde bulunan boyarmaddelerin giderimi ekolojik denge açısından büyük önem taşımaktadır.

Tekstil endüstrisinde boyama işlemi kumaşa renk vermek için yapılır. Tekstil sanayinde kullanılan boyarmaddeler, boyama işlemlerinin akabinde fabrika çıkış sularına verilmektedir. Çıkış sularına verilen bu renkli atıksular sudaki ışık geçirgenliğini azaltır ve fotosentetik aktiviteyi olumsuz yönde etkiler. Boyarmaddelerin bazı sucul organizmalarda birikmesi sonucu toksik ve kanserojenik ürünlerin meydana gelmesi riski taşır.

Boyarmaddelerin sentezinde kullanılan kimyasalların herbiri ışık, ısı, su, yükseltgeyici ajanlar gibi etkilere karşı dirençli olarak üretildiklerinden atıksulardan giderimi oldukça zordur. Bu boyarmaddelerin atık sulardan etkin biçimde ve ucuz materyallerle giderimi konusu son yıllarda büyük önem kazanmıştır.

Tekstil boyarmaddelerin çevreye olan olumsuz etkilerini önlemek için klasik yöntemler yerine çevre dostu biyoteknolojik yöntemler kullanılmaya başlanmıştır. Tekstil boyarmaddeleri çeşitli fiziksel ve kimyasal yöntemler ile arıtılabilir. Aktif karbonla adsorpsiyon sıkça uygulanan etkin bir yöntemdir ancak pahalı olması ve yenilenebilirliğindeki problemler, büyük ölçekli çalışılmasını güçleştirmektedir. Bu nedenle düşük maliyetli, yenilenebilir, doğal olarak bol bulunabilen, aktif karbona alternatif olabilecek yeni sorbent arayışını artırmıştır. Bu amaçla kömür, talaş, kül, bentonit, Çin kili, silika jel, mısır koçanı, melas, pamuk sapları gibi çok çeşitli materyallerle deneme çalışmaları yapılmıştır. Yapılan bu çalışmalar iki farklı yaklaşım oluşturmuştur; birincisi alg, maya, fungus ve bakteri gibi canlı hücreleri ile boyanın

biyolojik olarak parçalanması, ikincisi ise inaktif (ölü) mikrobiyal kütle ile boyanın adsorpsiyonla giderimi yani biyosorpsiyonudur. Canlı hücrelerle boya gideriminde, mikroorganizmanın üreme ve sürekliliğinin sağlandığı çevresel koşullar ile giderim koşullarının aynı olmaması, mikroorganizma üremesinin sürekliliğinin sağlanması için besi ihtiyacı, yüksek boya derişimlerinde mikroorganizma üremesinin inhibe olması ve tam giderim için uzun zaman gereksinimi bu yöntemin tercih edilmemesine sebep olmaktadır. İnaktif (ölü) hücreler canlı hücrelere göre daha yüksek ve kısa sürede biyosorpsiyon kapasitesine sahiptirler, tekrar kullanılabilir ve depolanabilir özelliktedirler. Endüstriyel çalışmalarda maliyet, yenilenebilirlik ve sürdürülebilirlik en önemli unsurdur, biyoteknoloji alanındaki çalışmalarda bunu amaçlamaktadır.

Biyoteknoloji; mikroorganizmaların, hücre ve doku kültürlerinin ve bunların farklı parçalarının teknik uygulama potansiyelinden faydalanmak amacı ile mikrobiyoloji, biyokimya ve mühendisliğin multidisipliner bir uygulamasıdır. Biyoteknolojinin kullanıldığı uygulamalar çevreye zarar vermeyen teknikleri barındırır. Çoğu zaman enerji ihtiyacı azdır, yüksek basınç gerektirmez ve oda sıcaklığı veya daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilirler. Çevreyi kirleten atıkların değerlendirilmesi ve mikroorganizmalar aracılığı ile parçalanması da biyoteknolojik yöntemlerle mümkündür (Telefoncu, 1995).

Bu çalışmada, biyosorpsiyon yöntemiyle sulu çözeltilerden boya giderimi araştırılmış ve biyosorbent olarak asidik maden drenajından izole edilen bir fungus olan *Talaromyces aculeatus* (AMDC-14) kullanılmıştır. Biyosorpsiyon çalışmaları; sabit sıcaklıkta ve karıştırma hızında çalışan çalkalayıcıda kesikli olarak yürütülmüştür. Belirlenen miktardaki biyokütleler hazırlanan boya çözeltisi ile karıştırılarak biyosorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Deneyler, başlangıç pH'sı, sıcaklık, başlangıç boya derişimi ve biyosorbent derişimi gibi parametreler optimize edilerek Reaktif Mavi 13 (RM13), Reaktif Mavi 72 (RM72), Reaktif Sarı 85 (RS85) ve Reaktif Turuncu (RT13) boyalarının biyosorpsiyonu çalışılmıştır. Gerçekleştirilen biyosorpsiyonun mekanizmasını aydınlatabilmek amacı ile Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) analizi ve taramalı elektron mikroskopik incelemeleri yapılmıştır. Ayrıca biyosorpsiyonun kinetik ve izoterm çalışmaları yapılmıştır.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1. Boya ve Boyarmadde

İnsanlar var olduklarından bu yana ürettikleri ve kullandıkları cisimleri yüzeyinin ya dış tesirlerinden korunması ya da güzel bir görünüm sağlanması için uğraşmışlardır. Bu cisimlerin renkli hale getirilmesinde kullanılan maddelere boya denir. Konuşma dilinde çoğu kez boya ve boyarmadde kelimeleri birbirinin yerine kullanılmaktadır. Oysaki bu iki kelime eş anlamlı değildir. Boyalar uyguladıkları alanlara hiçbir değişiklik yapmazlar. Kazımakla yüzeyden büyük parçalar halinde uzaklaştırılabilirler. Cisimlerin (kumaş, elyaf, vb.) kendilerini renkli hale getirmede uygulanan maddelere ise boyarmadde denir (Seventekin, 1988).

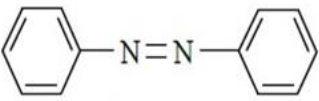
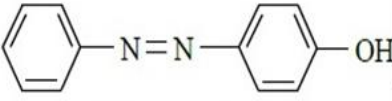
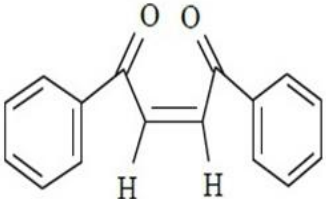
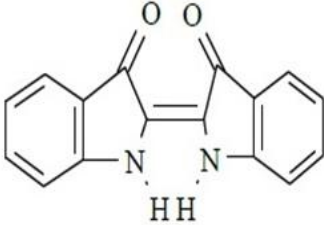
Tekstil, kağıt, plastik, kozmetik, ilaç ve gıda gibi birçok endüstride boyarmaddeler yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bitkisel ve hayvansal kökenli doğal boyarmaddelerin yanında daha çok sentetik boyarmaddeler kullanılmaktadır. Doğal kaynaklardan elde edilen indigo, alizarin, safran, kök gibi boyarmaddeler bitkisel kökenlidir. Benzen, naftalin, toluen, ksilen gibi hidrokarbonlardan elde edilen boyarmaddeler ise sentetik boyarmaddelerdir (Gürcüm, 2005; Yaman, 2009).

Genellikle boyalar anorganik yapıdadır ancak tekstilde kullanılan boyarmaddeler organik yapıdadır. Anorganik doğal boyalara, Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Pb_3O_4 , HgS ve grafit gibi maddeler örnek olarak verilebilir. Boyarmaddeler ise doğal kökenli olabildiği gibi genellikle sentetiktir. Doğal boyarmaddeler, hayvanların salgı bezlerinden, bitkilerin kök, kabuk, meyve gibi bölümlerinden ve çeşitli mikroorganizmaların kimyasal işlemler görmesiyle elde edilirler (Shreve ve Brink, 1985).

Elde edilmesi zor ve pahalı olan doğal kökenli boyarmaddeler yerini hem daha ucuz hem de daha çok renk çeşidi olan sentetik boyarmaddelere bırakmıştır. İlk sentetik organik boyarmaddeyi P.Woulfe elde etmiştir, fakat organik boyarmadde endüstrisinin başlangıcı Perkin'in Mauvein sentezi olarak kabul edilir. Griess, azo boyarmaddelerinin sentezine ise 1862 yılında başlamıştır (Shreve ve Brink, 1985).

Boyarmaddelerin renginden ve fonksiyonel gruplarından sorumlu olan iki parametre vardır. Bunlar, doymamış karakterdeki renk verici kromofor grubu ve moleküle çözünme özelliği ve elyafa bağlanmayı sağlayan oksokrom grubudur (Başer ve İnanıcı, 1990; Temiz, 1994). Çizelge 2.1’de kromofor ve oksokrom grupları gösterilmiştir.

Çizelge 2.1. Kromojen ve oksokrom boyarmaddeler (Erdoğan, 2008).

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

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

2.2.1. Boyarmaddelerin çözünürlüklerine göre sınıflandırılması

Boyarmaddeler yapılarına göre uygun çözücülerde çözünebilmesi gerekir ve en uygun çözücü ise sudur.

Bu sınıflandırmada bulunan boyarmaddeler suda çözünen ve suda çözünmeyen boyarmaddeler olarak iki grupta incelenir (Kurbanova vd., 1998).

2.2.1.1. Suda çözünen boyarmaddeler

Suda çözünen boyarmaddeler, en az bir tane tuz oluşturan grup içermektedir. Suda çözünebilen boyarmaddeler tuz oluşturan grubun özelliğine göre aşağıda belirtilen karakteristikleri içeren üç kısımda incelenir (Kurbanova vd., 1998).

Suda çözünen anyonik boyarmaddeler: En çok sülfonik ($-\text{SO}_3\text{H}$), kısmen de karboksilik ($-\text{COOH}$) asit gruplarından oluşur. Bu gruptaki boyarmaddeler sodyum tuzları (SO_3Na ve $-\text{COONa}$) şeklinde kullanılırlar (Kurbanova vd., 1998).

Suda çözünen katyonik boyarmaddeler: Yapılarında bazik grup ($-\text{NH}_2$) içerirler. Bu gruptaki boyarmaddeler anorganik asitler (HCl) veya organik asitler (COOH)₂ ile reaksiyonu sonucu tuzları oluşturularak kullanılmaktadır (Kurbanova vd., 1998).

Zwitter iyon karakterli boyarmaddeler: Yapılarında asidik ve bazik grupları içeren boyarmaddelerdir. Boyarmaddeler asidik ve bazik maddelerle reaksiyonu sonucu tuzlarını oluşturarak amfoter özellik gösterirler (Kurbanova vd., 1998).

2.2.1.2. Suda çözünmeyen boyarmaddeler

Substratta çözünen boyarmaddeler; toz halinde ve suda süspansiyonları olarak kullanılırlar (Kurbanova vd., 1998).

Organik çözücülerde çözünen boyarmaddeler; uygun organik çözücüde çözünebilen boyarmaddelerdir. Çözücü boyarmaddeleri olarak adlandırılır. Bilgisayar yazıcılarında, matbaa mürekkebi olarak, vaks ve petrol ürünlerinin renklendirilmesi için kullanılabilirler (Kurbanova vd., 1998).

Geçici çözünürlüğü olan boyarmaddeler; elyafa uygulanabilmesi için çeşitli indirgeme maddeleri ile suda çözünebilir hale getirilir ve daha sonra elyaf içinde tekrar yükseltgenerek suda çözünmez hale getirilir (Kurbanova vd., 1998).

Polikondensasyon boyarmaddeleri; elyaf üzerine uygulandığı zaman veya uygulandıktan sonra birbiriyle ya da başka moleküller ile kondense halinde büyük moleküller oluşturan boyarmaddelerdir (Kurbanova vd., 1998).

Elyaf içinde oluşturulan boyarmaddeler; kimyasal bir reaksiyon ile iki ayrı elyaf içinde oluşturulan boyarmaddelerdir. Ayrıca bunlar suda çözünmeyen pigmentlerdir (Kurbanova vd., 1998).

Pigmentler; elyafa ve diğer bileşenlere karşı ilgisi olmayan boyarmaddelerden farklı yapıda olan bileşiklerdir. Kuruyan yağlar ve reçineler içerisinde süspansiyonları şeklinde uygulanırlar (Kurbanova vd., 1998).

2.2.2. Boyarmaddelerin boyama özelliklerine göre sınıflandırması

2.2.2.1. Bazik (Katyonik) boyarmaddeler

Bazik boyarmaddeler katyonik grubu renkli kısımda taşır. Pozitif yük taşıyıcı olarak N veya S atomu içerirler. Yapıları gereği bazik (proton alan) olarak etki gösterirler ve anyonik grup içeren liflerle bağlanırlar. Başta poliakrilonitril olmak üzere yün ve pamuk elyafın boyanmasında kullanılırlar (Başer ve İnancı, 1990).

2.2.2.2. Asidik (Anyonik) boyarmaddeler

Asidik boyarmaddelerin genel formülleri $Bm-SO_3-Na$ (Bm: Boyarmadde, renkli kısım) şeklindedir. Molekül yapılarında bir veya birden fazla sülfonik asit grubu ($-SO_3H$) veya karboksilik asit grubu ($-COOH$) içerirler. Boyama işlemi asidik ($pH=2-6$) banyoda gerçekleştirildiği için asit boyarmaddeler olarak adlandırılırlar. Boyarmaddelerin çoğu, sülfonik asitlerin sodyum tuzlarıdır. Genellikle protein elyafın boyanmasında ve yün, ipek, poliamidol (naylon) katyonik modifiye akrilik elyafı, deri ve besin maddelerinin boyanmasında kullanılır (Shreve ve Brink, 1985; Rys ve Zollinger, 1972).

2.2.2.3. Direkt (Substantif) boyarmaddeler

Direkt boyarmaddeler, genellikle sülfonik asitlerin, bazen de karboksilik asitlerin sodyum tuzları şeklindedir. En önemli özellikleri, suda çözünmeleri ve herhangi bir özel işlem gerektirmeden elyaf tarafından alınabilmeleridir. Boyama sırasında kimyasal kullanılmasına da gerek yoktur. Bu yüzden direkt boyarmaddeler adı verilir (Başer ve İnancıcı, 1990; Gürcüm, 2005).

2.2.2.4. Mordan boyarmaddeler

Mordan boyarmaddelerde, boyarmaddeyi elyafa bağlayan madde ve bileşim olarak mordan kelimesi kullanılır. Asidik veya bazik fonksiyonel gruplar içerirler. Bitkisel ve hayvansal elyaf ile kararsız bileşikler oluşturdıkları için hem elyaf hem de boyarmaddeye karşı aynı kimyasal ilgiyi gösteren bir madde (mordan), önce elyafa işleme tabi tutulur. Daha sonra elyaf ve boyarmadde tepkimeye girerek suda çözünmeyen bir bileşik oluştururlar. Böylece boyarmadde elyaf üzerinde tutunur (Başer ve İnancıcı, 1990).

2.2.2.5. Reaktif boyarmaddeler

Reaktif boyarmaddeler, elyafın yapısında bulunan fonksiyonel gruplar ile kovalent bağ oluşturabilecek reaktif gruplar içerir. Bu boyarmaddeler selülozik elyaf, yün, ipek ve poliamid boyanmasında kullanılır. Bütün reaktif boyarmaddelerin ortak özelliği hepsinin kromoforu taşıyan renkli bir grupla birlikte, bir reaktif ve birde moleküle çözünürlük sağlayan grup içermesidir (Başer ve İnancıcı, 1990).

2.2.2.6. Küpe (Indanthrene) boyarmaddeleri

Küpe boyarmaddeleri karbonil grubu içerirler ve suda çözünmezler. İndirgeme yolu ile suda çözünür hale getirilerek elyafa bağlanması sağlanır. Daha sonra yükseltgenme ile yeniden suda çözünmez hale getirilir. Küpe boyarmaddeleri suda çözünmeyen, fakat indirgeme ile (küpeleme) sulu alkali çözeltide çözünebilen bir bileşiğe dönüştürülebilen renkli karbonil bileşikleridir. Havada yükseltgenerek yeniden orijinal boyarmaddeye

dönüşür. Selülozik, protein elyafın boyanması ve baskı boya yapımında kullanılırlar (Başer ve İnancı, 1990).

2.2.2.7. İnkişaf boyarmaddeleri

Tekstil maddesine çözünmeyen azo boyarmaddelerini oluşturmak için inkişaf boyarmaddeleri kullanılır. Bunlar, azoik boyarmaddelerin bir çeşitidir ve iki farklı kimyasal maddeden oluşurlar. Bunlar life ayrı ayrı nüfuz ettirilerek lif üzerinde gerçek boyarmadde haline dönüşürler (Gürcüm, 2005).

2.2.2.8. Metal-Kompleks boyarmaddeler

Belirli gruplara sahip azo boyarmaddeleriyle metal iyonlarının kompleks oluşturmasıyla metal-kompleks boyarmaddeleri meydana gelir. Kompleks oluşumunda azo grubu etkilidir ve metal katyonu olarak genellikle Co, Cr, Cu ve Ni iyonları kullanılır (Başer ve İnancı, 1990).

2.2.2.9. Dispersiyon boyarmaddeler

Dispersiyon boyarmaddeleri, hidrofobik elyaflara sulu süspansiyonları halinde uygulanır ve bunlar suda çözünürlüğü çok az olan boyarmaddelerdir (Zollinger, 1991). Boyarmadde, boyama işleminde dispersiyon ortamında hidrofob ile elyaf üzerine difüzyon yolu ile alınır. Boyama olayı, boyarmaddenin elyaf içinde çözünmesiyle gerçekleşir. Dispersiyon boyarmaddeleri; poliester elyaf, poliamid ve akrilik elyafın boyanmasında kullanılmaktadır (Başer ve İnancı, 1990).

2.2.2.10. Pigment boyarmaddeleri

Pigment, karıştırıldığı kimyasal içinde çözünmez. Ancak bu ortamda mekanik olarak dağıtılarak, çözeltinin rengini ve ışık dağıtma özelliklerini değiştiren beyaz veya renkli maddedir. Bağlayıcı maddelerin (yapay reçine) yardımı ile boya maddesi lif yüzeyine bağlanır (Gürcüm, 2005).

2.2.3. Boyarmaddelerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması

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

2.2.3.1. Nitro boyarmaddeler

Nitro boyarmaddeleri; naftol, fenol, veya aromatik aminlerin nitro grubu içeren türevleridir. Bu boyarmaddelerin yapısı nitro ve bazı durumlarda sulfo grup içerdiğinden dolayı asidik özellik göstermektedir (Kurbanova vd., 1998).

2.2.3.2. Azo boyarmaddeler

Azo boyarmaddeleri azo grubu ($-N=N-$) içeren bileşiklerdir. Azo grupları, genel olarak benzen ve naftalin halkalarına bağlıdır (Ertan, 1995). Tekstil, lak-boya, lastik, deri, plastik ve sentetik elyafların boyanmasında kullanılırlar (Kurbanova vd., 1998).

2.2.3.3 Nitrozo boyarmaddeler

Yapılarında nitrozo grubu içeren bileşiklerdir. Bu boyarmaddelerin o-nitrozofenol ve onitrozonaftollerin türevleri vardır (Kurbanova vd., 1998).

2.2.3.4. Kükürtlü (Sülfürlü) boyarmaddeler

Yapılarında kükürt atomları bulunur ve sodyum sülfürlü çözeltide boyama yapılan boyarmadde grubudur. İndirgenmiş formda olan sülfür boyarmaddeleri çözülebilir ve elyafa karşı belli bir afiniteye sahip olurlar. Kükürt boyarmaddeleri suda çözünmez. Bu boyarmaddeler pamuk ve suni ipek boyamada kullanılır (Gürcüm, 2005).

2.2.3.5. Polimetin boyarmaddeleri

Polimetin boyarmaddeleri, yapılarında polimetin ($-CH=$) ve heteroatomlar içeren bileşiklerdir. Bu boyarmaddeler katyonik boyarmaddeler olup poliakrilonitril liflerinin boyanması için kullanılırlar (Kurbanova vd., 1998).

2.2.3.6. Azometin boyarmaddeler

Yapılarında $>C=N-$ grubu içeren bileşiklerdir (Kurbanova vd., 1998).

2.3. Boyarmadde Haslığı

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

2.4. Boyarmaddelerin Çevreye Olan Etkisi

Boyaların çoğu, 1 mg/L gibi düşük konsantrasyonlarda bile su içinde görünür. Tekstil atıksularında boya miktarı 10-200 mg/L arasında değişiklik göstermektedir (O'Neill vd., 1999). Sulu ortamlara bırakılan boyarmaddeler içinde yaşayan canlı varlıklara büyük zararlar vermektedir. Boyarmaddeler ilk olarak suyun rengini değiştirir ve buna bağlı olarak su ortamındaki fotosentezi azaltarak durdurur. Bazı boyarmaddeler mutajenik ve/veya kanserojenik etkiler gösterir. Fotosentezin durması suyun içindeki çözünmüş oksijen miktarının azalmasına neden olur ve aerobik mikroorganizmaların yerine anaerobik mikroorganizmalar oluşur. Ortamda anaerobik mikroorganizmalar çoğalarak kötü kokulu bileşiklere neden olurlar (Aksu ve Çağatay, 2006; Kumar vd., 2006).

Bazı boyarmaddelerin çalışma ortamında belli oranlarda olması, az miktarda fakat uzun süreli maruz kalındığında kronik etkilerin dikkate alınması gerekliliği gibi boyarmaddelerin sahip olduğu zehirli özellikler hakkında boyarmadde ile çalışan işçiler üzerinde bazı araştırmalar yapılmıştır. Bu araştırmalara göre, boyarmaddeler

metabolizmaları kansorejenik olarak etkilemektedir. Boyarmaddelerin içerisindeki kanserojen maddeler ise nitro bileşikler, polisiklik aromatik hidrokarbonlar ve benzeri diğer bileşiklerdir. Boyarmaddelerle doğrudan temas edilmesi durumunda cilt hastalıkları ve alerjik haller oluşabilmektedir. Solunması ve gözle teması tehlikelidir ve özellikle alkali boyarmaddeler göz kayıplarına neden olabilmektedir (Koparal, 1991; Doğar, 2000).

2.5. Tekstil Atıksularının Özellikleri

Tekstil endüstrisi tarafından oluşturulan atıksuların ana kaynağı, doğal liflerin yıkanması, ağartılması ve boyanması basamaklarıdır. Kullanılan liflerin, boyarmaddelerin işletim sırasında kullanılan kimyasalların ve son ürünlerin çok çeşitli olmasından dolayı meydana gelen atıksular kimyasal kompleksliğe ve farklılığa sahiptir. Bu nedenle, bu tür atıksular alışılagelen atıksu arıtım tesisleri ile yeterli derecede arıtilamamaktadır (Pagga ve Brown, 1986; Donlon vd., 1997; Rajaguru vd., 2000). Boya kazanlarından kaynaklanan atıksuyun karakteristiği, boyarmaddenin çeşidine, fabrikada uygulanan süreçlere, boyamada kullanılan teknoloji çeşidine ve yardımcı bağlayıcı maddelerin konsantrasyonuna bağlı olarak her zaman değişiklik gösterir (Talarposhti vd., 2000).

Tekstil atıksuları yüksek konsantrasyonda boyarmadde, biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ), kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ve askıda katı madde (AKM) içerir (Kestioğlu ve Yalılı, 2006). Aynı zamanda bu sular yüksek alkalinite ve sıcaklığa sahiptir (Nemerov, 1978).

Tekstil atıksularında boyarmaddeler dışındaki önemli kirleticiler; biyolojik olarak zor ayrışan organik maddeler ve inhibitör bileşikler, adsorplanabilir klorlu bileşikler, pH ve tuzlardır (Şen ve Demirer, 2003).

2.6. Atıksu Arıtımında Kullanılan Yöntemler

Tekstil endüstrisinde çeşitli boyarmaddelerin kullanımı her geçen gün artmaktadır. Buna istinaden tekstil atıksularının doğaya olan deşarjı da artmaktadır. Deşarjı yapılan atıksuların bertarafı güçleşmekle beraber kaçınılmaz bir hal almaya başlamıştır.

Boyarmadde içeren atıksuyun karakterini; boyarmaddenin kimyasal yapısı, uygulama tesisinin öngördüğü süreci, atıksuyun barındırdığı renk miktarı ve içerdiği kimyasallar oluşturmaktadır. Bu tür atıksulardan renk giderimi için seçilecek yöntemler atıksuyun karakterine bağlıdır (O'Neill vd., 1999).

Atıksuların arıtılmasında geleneksel olarak; fiziksel, kimyasal ve biyolojik olmak üzere üç yöntem kullanılmaktadır (Sun ve Xu, 1997). Atıkların mevcut karmaşık yapısı nedeniyle tek bir yöntemin başarılı olması olasılığı oldukça düşüktür (Tan vd., 2008). Biyolojik yöntemler, kimyasal ve fiziksel yöntemler ile kıyaslandığında düşük maliyetli ve en etkili arıtım yöntemi olarak gözükmektedir (Mcmullan vd., 2001). Bu üç yönteme alternatif olarak kullanılan ileri arıtım teknolojileri de atıksuların bertarafında kullanılmaktadır (Aksu, 1988).

2.6.1. Kimyasal ve fiziksel yöntemler

Tekstil atıksularının arıtımı sırasında atıksu kalitesinde meydana gelen değişikliklerin kullanılan kimyasalda veya uygulanan dozda yapılan değişikliklerle kolayca uygulanabilir olması nedeni ile kimyasal arıtım teknikleri uzun bir süre en yaygın kullanılan teknikler arasında yer almıştır. Kullanılan bu yöntemler oksidasyon, kimyasal çöktürme, flokülasyon yöntemi ve cucurbituril ile arıtmadır (Akyol, 2008).

Adsorpsiyon, membran filtrasyonu veya iyon değişimi gibi teknikler, her ne kadar bazı sınırlamaları varsa da etkili olarak kullanılan fiziksel yöntemler arasında yer alır. Boya uzaklaştırılması işleminde, adsorpsiyon bu teknikler arasında en yaygın kullanılan yöntemdir. Bununla birlikte, bu düşük maliyetli adsorbentlerin genellikle düşük adsorpsiyon kapasiteleri nedeni ile daha çok miktarda adsorbente gerek duyulduğu çok sayıda araştırmacı tarafından rapor edilmiştir. Aktif karbonla renk giderimi özellikle katyonik, mordant ve asit boyalar için etkiliyken, dispers, direkt, vat, pigment ve reaktif boyalar için daha az bir renk giderimi söz konusudur. Membran filtrasyonu tekniği uygulamalarında, sistemin sıcaklığa, kimyasal çevreye ve mikrobiyal aktiviteye karşı dirençli olması gibi özellikleri nedeni ile diğer yöntemlere göre önemli avantaj oluşturmaktadır. Ancak membran teknolojileri, arıtmadan sonra kalan yoğun atığın bertaraf

edilmesi problemleri oluşturması, sermaye giderlerinin yüksek olması, membranın tıkanma olasılığı ve yenilenme gerekliliği gibi dezavantajlara da sahiptir. Kullanımı ekonomik olmaması nedeni ile yaygın olmayan iyon değişimi yöntemi dispers boyalar için çok etkili değildir (Akyol, 2008).

Organik kirleticilerin atıksulardan uzaklaştırılması için sayılan bu çeşitli geleneksel fiziksel ve/veya kimyasal yöntemler, hem maliyet açısından pahalı hem de yetersiz kalmaktadır (Akyol, 2008).

2.6.2. Biyolojik yöntemler

Biyolojik arıtım, endüstrilerden alıcı sistemlere aktarım olan organikler için en önemli süreçtir. Tekstil endüstrisi atıksuları için önerilen fiziksel ve kimyasal yöntemlerin yüksek maliyetli olmaları ve her boya için kullanılamıyor olmaları, çalışmaların sınırlı olmasına neden olmuştur.

Biyolojik arıtım, atıksulardaki çökelmeyen kolloidal ve askıdaki tanecikler ve çözünmüş organik maddelerin, mikroorganizmalar tarafından besin ve enerji kaynağı olarak kullanılmasına dayanır. Bu süreç sistemde oksijen olup olamamasına göre aerobik ve anaerobik olmak üzere ikiye ayrılmaktadır (Atımtay ve Yetiş, 1992).

2.6.2.1. Aerobik yöntem

Aerobik arıtma, oksijen kullanan mikroorganizmaların, atıksulardaki kirlilik yaratan maddeleri yan ürünlere dönüştürmesi şeklinde tanımlanabilir (Demir vd. 2000).

Azo boyarmaddeler gibi sentetik boyaların aerobik şartlar altında mikrobiyal parçalanmaya karşı dirençlidirler. Bunun nedeni boya malzemelerinin, kimyasal ve ışık kaynaklı oksidatif etkiler sonucu renklerinin solmamasını sağlayacak şekilde sentezlenmeleridir. Boyarmaddelerin aerobik biyodegradasyonunu zorlaştıran diğer bir faktör ise moleküler ağırlıklarının yüksek olması nedeniyle biyolojik hücre zarından geçişlerinin zor olmasıdır. Azo, diazo ve reaktif boyarmadde içeren bir tekstil atıksuyu

renginin mikrobiyal süreçlerle giderilmesinin araştırıldığı bir çalışmada aerobik kolonlardan izole edilmiş saf bakteri kültürlerinin renk giderimini gerçekleştiremediği belirlenmiştir (Nigam vd., 1996).

Odunsu bitkilerde bulunan, yapısal polimer lignini parçalayabilen ve ksenobiyotik maddelerin parçalanması amaçlı çalışmalarda en yaygın olarak kullanılan beyaz çürükçül fungus *Trametes versicolor*'un, lignin peroksidaz (LiP), manganze bağlı peroksidaz (MnP) gibi enzimleri kullanarak boyarmaddeleri parçalayabildiği bilinmektedir (Robinson vd., 2001). Ancak beyaz çürükçül mantarların, ligninolitik enzimlerin düşük pH değerlerinde (pH=4.5-5) aktif olması ve atıksularda bulunma ihtimali düşük olan tiamin ile veratril alkol maddelerine ihtiyaç duyması gibi dezavantajları vardır (Kapdan ve Kargı, 2000).

2.6.2.2. Anaerobik yöntem

Boyarmaddelerle yapılan anaerobik parçalanma çalışmaları, özellikle aerobik ortamda parçalanamayan suda çözünabilir reaktif azo boyarmaddeler üzerinde yoğunlaşmıştır. Çift bağlı azot halkasına bağlı bu boyaların aerobik proseslerle arıtılabilirliğinin mümkün olmaması anaerobik arıtmanın ön arıtma olarak kullanılmasını gerektirmektedir. Anaerobik olarak renk gideriminin gerçekleşebilmesi için ilave karbon kaynağına ihtiyaç vardır. İlave karbon metan ve karbondioksit dönüştürülmekte ve elektronlar açığa çıkmaktadır. Bu elektronlar elektron taşıma zincirinden son elektron alıcısına yani azo-reaktif boyaya taşınmakta ve boyayla reaksiyona girerek azo bağını indirgemektedir. Böylece anaerobik parçalanma sonucunda azo boyarmaddelerdeki renkten sorumlu azo bağı kırılmakta ve renk giderimi sağlanmaktadır. Bu olay oksijen tarafından inhibe edilmektedir. Bu nedenle boya atıklarını renksizleştirmek için ilk adım azo köprüsünün indirgenerek parçalandığı anaerobik koşullar altında arıtım olmalıdır (Robinson vd., 2001).

Azo bağının kırılmasıyla, anaerobik olarak parçalanamayan aromatik aminler de oluşabilmektedir. Boyarmaddeler normalde sitotoksik, mutajenik veya kanserojenik değilken, anaerobik parçalanma sonucu oluşan aminler bu özellikleri gösterebilmektedir. Bu nedenle anaerobik sistemler aerobik arıtmadan önce yer alan bir ön arıtım yöntemi

olarak önerilmektedirler. Çünkü aromatik aminler, aromatik bileşiğin halkasının açılması ve hidroksilasyonla aerobik ortamda mineralize olabilmektedirler. Böylece boyarmadde içeren atıksuların kombine anaerobik-aerobik proseslerle arıtılması sonucu ilk basamakta etkili bir renk giderimi sağlanmakta ve anaerobik ortamda dirençli olan aromatik aminler aerobik basamakta giderilebilmektedir (Kocaer ve Alkan, 2002).

2.6.2.2. Biyosorpsiyon

Isıl veya kimyasal yöntemlerle inaktive edilmiş biyokütlelerle yapılan adsorpsiyon işlemi, biyosorpsiyon olarak tanımlanmaktadır. Biyosorpsiyon boyarmadde molekülünün mikrobiyal hücre yüzeyine difüzyonu ile başlayan aktif ve pasif taşınım mekanizmalarını içeren doğal veya kontrolsüz bir süreçtir. Boyarmadde molekülü hücre yüzeyine ulaştığında, kendisine karşı kimyasal afiniteye sahip bölgelere bağlanır. Bu basamak adsorpsiyon, iyon değişimi, koordinasyon, kompleksleşme, şelatlaşma ve mikroçökelme gibi pasif birikim süreçlerinden ibarettir. Genellikle böyle bir adsorplama süreci hızlı ve tersinirdir. Biyosorpsiyonu çoğunlukla moleküllerin tersinmez olarak bağlandığı daha yavaş bir süreç takip eder. Bu yavaş giderim basamağında kovalent bağlanma, redoks tepkimeleri, hücre yüzeyinde kristalizasyon veya hücre içi proteinlerine bağlanma gibi bir seri mekanizma etkindir. Biyosorpsiyon terimi biyosorban ile çözünen arasındaki direkt etkileşimle ilgilidir. Bu etkileşimde mikroorganizma yüzeyi hayati önem taşır (Otero vd., 2003).

2.7. Biyosorpsiyon Çalışmaları

Aksu ve Tezer 2000 yılında, inaktif *R. arrhizus*'a Remazol Siyah B'nin biyosorpsiyonunu çalışmışlar; fungusun en yüksek boya giderimini pH=2.0, 35 °C sıcaklık ve 800 mg/L boya derişiminde sağladığını gözlemişlerdir (Aksu ve Tezer 2000).

O'Mohany ve ark. reaktif boyanın kurutulmuş *R. arrhizus*'la pH=2.0'de maksimum kapasite ile giderildiğini gözlemişlerdir (O'Mohany vd., 2002).

Robinson ve arkadaşları ise buğday sapı ve elma posasını biyosorban olarak kullanmışlar; sentetik boya karışımlarından boya biyosorpsiyonunda elma posasının buğday sapından daha iyi adsorplayıcı olduğunu belirtmişlerdir (Robinson vd., 2002).

Aksu ve Dönmez remazol mavi reaktif boyasının birçok maya türü ile biyosorpsiyonunda inaktif maya hücrelerinin boya gideriminde seçici davrandığını gözlemişler, en yüksek boya giderimine *C.lipolytica* ile ulaşmışlardır (Aksu ve Dönmez, 2003).

Waranusantigul ve ark. sulu çözeltiden bazik Metilen Mavisi'nin kurutulmuş *Spirodela polyrrhiza*'ya biyosorpsiyonu çalışmalarında, biyokütle artışı ile giderim yüzdelерinin arttığını gözlemişlerdir (Waranusantigul vd., 2003)

Aspergillus niger ile asit mavi 29 boyasının gideriminde maksimum kapasite 6,63 mg/g , dört farklı asidik boyanın *P.luteola* ile gideriminde *P.luteola*'nın maksimum boya giderim kapasitesinin 18,6 mg/g ve Reaktif Turuncu 16 boyasının inaktif *R.arrhizus* 'a adsorpsiyonunda maksimum kapasite 200 mg/g olarak verilmiştir (Robinson vd., 2002).

Boyaların biyosorpsiyon mekanizmaları, boya molekülündeki fonksiyonel gruplara ve biyosorbanın yüzey özelliklerine bağlıdır. Hücrenin çevresi ile olan etkileşiminde mikroorganizmanın yüzeyi hayati bir rol oynar. Fizyolojik durumda mikrobiyal biyokütlenin hücre duvarları temel olarak polisakkarit, protein ve lipid gibi metal bağlayıcı negatif yüklü fonksiyonel grupları (karboksilat, hidroksil, sülfat, fosfat ve amino grupları) içeren yapılardan oluşur (Aksu ve Tezer, 2002).

Fu ve Viraraghavan *A.niger*'a bazik mavi 9'un biyosorpsiyon mekanizmasının ağır metal iyonlarına benzediğini, asit mavi 29'un fungal biyokütleyle elektrostatik etkileşimle bağlandığını belirtmişlerdir (Fu ve Viraraghavan, 2002).

Boyama işlemi sırasında meydana gelen kayıplar akrilik ipliklerde bazik boyalar için %5'den daha azken, anyonik (reaktif, direkt, asidik) boyalar için %50'ye ulaşabilmektedir. Mersin Üniversitesi'nde yapılan bir doktora tez çalışmasında katyonik (bazik) ve anyonik (reaktif ve asidik) boyaların bentonite adsorpsiyonu araştırılmış,

bentonitin katyonik yapılı boyalar için iyi bir adsorbent olduğu, asidik boya ları ise adsorplamadığı saptanmıştır (Turabik, 2002). Benzer sonuç Metivier-Pignon ve arkadaşları tarafından da kaydedilmiştir (Metivier vd., 2003).

Aksu ve Çağatay yaptıkları çalışmada, kesikli ve sürekli dolgulu yatak adsorpsiyon tekniği kullanarak Gemazol Turquoise Blue-G azo tipi reaktif boya iyonlarının *Rhizopus arrhizus* üzerine biyosorpsiyonunu çalışmışlardır. Karıştırmalı kesikli sistemde sıcaklığın, pH'ın, başlangıç boya ve biyosorbent derişiminin; sürekli dolgulu yatakta akış hızı ve başlangıç boya derişiminin etkisi incelemişlerdir. Sonuçlar, *Rhizopus arrhizus* 'un kesikli sistemde de sürekli dolgulu yatakta da yüksek derişimlerde bile Gemazol Turquoise Blue-G'nin uzaklaştırılması için çok verimli bir biyosorbent olduğunu göstermiştir (Aksu ve Çağatay, 2006).

Nas yaptığı çalışmada sepiyolit, uçucu kül ve alumina gibi adsorbentler kullanılarak Remazol Turkuaz Mavisi G-133 (RTM) boyası üzerine giderim verimlerini araştırmıştır. Boya gideriminde optimum parametreleri belirlemek için pH, başlangıç iyon derişimi, adsorbent miktarı ve sıcaklığın etkileri çalışılmıştır. Yapılan araştırmada adsorplama kapasitesi üzerinde en önemli etkinin pH'taki değışmeler olduğu görölmüştür. Ayrıca adsorplama kapasitesinin pH azaldıkça arttığı ve giderimin daha kısa zamanda gerçekleştiğı görölmüştür (Nas, 2006).

Kertmen *Aspergillus flavus* ile night Blue, kristal viyole ve metilen mavisi' nin sulu çözeltiden adsorpsiyon tekniği ile uzaklaştırılmasını çalışmıştır. Biyosorpsiyon üzerine, temas süresi, çözelti derişimi, pH ve sıcaklığın etkisi araştırılmıştır. Termodinamik incelemeler neticesinde, her üç boya içinde biyosorpsiyon negatif Gibbs enerjisine ve negatif entalpi değıerine sahip iken, biyosorpsiyon entropisi pozitif olarak bulunmuştur. izoterm incelemelerinin bir sonucu olarak ise Freundlich izoterm modeline en iyi uyum gözlenmiştir (Kertmen, 2006).

Günhan yaptığı çalışmada, Metilen Mavisi (MM), Alizarin Sarısı (AS), Remazol Sarısı (RS) ve Remazol Kırmızısı (RK) gibi tekstil endüstrisinde kullanılan boyarmaddelerin sulu çözeltiden uzaklaştırılması için, adsorplayıcı olarak sepiyolit (S) ile nonilamonyum sepiyolit (NS) ve dodesilamonyum sepiyolit (DS) gibi organosepiyolit

minerallerini kullanmıştır. Sonuçlar boyarmaddeleri çözeltiden uzaklaştırmak için sepiyolit ve organo-sepiyolitlerin adsorplayıcı olarak kullanılabileceğini göstermiştir (Günhan, 2006).

Akın yaptığı çalışmada Türk tekstil endüstrisi atık sularında sıkça karşılaşılan reaktif boyarmaddelerden Remazol Siyah-B ve Gemazol Turkuaz Mavi-G ile Remazol Siyah-B Gemazol Turkuaz Mavi-G ikili karışımlarının farklı yöntemlerle hazırlanmış (ön işlenmemiş, kurutulmuş, otoklavlanmış, asit ile önışlenmiş, baz ile ön işlenmiş) aktif çamur biyosorbentlerine adsorpsiyonunu kesikli sistemde incelemiştir. Ortamdaki Remazol Black-B boyarmadde iyonlarının varlığının, Gemazol Turkuaz Mavi-G adsorpsiyonunu, Gemazol Turkuaz Blue-G boyarmadde iyonlarının varlığının ise Remazol Black-B adsorpsiyonunu azalttığı gözlenmiştir. Remazol Siyah-B- Gemazol Turkuaz Mavi-G ikili karışımlarına ait denge verilerinin çalışılan derişim aralığında çok bileşenli antagonistik sistemler için türetilmiş Langmuir modeline çok iyi uyduğu, ancak her iki bileşen için de derişim arttıkça sapmaların arttığı görülmüştür (Akın, 2006).

Kumari ve Abraham yaptıkları çalışmada, *Aspergillus niger*, *Aspergillus japonica*, *Rhizopus nigricans*, *Rhizopus arrhizus* ve *Saccharomyces cerevisiae* ile C.I. Reaktif Siyah 8, C.I. Reaktif Kahverengi 9, C.I. Reaktif Yeşil 19, C.I. Reaktif Mavi 38, ve C.I. Reaktif Mavi 3 boya iyonlarının biyosorpsiyonunu incelemişlerdir. Elde edilen veriler, Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modelleri ile uyumludur. *Saccharomyces cerevisiae* ve *Rhizopus nigricans* ile maksimum boya tutunumu 112-204 mg/g olarak bulunmuştur (Kumari ve Abraham, 2007).

Vijayaraghavan ve Yun yaptıkları çalışmada, Reaktif Siyah 5 (RS5) boya iyonlarının bir fermantasyon atığı olan *Corynebacterium glutamicum* ile giderimini incelemişlerdir. Sonuç olarak, yapılan çalışmalar *Corynebacterium glutamicum*' un RS5' in biyosorpsiyonu için düşük maliyetli ve yüksek verimli bir biyosorbent olduğunu göstermektedir (Vijayaraghavan ve Yeoung-Sang, 2007).

Arıca ve Bayramoğlu yaptıkları çalışmada, kesikli sistemde Reaktif Kırmızı-120 reaktifboya iyonlarının beyaz çürükçül mantar *Lentinus sajor-caju* üzerine biyosorpsiyonunu ve adsorbent derişimi, pH, sıcaklık ve iyonik bağların biyosorpsiyon

üzerine etkisini incelemişlerdir. Reaktif Kırmızı-120'nin biyosorbent üzerine biyosorpsiyon dengesinin tanımlanmasında Temkin modeli uygundur. Boya giderimi ikinci derece kinetik model ile açıklanabilir (Arıca ve Bayramoğlu, 2007).

Farah ve arkadaşları, *Saccharomyces cerevisiae* ile AstrazoneBlue bazik boyasının uzaklaştırılmasını incelemişlerdir. Elde edilen sonuçlar; Langmuir izoterm modeliyle diğer modellere göre daha iyi uyum göstermiştir. Hesaplanan adsorpsiyon ısısı, biyosorpsiyon prosesinin kimyasal adsorpsiyon ve endotermik olduğunu göstermektedir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 30 °C sıcaklıkta ve pH 7' de 70 mg/g olarak hesaplanmıştır. Aynı koşullarda ticari granül aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi 18.5mg/g'dır. Sonuçlar, *Saccharomyces cerevisiae*' nın Astrazone Mavisinin uzaklaştırılması için iyi bir sorbent malzemesi olduğunu göstermektedir (Farah vd., 2007).

Ömeroğlu yaptığı çalışmada, bir katyonik yüzey aktif madde (dodesiltrimetilamonyum (DTMA) bromür) ile bentonit modifiye edilerek sulu çözeltiden adsorpsiyon yöntemi ile bir sentetik tekstil boyarmaddesi olan Reaktif Mavisi 19 (RM19)'un giderimini araştırmıştır. Kinetik modellerin validasyonu kantitatif olarak normalleştirilmiş standart sapma değerleri Δq (%) kullanılarak gerçekleştirilmiş ve en iyi model olan yalancı ikinci-dereceden modelde sonuçların %1,952' den daha küçük olduğu bulunmuştur. Deneysel verilerin en iyi Langmuir adsorpsiyon izoterm modeli ile uyumlu olduğu görülmüştür. En yüksek adsorpsiyon kapasitesi (q_{max}) $3,30 \times 10^{-4}$ mol/g veya 206,58 mg/g değeri ile elde edilmiştir. Termodinamik verilerinden olan Gibbs serbest enerjisi değerinin negatif olması, DTMA-bentonit üzerine RM19' un adsorpsiyonunun kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir (Ömeroğlu, 2007).

Patel ve Suresh yaptıkları çalışmada *Aspergillus foetidus* ile Reaktif Siyah 5 giderimini incelemişlerdir. Termodinamik çalışmalar biyosorpsiyon sürecinin elverişli, endotermik ve kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. Boyayı da adsorbenti de sodyum hidroksit kullanarak geri kazanmak mümkündür. Geri kazanılan biyokütle, 0,1 M NaOH kullanılarak desorplanan boyayı defalarca adsorplayabilmektedir. NaOH ile ön işlem görmüş biyokütlenin boya karışımı halinde bulunan çözeltilerde boya giderimi etkindir (Patel ve Suresh, 2008).

Vijayaraghavan ve Yun yaptıkları çalışmada, Reaktif Siyah 5 boya iyonlarının kahverengi deniz yosunu *Laminaria sp.* ile uzaklaştırılmasını incelemişlerdir. *Laminaria sp.* biyokütlesinin 0,1 M'lık HCl ile protonlanması biyosorpsiyon kapasitesini arttırmıştır. Hesaplanan çeşitli termodinamik parametreler, sistemin kendiliğinden gerçekleştiğini ve endotermik olduğunu göstermektedir. 0,01 M'lık NaOH ile boya başarıyla desorplanabilmiştir. *Laminaria sp.* ile boya gideriminin sürekliliğinin incelenmesi için yukarı akışlı dolgu kolon kullanılmıştır. Dolgu yüksekliğinin 10 cm, akış hızının 1 mL/dk ve boya derişimin 50 mg/L olduğu çalışmada boya giderimi 41,9 mg/g, yüzde giderim % 72,7 bulunmuştur. Kolon 0,01M'lık NaOH çözeltisi ile %97,7 oranında dejenere edilmiştir. Bu sonuçlar doğrultusunda *Laminaria sp.*'nin reaktif boyaların giderimi için uygun bir biyosorbent olduğu düşünülmektedir (Vijayaraghavan ve Yun, 2008).

Ju ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, düşük maliyetli ve bölgede kolayca bulunabilen kuru aktif çamur ile Rhodamine-B biyosorpsiyonunu incelemişlerdir. Yaptıkları çalışmada, boya derişimi, çamur derişimi, şişme süresi ve ön işlem gibi çeşitli deneysel parametrelerin etkisini incelemiş ve optimum koşulları belirlemişlerdir. Aktif çamur ve boya derişimi arttıkça boya giderim performansının da arttığı görülmüştür. Asitle ön işlem görmüş biyokütle, ön işlem görmemiş veya alkali ile ön işlem görmüş biyokütleyle oranla biraz daha iyi sonuçlar sergilemiştir. Boya adsorpsiyonunda kuru aktif çamur için optimum şişme süresi 12 saat olarak belirlenmiştir. Elde edilen denge verileri Langmuir adsorpsiyon modeli ile kinetik veriler de ikinci derece modele uyumludur (Ju vd., 2008).

Kyzas ve Lazaridis, karboksil ve amid grupları ile aşılınmış çapraz bağlı kitosan türevleri kullanarak sulu çözeltilerden reaktif (Remazol Sarı Gelb 3RS) ve bazik boya (Basic Sarı 37) giderimini incelemişlerdir. Adsorbentin yeniden kullanımı ardışık sorpsiyon ve desorpsiyon çevrimleri ile doğrulanmıştır. Denge verileri Langmuir, Freundlich ve Langmuir–Freundlich izotermine, kinetik veriler ise pseudo-ikinci derece denklemlere uygulanmıştır. Pudra haline getirilmiş kitosanın boncuk yapısındaki kitosana oranla daha yüksek sorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görülmüştür. Amid grupları ile aşılınmış kitosanın pH 2'de ($q=1211$ mg/g) reaktif boyaların biyosorpsiyonunda, karboksil grupları ile aşılınmış kitosanın pH 10' da ($q_e=595$ mg/g) bazik boyaların biyosorpsiyonunda üstün bir sorbent olduğu görülmüştür. Her iki durum için de sistemin 1

g/L biyosorbent derişiminde 4 saatte dengeye geldiği görölmüştür. Biyosorbentlerin karakterizasyonu taramalı elektron mikroskopu, partikül boyutu analizleri ve FTIR spektroskopisiyle yapılmıştır (Kyzas ve Lazaridis, 2008).

Akar ve arkadaşları, kesikli ve sürekli sistemde Reaktif Mavi 49 boya iyonlarının *Agaricus bisporus* mantarı ve *Thuja orientalis* karışımı biyosorbent üzerine biyosorpsiyonunu incelemiştir. Yapılan FTIR ve SEM analizleri sonucu, karboksil, amin, amid ve hidroksil gibi fonksiyonel grupların Reaktif Mavi 49 biyosorpsiyonunda etkili olabileceği düşünölmüştür. Sonuç olarak, çevre dostu ve ekonomik olan bu biyokütlelerin reaktif boyaların gideriminde kullanılabileceği görölmüştür (Akar vd., 2009).

Won ve arkadaşları yaptıkları çalışmada Reaktif Turuncu 16 (RT16)'nın protonlanmış *Corynebacterium glutamicum* biyokütlesi ile bağlanma mekanizmalarını incelemiştir. Sonuç olarak, *C. glutamicum*, RO16' nın gideriminde pH değişimine bağlı olarak potansiyel bir biyosorbenttir. Boya giderimi asidik koşullarda maksimumdur, nötral pH değerlerinde ihmal edilebilir seviyedeysen, bazik pH koşullarında yeniden artış göstermektedir (Won vd., 2009).

Junxiong ve arkadaşları, biyolojik kok arıtma tesisinden elde edilen çamur ile Metilen Mavisi (MM) ve Reaktif Kırmızı 4 (RK4)' ün uzaklaştırılmasını incelemiştir. Anyonik fonksiyonel gruplar fosfonat ve karboksil grupları, katyonik MB iyonları için bağlanma bölgeleri olarak tanımlanmıştır. Amin grupları için ise RK4 için bağlayıcı bölge olarak tanımlanmıştır. Reaktif boyaların adsorpsiyonunda ana mekanizma elektrostatik etkileşimlerdir (Junxiong vd., 2009).

Akar ve arkadaşları, kesikli sistemde; pH, temas süresi, biyosorbent ve boya derişiminin bir fonksiyonu olarak *Aspergillus parasiticus* mantar biyokütlesi ile bir tekstil boyası olan Reaktif Kırmızı 198 (RK198)'i giderim potansiyelini incelemiştir. Sonuçlar *Aspergillus parasiticus*' un sulu çözeltilerden RK198' in uzaklaştırılmasında etkili bir aday olduğunu göstermektedir (Akar vd., 2009).

Kumar ve arkadaşları, kesikli reaktörlerde, aerobik kültür karışımının Remazol Black B giderim potansiyelini incelemişlerdir. Sıcaklığın, pH'ın, aşılamanın, boya derişiminin ve glikoz derişiminin etkisi incelenmiş ve maksimum boya giderimi için optimum koşulların belirlenmesi amaçlanmıştır. Sonuçlar göstermektedir ki; aerobik koşullarda, aktif çamurdan elde edilen zenginleştirilmiş kültür karışımı atıksulardan Remazol Siyah B'nin giderimi için iyi bir potansiyele sahiptir (Kumar vd., 2009).

Ip ve arkadaşları, fosforik asitle aktive edilmiş iki bambu esaslı aktif karbon ve geleneksel adsorbentler karbon F400, kemik kömürü ve turba kömürü olmak üzere beş adsorbent ile Reaktif Siyah 5 biyosorpsiyonunu ve desorpsiyonunu incelemişlerdir. Deneyisel veriler Langmuir, Freundlich ve Redlich-Peterson izotermine uygulanmış, en iyi uyumu Redlich-Peterson izotermine göstermiştir. Sodyum fosfat formunda tuz ilavesinin biyosorpsiyon kapasitesini her iki bambu karbonu içinde 900 mg/g'lara kadar yükselttiği görülmüştür (Ip vd., 2010).

Fiorentin ve arkadaşları, portakal küspesi ile Reaktif Mavi 5G giderimini incelemişlerdir. Sonuçlar portakal küspesinin Reaktif Mavi 5G' nin adsorpsiyonu için kayda değer bir kapasitesinin olduğunu göstermektedir. Dengeye gelme süresinin kısa olması, boyayı kısa sürede uzaklaştırması gibi iyi karakteristikleri göz önüne alındığında portakal küspesi biyosorpsiyon teknolojisi için alternatif bir biyosorbenttir (Fiorentin vd., 2010).

Akar ve Divriklioğlu, modifiye edilmiş iri mantar ile Reaktif Kırmızı 2 boya iyonlarının giderimini incelemişlerdir. Genel olarak, kesikli ve sürekli sistemde elde edilen sonuçlar çevre dostu ve verimli bir biyosorbent olan modifiye edilmiş iri mantar ile reaktif boyaların giderilebileceğini göstermektedir (Akar vd., 2010).

Aksakal ve Uzun yaptıkları çalışmada, bir azo boya olan Reaktif Kırmızı 195 (RK195)'in *Pinus sylvestris linneo* kozalağı ile biyosorpsiyonunu araştırmışlardır. Sonuçlar, kozalak biyokütlesinin reaktif boyaların uzaklaştırılması için düşük maliyetli ve verimli bir biyosorbent olduğunu göstermektedir (Aksakal ve Uzun, 2010).

Kodal yaptığı çalışmada tekstil endüstrisinde oldukça yaygın olarak kullanılan ve atık sularında sıkça karşılaşılan reaktif boyarmaddelerden anyonik yapıdaki Remazol Siyah B (RSB)'nin ve yüzey aktif maddelerden katyonik karakterdeki Cetyl Trimethylammonium Bromide (CTAB)' in şeker fabrikası atığı kuru şeker pancarı küspesine ve kurutulmuş *Rhizopus arrhizus* küf mantarına tekli ve ikili karışımlarının biyosorpsiyonunu 25 °C sabit sıcaklık ve karıştırma hızında kesikli sistemde incelemiştir. RSB-CTAB ikili karışımlarının her iki biyosorbente adsorpsiyonunda da optimum pH değeri RSB için 8' e kaymıştır. Bu durumda ikili karışım deneyleri pH 8' de gerçekleştirilmiştir. RSB-CTAB ikili karışımlarının kuru şeker pancarı küspesine adsorpsiyonunda, kirleticilerden birinin derişimi sabit tutulurken diğer kirleticinin derişimi değiştirilerek, birinci bileşenin ikinci bileşenin adsorpsiyon kapasitesini nasıl etkilediği araştırılmıştır. Ortamdaki CTAB varlığı, RSB adsorpsiyonunu çok fazla arttırırken (sinerjistik etki), RSB varlığı ise CTAB adsorpsiyonunu önemli ölçüde azaltmıştır (antagonistik etki). RSB-CTAB ikili karışımlarının kuru şeker pancarı küspesine adsorpsiyonunda, ikili karışımlara ait denge verilerinin çalışılan derişim aralığında çok bileşenli sinerjistik ve antagonistik sistemler için türetilmiş Langmuir modellerine belli hata sınırları içinde uyduğu görülmüştür. RSB-CTAB ikili karışımlarının *R. arrhizus*' a biyosorpsiyonunda ise, her iki durumda da ortamdaki birinci bileşenin diğerinin adsorpsiyonunu arttırdığı gözlenmiştir (Kodal, 2010).

Barka ve arkadaşları doğal ve ucuz bir biyosorbent olarak *Scolymus hispanicus* L. biyomasını kullanarak sulu çözeltiden Metilen Mavisi (MM) ve Riochrome Siyah T (RST) boyalarının giderimini araştırmışlardır. Biyosorpsiyon çalışmaları biyosorbent partikül büyüklüğü, pH, biyosorbent dozu, temas zamanı, başlangıç boya derişimi ve sıcaklık gibi değişik parametrelerin etkisi altında yerine getirilmiştir. Deney sonuçları biyosorpsiyon yüzdesinin, biyosorbent dozunun artmasıyla ve partikül büyüklüğünün azalmasıyla arttığını göstermiştir. Maksimum biyosorpsiyon, MB için pH 6 ve EBT için pH 3 değerlerinde olmuştur. Biyosorpsiyon kinetik verileri, yalancı ikinci mertebe kinetik modeliyle uygunluk göstermiştir. Toth izoterm modeli deneysel verileri en iyi şekilde ifade etmiştir. Maksimum tek katlı adsorpsiyon kapasitesi, MB 263,92 mg/g ve EBT için 165,77 mg/g olarak tespit edilmiştir (Barka vd., 2011)

2.8. Biyosorpsiyon

Biyosorpsiyon belirli biyomoleküller yada biyokütle tarafından sulu çözeltilerdeki iyon ya da diğer moleküllerin bağlanması olarak tanımlanmaktadır (Volensky, 2007). Ölü bakteriler, maya ve mantarlar boyarmadde içeren atık suların renginin giderilmesinde kullanılabilir. Tekstil boyalarının kimyası geniş bir yelpazede değişiklik gösterdiği için mikroorganizmalarla olan etkileşimler boyanın kimyasına ve mikrobiyal kütlenin spesifik kimyasına dayanmaktadır. Bu nedenle kullanılan mikroorganizmanın cinsine ve boyaya bağlı olarak farklı bağlanma hızları ve kapasiteleri söz konusudur. Boyarmadde içeren atık su çok toksik olduğunda biyosorpsiyon avantajlı olmaktadır (Kocaer ve Alkan, 2002). Biyosorpsiyonda adsorbent olarak kullanılan malzemeye biyosorbent denir. Biyosorpsiyon canlı ya da ölü biyosorbentlerle olabilir (Bağcı, 2012).

2.8.1. Biyosorpsiyonu etkileyen faktörler

Biyosorpsiyon hız ve kapasitesi adsorpsiyonu etkileyen tüm parametrelerden etkilenir.

Biyosorpsiyon hızının ve kapasitesinin bağlı olduğu parametreler şunlardır:

- Biyosorbentin özellikleri; biyosorbentin türü, hazırlanma şekli, miktarı, yüzey alanı, yüzeyinde içerdiği fonksiyonel gruplar
- Kirleticinin fiziksel ve kimyasal özellikleri; çözünürlük, derişim, molekül ya da iyon yapısı, molekül ya da iyon büyüklüğü, içerdiği fonksiyonel gruplar
- Biyosorpsiyon ortamının özellikleri; pH, sıcaklık, ortamda bulunan diğer anyon ve katyon derişimleri, ortamın iyonik gücü (Bağcı, 2012).

2.8.2. Biyosorpsiyonun avantajları

Biyosorpsiyonun en önemli avantajları atık sulardaki kimyasal boya konsantrasyonlarını çok düşük seviyelere indirmedeki etkinliği ve işlemde bol miktarda kolayca üretilebilen, ekonomik biyosorbent materyallerinin kullanılmasıdır. Ayrıca bu

yöntemle çok seyreltik sulardan dahi kirleticiler etkili bir şekilde giderilebilmektedir. Biyosorpsiyon yönteminin yerinde uygulanabilen bir yöntem olması, çok özel tasarımlar ve endüstriyel işlemler gerektirmemesi ve birçok sistemle ekonomik bir şekilde birleştirilebilmesi diğer avantajlarıdır.

Biyosorpsiyonun diğer arıtma yöntemlerine göre önemli avantajları:

- Düşük maliyetli olması,
- Yüksek verimle çalışması,
- Kimyasal ve/veya biyolojik çamurun azaltılması, İlave besin ihtiyacının olmaması,
- Biyosorbentin yeniden kullanılabilmesi,
- Biyosorbentin geri kazanım ihtimalidir (Bağcı, 2012).

2.8.3. Biyosorpsiyon mekanizmaları

Biyosorpsiyon mekanizmaları genellikle metal iyonları ve fonksiyonel gruplar arasından, hücre yüzeyindeki; elektrostatik etkileşimler, iyon değişimi ve metal-iyon şelasyonu ve birleşmesi gibi fiziko-kimyasal etkileşimlere dayanmaktadır. Mikroorganizmaların kompleks yapısı hücre tarafından tutulan boya için pek çok yol sağlar. Biyosorpsiyon mekanizmaları bu yüzden farklılık gösterir. Bu mekanizmalar kriterlere ayrılabilir:

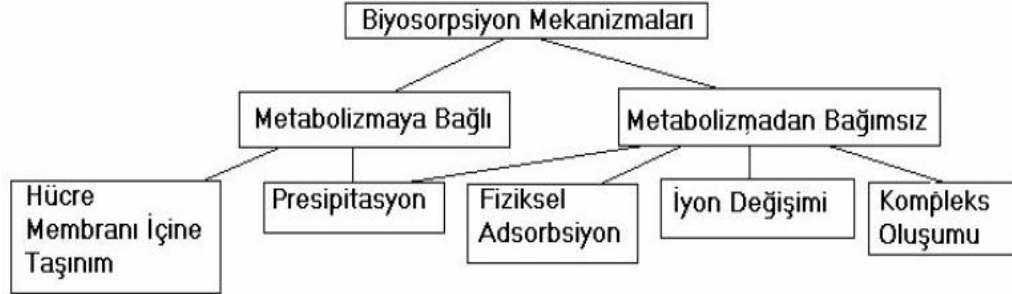
Hücre mekanizmasına göre biyosorpsiyon mekanizması ikiye ayrılır;

1. Metabolizmaya bağlı
2. Metabolizmadan bağımsız

Çözeltiden uzaklaştırılan boyanın bulunduğu yere göre biyosorpsiyon üçe ayrılır;

1. Hücre dışı birikim/çökme
2. Hücre yüzeyinde sorpsiyon/çökme
3. Hücre içi birikim

Biyosorpsiyon mekanizmaları, hücre metabolizmasına bağlı olup olmadıklarına ve boyanın giderileceği yere göre Şekil 2.1. ve Şekil 2.2.'te gösterilmiştir (Nakiboğlu, 2005).



Şekil 2.1. Biyosorpsiyon mekanizmaları (a) Hücre metabolizmasına bağlı olup olmadıklarına göre



Şekil 2.2. Biyosorpsiyon mekanizmaları (b) Boyanın giderileceği yere göre

2.9. Biyosorpsiyonda Kullanılan Biyosorbentler

Adsorpsiyon işlemleri için kullanılan biyolojik kökenli malzemelere biyosorbent adı verilir. Bunlar tarımsal atıklar ve mikroorganizmalar, mikrobiyal kökenli malzemeler (aljinat, kitin-kitosan) olabilir.

Tarımsal Atık Biyosorbentler

Tarımsal atıklar bitkisel ve hayvansal ürün elde edilmesi ve islenmesi sonucunda ortaya çıkan atık ve artıklardır. Üretilen katı atıkların miktarı ve içerik özellikleri topluluk ya da toplumların sosyoekonomik özellikleri, beslenme alışkanlıkları, gelenekler, coğrafya,

meslekler ve iklim gibi değişik şartlardan etkilenmektedir. Tarımsal atıklar, bitkisel, hayvansal ve tarımsal ürünlerin işlenmesi sonucu oluşan atıklar olmak üzere üç ana gruba ayrılır ve adsorpsiyon dahil olmak üzere pek çok alanda kullanılırlar.

Mikrobiyal Biyosorbentler

Son yıllarda çeşitli fermantasyon atığı mikroorganizmalar, aktif çamur sistemlerinden çıkan atık aktif çamur, denizlerden toplanan algler çeşitli ağır metal ve boyarmaddelerin gideriminde ucuz ve yüksek kapasiteli adsorbentler olarak kullanım alanı bulmaktadır. Çeşitli enzimlerin üretiminde kullanılan küf mantarları da pek çok ağır metal ve boyarmadde adsorpsiyonunda oldukça sık olarak tercih edilmektedir (Maurya vd., 2006) (Vilar vd., 2007).

Günümüz ve yakın zamanlarda, endüstriyel ve tarımsal atıklardan gelen ucuz sorbentlerin geliştirilmesi için çeşitli çalışmalar yapılmaktadır. Bunlardan yengeç kabuğu, aktif çamur, pirinç çeltik kabuğu, yumurta kabuğu, bataklık yosunu gibi sorbentler yoğun ilgiyle karşılaşmıştır. Yine yapılan son çalışmalar yengeç kabuğunun; arsenik, krom, bakır, kobalt ve nikel metalleri ile ilgili çok iyi sorbent yeteneğine sahip olduğunu göstermiştir (Crini vd., 2005). Çizelge 2.2’de boyarmadde biyosorpsiyonu çalışmalarında kullanılan biyosorbentlere örnekler verilmiştir.

Çizelge 2.2. Boyarmadde biyosorpsiyonu çalışmalarında kullanılan biyosorbentlere örnekler

Çeşitli Biyosorbentler	Boyarmadde	Referans
Aktif çamur	Basic Kırmızısı 29, Basic Mavisi 54 Basic Kırmızısı 18	Chu ve Chen, 2002
<i>Aspergillus foetidus</i>	Reaktif Siyah 5	Patel ve Suresh, 2008
<i>Cveida sp.</i>	Remazol Mavisi	Aksu ve Dönmez, 2003
<i>Cveida tropicalis</i>	CI Reaktif Mavisi 21, CI Reaktif Kırmızısı 141, CI Reaktif Mavisi 221	Pajot vd., 2007
<i>Citrus sinensis</i>	Reaktif Sarısı 42, Reaktif Kırmızısı 45	Asgher ve Bhatti, 2010
<i>Coriolus versicolor</i>	Basic Yeşil 4, Poly R-478, Asit Mavisi 74, Reaktif Mavisi 19	Levin vd., 2004
<i>Escherichia coli</i>	Reaktif Mavisi 5, Reaktif Kırmızısı 22, Reaktif Violet 2	Hu, 1996
<i>Fomitopsis carnea</i>	Orlamar Kırmızı BG, Orlamar Kırmızı GTL, Orlamar Mavi G	Mittal ve Gupta, 1996
<i>Fomes sclerodermus</i>	Malachite Yeşili	Papinutti vd., 2006
<i>Ganoderma sp.</i>	Asit Kırmızısı 27	Revankar ve Lele, 2007
<i>Rhizopus oryzae</i>	Reaktif Siyah 5, Sulfur Siyahı 1	Polman, 1996
<i>Lentinula edodes</i>	Poly R-478	Hatvani ve Mecs, 2003
<i>Myrothecium verrucaria</i>	Turuncu II	Brahimi-Horn vd.,1992
<i>Pleurotus ostreatus</i>	Disperse Turuncu 3, Disperse Sarı 3	Zhao ve Hardin, 2007
<i>Rhizopus arrhizus</i>	Gemazol Turkuaz mavi-G, Direct Mavi 1, Direct Kırmızı 128	Aksu ve Çağatay, 2006; Bayramoğlu ve Arica, 2007

Çizelge 2.2 (Devam) Boyarmadde biyosorpsiyonu çalışmalarında kullanılan biyosorbentlere örnekler

Çeşitli Biyosorbentler	Boyarmadde	Referans
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	Remazol Mavi, Asit Kırmızısı 97, Reaktif Mavisi 19, Reaktif Yeşili, Reaktif Mavisi 38, Reaktif Mavisi 3	Aksu ve Dönmez 2003; Jadhav, 2007; Kumari ve Abraham, 2007
<i>Trametes versicolor</i>	Gri Lanaset G	Romero vd., 2006
<i>Trichophyton rubrum</i>	Remazol Tiefschwarz, Remazol Mavi RR, Supranol Turkuaz GGL	Yeşildalı vd., 2006

2.9.1. Fungal biyosorbentler ve avantajları

Funguslar çok hücreli ökaryot, klorofilsiz organizmalardır ve kendi besinlerini sentezleyemezler. Boyutları ve biçimleri tek hücreli mayalardan çok hücreli mantarlara kadar değişir. Eşeyli ve eşeysiz üreyebilirler. Eşeysiz üreme daha yaygındır. Eşeysiz üreme sporlarla ya da tomurcuklanma şeklinde olur. Mantarlar genellikle tatlı sularda ve toprakta, nadiren denizlerde yaşarlar. Karanlık ve nemli yerlerde iyi gelişirler. Organik maddelerce zengin olan her yerde bulunurlar. Funguslar aleminde en önemli mikroorganizmalar mayalar ve küflerdir (Çoban, 2011).

Adsorpsiyon bir yüzey reaksiyonu olduğu için biyosorpsiyonda kullanılacak biyosorbentin yüzey alanının özellikleri ve polaritesi önemli bir faktördür. Biyosorpsiyon kapasitesinde biyosorbentin iyonik yükü önemli rol oynamaktadır. Fungal biyosorbentlerin yüzeylerinde boyarmadde ve metal gibi kirleticilerin bağlanabileceği çok çeşitli fonksiyonel grup olduğu için biyosorbentler içinde önemli bir grup oluştururlar (Gadd, 1990; Paknikar vd., 1993). Biyosorpsiyonda biyosorbent olarak kullanılan fungusların bu çeşitli fonksiyonel grupları dışında daha pek çok avantajları vardır. Bazı biyosorbentlerle karşılaştırıldıklarında örneğin bitki ya da alg biyosorbentlerine göre daha hızlı büyüyebilme yetenekleri vardır. Kültürleri çok kolay olmaktadır. Dahası, kolayca

büyüdükleri için fermentasyon teknolojisinde de kullanılırlar. Üretimlerinin kolay olması dışında büyüdüğü besiyerleri de pahalı değildir ve biyokütle üretimi fazla miktardadır. Bu şekilde fermentasyon teknolojisinde kullanılmaları da ekonomik avantaj sağlamaktadır. Bir diğer en önemli özellikleri de patojenite göstermemeleridir. Böylelikle güvenle kullanılmaktadırlar (Girgin, 2011).

2.9.2. Funguslarla yapılan biyosorpsiyon çalışmaları

Blânquez ve arkadaşları, pek çok metal kompleks boyalarının karışımından oluşan Grey Lanaset G boyasının renginin giderimi araştırmışlardır. Deneyler, *T. versicolor*'ın lakkaz enzimini üretmesine izin veren koşullarda devamlı pelet eklemesi yapılan bir biyoreaktörde gerçekleştirilmiştir. Maksimum düzeyde % 90 renk giderimi gözlenmesine rağmen, renk giderimi ile ekstraselüler enzimler arasında direkt bir bağlantı kurulamamıştır. Dahası, ekstraselüler enzimlerin in vitro koşullarda boyayı parçalama yeteneği olmadığı açığa çıkarılmıştır. Böylece, boyanın adsorpsiyonu ve hücre içine transferi, boyanın metal kompleks bağlarının parçalanması sonucu hücre içerisinde metal bileşenlerin açığa çıkması ile takip edilmiştir. Biyomassın ve muamele solüsyonun metal (Cr ve Co) içeriği, boyanın intraselüller enzimler tarafından parçalandığını göstermektedir (Blanquez vd., 2004).

Diğer bir çalışmada *T.versicolor*'ın Amaranth, Tropaeolin, Reaktif Mavisi 15, Kongo Kırmızısı, Reaktif Siyah 5, Cibacron Brilliant Kırmızı 36-P, Cibacron Brilliant Sarı 3B-A ve Remazol Brilliant Mavi R boyaları üzerindeki renk giderimi etkisi araştırılmıştır. Bu çalışma 2 g/L glukoz ve 30-55 mg/L boya içeren sentetik besiyerinde gerçekleştirilmiştir. Spektrofotometrik analizler sonucunda Amaranth, Tropaeolin O, Kongo Kırmızısı, Reaktif Mavi 15 ve Reaktif Siyah 5'in sırasıyla 3,5; 24,8; 22; 20 ve 48 saat sonra tamamen renklerinin giderildiği saptanmıştır. Fakat Cibacron Brilliant Kırmızısı 36-P, Cibacron Brilliant Sarısı 3B-A ve Remazol Brilliant Mavi R boyalarının renklerinin kısmen giderildiği belirtilmiştir (Ramsay ve Nguyen, 2002).

Nilsson ve arkadaşları, beyaz çürükçül mantarla desteklenmiş döner disk sistemi kullanarak tekstil boyalarının renginin giderimini çalışmışlardır. Çalışmanın ilk kısmı

Reaktif Mavisi 4 (anthraquinone boya) ve Reaktif Kırmızısı 2 (azo boya) ile hazırlanmış sentetik atıksu ile yürütülürken, son kısmı ise Tanzanya'daki bir tekstil endüstrisinden alınan gerçek tekstil atıksuyu ile gerçekleştirilmiştir. *T. versicolor*'un karbon kaynağı olarak glukoz kullanıldığında Reaktif Mavisi 4 ve Reaktif Kırmızısı 2 boyaalarının renklerini giderdiği gözlenmiştir. Ayrıca mantarın kayın ağacı odunlarından oluşan diskler üzerinde geliştirildiğinde Reaktif Mavisi 4'ün rengini %70 oranında giderdiği saptanmıştır. Glukoz eklenmeden de gerçekleştirilen bu çalışmada; 200 mg/L boya konsantrasyonunda ve 3 günlük hidrolik bekleme süresi sonunda boya giderimi gözlenmiştir. Gerçek tekstil atıksuyunun boya giderimi organik (bitki kaynaklı) süngerler üzerinde geliştirilen *Pleurotus flabellatus* mantarı kullanılarak test edilmiştir. 25 saatlik hidrolik bekleme süresi sonunda sistemin çıkış suyu 584 nm dalga boyunda spektrofotometrede ölçülmüştür. Sistemin giriş suyundaki boya oranı 0,3 iken çıkış suyundaki bu oranın 0,1 olması boyanın renginin giderildiğini göstermiştir (Nilsson vd., 2006).

Swamy tarafından Amaranth, Remazol Siyah B, Remazol Turuncu, Remazol Brilliant Mavisi, Reaktif Mavisi ve Trapaedin O boyaalarının agar plaklarında renk giderimi test edilmiştir. *Bjerkveera* sp. BOS55, *Phanerochaete chrysosporium* ve *T. versicolor* beyaz çürükçül mantarların kullanıldığı bu çalışmada 9 günlük periyotta rengin büyük bir kısmı giderilmiştir. Bu üç beyaz çürükçül mantarın statik ve sulu kültürlerde besiyerinin yüzeyi boyunca somut bir şekilde gelişen misel yapısının boyaaların rengini gidermediği gözlenmiştir. Çalkalamı kültürde *Bjerkveera* sp. BOS55 peletleri yalnızca Amaranth, Remazol Siyah B ve Remazol Turuncu boyaalarının rengini giderirken *P.chrysosporium* ve *T.versicolor* peletleri pek çok boyanın rengini gidermiştir. *Bjerkveera* sp. BOS55 ve *Phanerochaete chrysosporium*'un batch kültürlerine tekrarlı boya eklemeleri yapılmış ve renk giderim veriminin düştüğü gözlenmiştir. Buna karşın *T. versicolor*'ın farklı boyaaların ve boya karışımlarının tekrarlı eklendiği batch kültürlerinde peletlerin boyayı gözle görülebilir bir biyosorpsiyonu olmaksızın rengi çok hızlı bir şekilde giderdiği saptanmıştır. Solüsyonun seçimi hem boya eklenmesi hem de renk giderimi sırasında pH'nın sabit tutulması için önemli bir etkiye sahiptir. pH stabilitesini sağlamak amacıyla 2,2'-dimetil süksinik asit kullanılmıştır (Swamy,1998).

Ramsay ve arkadaşları, su yosunu bazlı bir ortamda geliştirilen *T. versicolor*'ın tekrarlı batch kültürlerde tekstil boyaalarının renk giderimini çalışmışlardır. Bu çalışmada

boya içeren 3 farklı modifiye Kirk's besiyeri kullanılmıştır (1. 0,22 g/L amonyum tartarate, 2. aynı solüsyon thiamin, iz elementler ve glukoz, 3. yalnızca 1,5-10 g/L glukoz içeren Kirk's besiyeri). Yalnızca glukoz (0,5 g/L) içeren besiyerinde Amaranth, Reaktif Siyah 5, Reaktif Mavisi 19 ve Direct Siyah 22'nin renklerinin %75'i giderilmiştir. Aynı zamanda bu boyaların karışımlarının da renginin tamamen giderildiği belirlenmiştir. Sıvı besiyerinde homojenize edilerek geliştirilmiş misel parçaları 1 g/L CaCl₂ içeren stok solüsyonunda 6 °C'de 48 gün saklanmıştır. Stok solüsyonda saklanan bu misellerle boya gideriminin çok daha hızlı olduğu gözlenmiştir (Ramsay vd., 2005).

Shin ve arkadaşları, hint keneviri üzerine sabitleştirdikleri *T. versicolor* ATCC 20869 suşunun renk giderim aktivitesini araştırmışlardır. 4 haftalık inkübasyon süresi sonunda, sabitleştirilmiş mantarın Amaranth boyasının (50 mg/L) rengini glukoz eklemesi yapılmaksızın 5 mg/L/h oranında giderdiği belirlenmiştir. 1000 mg/L glukoz eklemesi yapıldığında boyanın çok daha hızlı (8 mg/L/h) parçalandığı gözlenmiştir. Bu çalışma sonucunda renk giderimi siklusunun sayısı arttıkça giderim veriminin azaldığı anlaşılmıştır (Shin vd., 2002).

Wong ve Yu yaptıkları çalışmada, *T.versicolor*'da boya dekolorizasyonunun boyanın yapısına bağlı olduğunu bildirmişlerdir. Antrokinon tipi boyalar enzim (lakkaz) için uygun bir substrat iken azo ve indigo boyalar lakkaz için uygun bir substrat olmadığını belirtmişlerdir (Wong ve Yu, 1999).

Yeşilada ve Özcan, *T.versicolor*'un kültür filtratını kullanarak Orange II'nin renginin gideriminde yüksek değerlere ulaşılabileceğini rapor etmiştir (Yeşilada ve Özcan, 1998) .

Yeşilada, yaptığı bir çalışmada da Kristal Viyole'nin *T.versicolor* ile yüksek dekolorizasyon yeteneğine sahip olduğunu belirtmiştir (Yeşilada vd, 1996).

Amaral ve arkadaşları, tarafından yapılan çalışmalarda *T. versicolor*'ın 3 adet sentetik tekstil boyarmaddesinin (Reaktif Turuncu 4, Reaktif Kırmızısı 23 ve Reaktif Siyah 5) eşit miktarda karışımıyla oluşturulan sentetik atıksu ve gerçek tekstil atıksuyundaki renk giderimi araştırılmıştır. Glukoz varlığında ve yokluğunda sürdürülen bu çalışmalarda farklı

boyarmadde konsantrasyonları (0, 50, 100 ve 300 mg/L) test edilmiştir. 10 günlük süre sonunda glukozun varlığında ve pH 4,5 iken 50-100 mg/L boyarmadde konsantrasyonlarında rengin % 97'si; 300 mg/L boyarmadde konsantrasyonunda % 87'si giderilmiştir. 42 kez sulandırılmış gerçek tekstil atıksuyunda ise 50 mg/L boyarmadde konsantrasyonunda renk giderimi % 92 olarak saptanmıştır (Amaral vd., 2004).

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

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

2.9.3. *Talaromyces aculeatus*

Talaromyces aculeatus'nin Mikolojist Benjamin tarafından 1955 yılında mantar cinsinin *Trichocomaceae* familyasından olduğu tanımlanmıştır. *Penicillium*'a filogenetik olarak *Trichocomaceae* ve 250 den fazla alt türüne ait genus olduğu güncel olarak kabul edilmiştir (Houbraken ve Samson, 2011). Filogenetik bilgiler, *Talaromyces aculeatus* 'nin diğer *Penicillium* alt cinslerinden ayrı bir monofilogenetik soy oluşturduğunu ortaya koymuştur. Cins, genellikle yumuşak askoporlar ile karakterize edilir (Yılmaz vd., 2014).

Talaromyces türleri ile yapılmış çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Tıbben ve gıda sanayinde ölümcül enfeksiyonlara neden olan patojen türler tanımlanmıştır. Bazı türler ürettikleri pigmentler ve enzimlerden dolayı biyoteknolojik açıdan önem kazanmaktadır (Yılmaz vd., 2014).

Talaromyces türleri ile uranyum, bakır ve bifenil ağır metallerinin biyosorpsiyonunun çalışıldığı bilinmektedir.



2.9.4. Modifiye biyosorbentler ve uygulamaları

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

2.9.4.1. Kimyasal olarak modifiye edilen biyosorbentler

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

Buna karşın bir biyokütlenin üzerindeki bağlanma bölgelerinin modifikasyonu ve artırılması çoklu katlanmalarla biyosorpsiyon kapasitelerinin artırılması şeklinde olabilir. Karboksil, amin, fosfonat, sulfonat ve hidroksil gruplarının metal veya boya bağlanmasından sorumlu yapılar olduğu bilinmektedir. Bu grupların yoğunluğu düşük olduğu için biyosorbentlerin çoğu yavaş sorpsiyon kapasitesine sahiptir. Biyokütlerdeki bu fonksiyonel grupların geliştirilmesi için çeşitli yöntemler mevcuttur. Daha az önemli fonksiyonel gruplar çeşitli kimyasal uygulama metotları ile aktif bağlama gruplarına dönüştürülebilir (Vijayaraghavan vd., 2008).

2.9.4.2. Genetik olarak modifiye edilmiş biyosorbentler

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

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

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

2.9.4.3. İmmobilize biyosorbentler ve uygulamaları

Mikrobiyal biyosorbentler; düşük yoğunluk, zayıf mekanik kuvvet ve sertliğe sahip temelde küçük partüküllerdir. Mikroorganizmalar yüksek biyosorpsiyon kapasitesi, hızlı ve sabit durum elde etme, düşük maliyet ve iyi bir kütle transferi gibi avantajlara sahip olmasına rağmen bazı engellemelerle karşı karşıyadır. En önemlileri katı-sıvı ayırma problemleri, olası biyokütle şişmesi, rejenerasyon yapılamaması ya da tekrar kullanılamaması ve kolonda yüksek basınç düşmesinin meydana gelmesidir (Bireller vd., 2011).

Geliştirilen teknikler, ön işlem uygulamaları, immobilizasyon yöntemleri, boyarmadde giderimi uygulamaları için biyosorbentleri uygun hale getirir. Örneğin, bunların arasından tuzaklama ve çapraz bağlama gibi immobilizasyon teknikleri biyosorpsiyon için uygulanabilir olanlardır. (Bireller vd., 2011).

2.9.4.4. Manyetik Biyosorbentler

Hücre içi biyojenik manyetik nanopartikül sentezleme yeteneğine sahip olan ve bu sayede manyetik olarak ayrılabilen magnetotaktik bakteriler hariç diğer mikroorganizmalar böyle bir ayrıma sahip değildir. Prokaryotik ve ökaryotik mikrobiyal hücrelerin çoğu diamanyetik olup manyetik özelliğe sahip değildir. Manyetik ayırma teknikleri uygulanmak istendiğinde hücreler öncelikle manyetik partiküllerle kompleksler oluşturarak manyetik olarak modifiye edilmelidir. Genellikle mikrobiyal hücreler manyetik sıvı uygulaması (Safarikova vd., 2005), maghemit partikülleri bağlayarak (Wong ve Fung, 1997) immunomanyetik nano- ve mikropartiküller ile spesifik etkileşimlerle (Safarik ve Safarikova, 1999) hücre yüzeyinde paramanyetik bileşiklerin biyolojik olarak gerçekleştirilen presipitasyonu ile (Bahaj vd., 1991), manyetik partiküllerin varlığında bifonksiyonel bir reaktif ile izole edilmiş hücre duvarı ya da hücrelerin çapraz bağlanmasıyla (Ivanova vd., 1996; Patzak vd., 1997) ya da biyouyumlu polimerlere manyetik partiküllerle birlikte tuzaklanarak (Brady vd., 1996) elde edilebilmektedir.

2.10. Deney Sisteminin Matematiksel Tanımlaması

Bu tez kapsamındaki çalışmalar kesikli sistemde gerçekleştirilmiştir. Giriş ve çıkışı olmayan, sabit sıcaklık ve karıştırma hızında çalışan kapalı kesikli bir sistemde adsorpsiyon / biyosorpsiyon dengesi ve kinetiği incelenmiştir. Bu sistemde elde edilen veriler aşağıda ifade edilen eşitliklerle değerlendirilerek verim, kapasite vb. değerler elde edilmiştir.

Biyosorbent kapasitesini değerlendirmek için en uygun yöntem, adsorpsiyon izotermi geliştirmektir. Adsorpsiyon izotermi, adsorbent ile adsorplanan madde arasındaki ilişkiyi gösteren ampirik ifadelerdir. Genel olarak, adsorbe olan madde miktarı, adsorbent derişiminin kompleks bir fonksiyonudur. Adsorpsiyon izotermi, bilinen miktardaki adsorbent ile farklı derişimlerde adsorplanan maddeyi içeren çözeltileri dengeye ulaştırarak elde edilir. Adsorpsiyon izotermi; yüzey özelliklerini, sorbentin benzerliklerini ve değişik iyonlar için biyokütle biyosorptif kapasitesini karşılaştıran belirli sabitlerle karakterize edilirler (Yılmaz vd., 2006).

2.10.1. Biyosorpsiyon İzotermi

2.10.1. 1. Langmuir izotermi

Langmuir izoterm modeli homojen bir adsorpsiyon üzerinde elde edilen tek tabakalı adsorpsiyonu tarif eder. Langmuir modeli için bir takım varsayımlarda bulunulmuştur.

Adsorpsiyon enerjisinin sabit olduğunu ve biyokütle üzerinde tutulan maddenin moleküllerinin yer değiştirmedini kabul eder. Biyokütleyi tek tabaka olarak düşünüp, bunun doyumluğa ermesiyle maksimum biyosorpsiyonun olacağını kabul eder.

Adsorbentin yüzeyinde alıcı noktaların var olduğunu ve bu noktaların enerji açısından benzer olduğunu böylelikle adsorpsiyon enerjisinin sabit olduğunu ve biyokütleyi üzerinde tutan maddenin moleküllerinin yer değiştirmedini kabul eder.

Adsorbe edilen moleküller arasında sonradan ortaya çıkan herhangi bir etkileşim olmadığını varsayar ve biyokütleyi tek tabaka olarak düşünüp bunun doyumluğa ermesi ile maksimum biyosorpsiyonun olacağını kabul eder.

Langmuir modeli Eşitlik 2.1 ile ifade edilir.

$$q_e = \frac{q_0 b C_e}{1 + b C_e} \quad (2.1)$$

Denklem 2.1 deneysel veri analizinde kullanmak için doğrusal ifadeye dönüştürülerek Denklem 2.2 elde edilir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b q_0} + \frac{C_e}{q_0} \quad (2.2)$$

Burada, q_e dengede adsorbanın birim kütlesi başına adsorplanan madde miktarı (mg/g), C_e adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin denge derişimi (mg/L), b adsorpsiyon enerjisini gösteren Langmuir sabiti (L/mg), q_0 maksimum adsorplanan madde miktarıdır (mg/g). Deneysel verilerden elde edilen C_e 'ye karşı C_e/q_e değerlerinin grafiğe

geçirilmesinden elde edilen doğrunun eğiminden q_0 ve kesim noktasından b sabiti hesaplanır.

İzotermin etkisi, adsorpsiyon sisteminin istemli veya istemsiz olması açısından değerlendirilirse Langmuir izotermi için ayırma faktörü veya denge parametresi olarak tanımlanan R_L değeri Denklem 2.3,

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (2.3)$$

ile hesaplanabilir. C_0 maksimum başlangıç çözelti derişimidir (mg/L). Hesaplanan R_L değeri 0 ve 1 arasında ise adsorpsiyon kendiliğinden gerçekleşmektedir (Hall vd.,1966; Weber ve Chakravorti,1974).

2.10.1.2 Freundlich izotermi

Adsorpsiyon izoterm eşitliklerinden bir diğeri de Freundlich adsorpsiyon eşitliği olup, yıllardır yaygın olarak kullanılmaktadır. Freundlich eşitliği bir çok adsorpsiyon verisini tanımlayan ampirik bir eşitliktir. Adsorplanan madde miktarı ile denge derişimi ilişkisini göstermek üzere Freundlich H. tarafından 1907’de önerilen Freundlich izotermi genellikle sıvı çözeltilerden adsorpsiyon için kullanılmakla birlikte, gazların adsorpsiyonu için de kullanılmaktadır (Benefield vd., 1982).

Bu model, Langmuir modelindeki enerji ile ilgili terim olan K_f in, yüzey örtüsü q ’nun bir fonksiyonu olarak değiştiği heterojen yüzey enerjileri için özel bir durumu ifade etmektedir (Sağ vd., 1993). Freundlich izotermi, adsorpsiyon ısısının yüzey örtüsü ile logaritmik olarak azaldığını kabul etmekte ve Eşitlik 2.4 ile ifade edilmektedir.

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (2.4)$$

Freundlich izoterm denkleminde eşitliğin her iki yanının da logaritmasını alarak doğrusal hale getirirsek (Denklem 2.5):

$$\ln q_e = \ln K_f + 1/n \ln C_e \quad (2.5)$$

şeklindeki ifade elde edilir. Burada;

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan madde derişimi (mg/L),

q_e : Birim adsorbent üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g),

K_f : Adsorpsiyon kapasitesi,

n : Adsorpsiyon şiddetinin ölçüsünü ifade etmektedir (Benefield vd., 1982).

$$\Delta G^0 = -RT \ln b \quad (2.6)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (2.7)$$

Yukarıdaki iki denklem birleştirilirse

$$\ln b = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (2.8)$$

Denklem 2.8 elde edilir. Burada T mutlak sıcaklık (K) ve R ideal gaz sabitidir (8,314 J/mol.K). $1/T'$ ye karşı $\ln b$ grafiğinin eğiminden ΔH^0 ve kesim noktasından ise ΔS^0 değerleri hesaplanır.

ΔH^0 değerinin pozitif olması, adsorpsiyon işleminin endotermik olarak gerçekleştiğini göstermektedir. ΔG^0 değerinin negatif olması ise adsorpsiyonun kendiliğinden meydana gelen bir tepkime ile gerçekleştiğini göstermektedir. ΔS^0 nin pozitif değer alması adsorpsiyonla birlikte çözelti-katı ara yüzeyinde düzensizliğin arttığını göstermektedir.

3.MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Mikroorganizmaların Kültürasyonu ve Biyosorbentin Hazırlanması

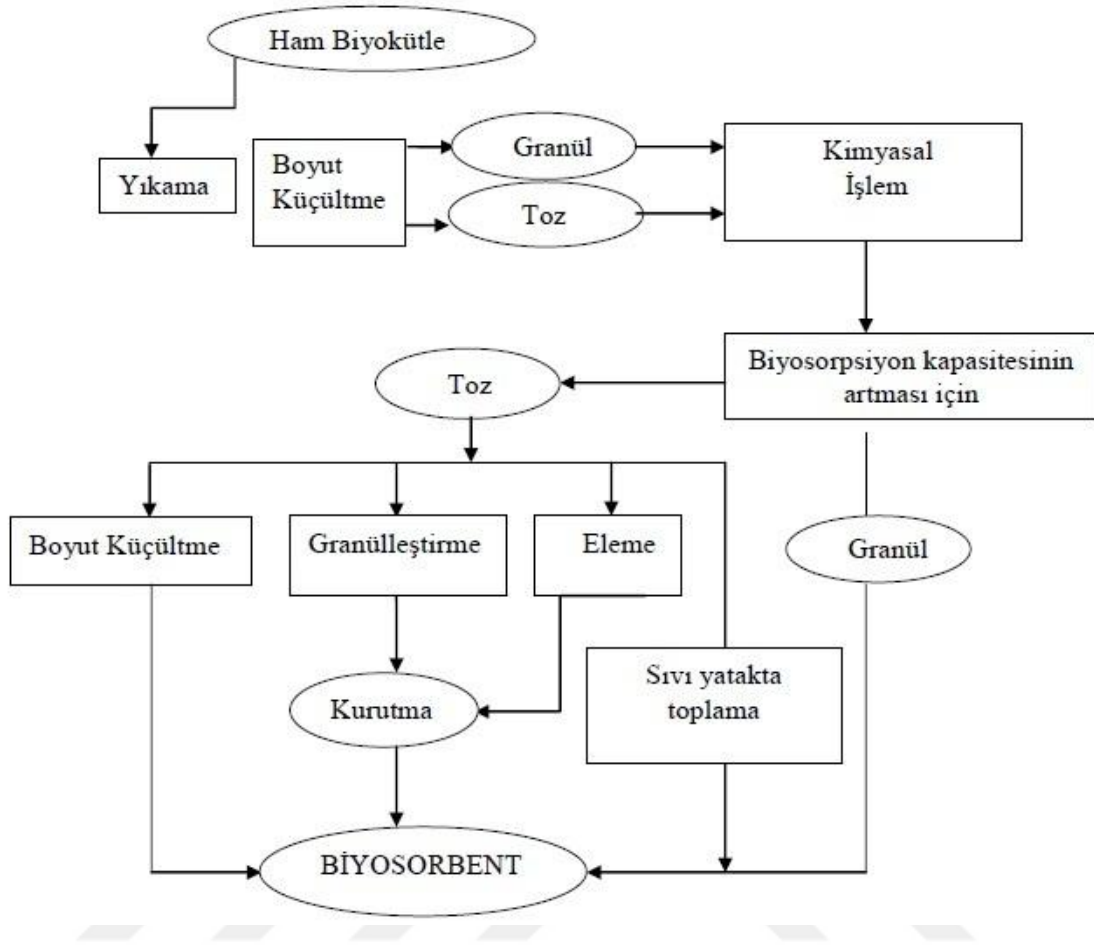
3.1.1. Çalışmada kullanılan mikroorganizmalar

Çalışmada, asidik maden drenajından izole edilen bir fungus olan *Talaromyces aculeatus* (AMDC-14) kullanılmıştır. Bu suş, başka bir çalışmada Çanakkale'nin Çan ilçesinden kömür maden drenaj gölünden izole edilmiştir (yayımlanmamış çalışma). Çan havzasında açık ve kapalı kömür ocakları, endüstriyel hammadde ocakları faaliyetlerini sürdürmektedir. Bu drenaj için pH ve çözünmüş oksijen miktarı, sırasıyla, 2,81 ve 4,94 ve g/L'dir.

Mikroorganizmanın stok kültürünün sürekliliğini sağlamak için malt ekstrakt agar (Merck) katı besiyeri ortamı kullanılmış ve kültürler kullanılmak üzere + 4 °C'de muhafaza edilmektedir.

3.1.2. Mikroorganizmaların üretimi

Biyosorpsiyonda kullanılan biyokütlelerin seçimi yapılırken, en önemli faktör olan biyokütlenin kökenine dikkat edilmesi gerekir. Bu biyokütleler, endüstriyel atıklardan, doğadan elde edilebilen ve hızlı üreyen mikroorganizmalardan seçilmelidir. Alg, fungus veya bakteri gibi doğada geniş bir şekilde bulunan biyokütleler filtre edilir, daha sonra biyokütle kurutularak elenir ve biyosorbentler elde edilir. Biyokütlelerin biyosorbentlere dönüştürülmesi Şekil 3.1'de gösterilmektedir (Volesky ve Vieira, 2000).



Şekil 3.1. Biyokütlelerin biyosorbentlere dönüştürülmesi

Çalışmada kullanılan fungusun aktivasyonu için malt ekstrakt agar kullanılmıştır. Deneylerde kullanılacak fungal biyokütlenin üretimi için malt ekstrakt broth kullanılmıştır.

3.2. Stok Boyarmadde Çözeltilerinin Hazırlanması

Optimizasyon ve bunu takip eden çalışmalarda tekstil endüstrisinde kullanıldığı bilinen ve Eskişehir Sarar Giyim Tekstil San. ve Tic. A.Ş. Fabrikası'ndan temin edilen Reaktif Mavi 72 (RM72), Reaktif Mavi 13 (RM13) ($C_{29}H_{14}ClN_7O_{14}S_4.Cu.4Na$), Reaktif Turuncu 13 (RT13), Reaktif Turuncu 13 (RT13) ($C_{24}H_{15}ClN_7Na_3O_{10}S_3$), Reaktif Siyah 8 (RS8), Reaktif Turuncu 12 (RT12) ($C_{20}H_{13}ClN_9Na_3O_{10}S_3$), Reaktif Siyah 8 (RS8) ($C_{19}H_{11}ClN_8Na_2O_{10}S_2$) ve Reaktif Sarı 85 (RS85) ($C_{27}H_{22}Cl_2N_{14}Na_2O_9S_2$) olmak üzere altı farklı boyarmadde kullanılmıştır. Boyarmaddelerin her birinden 1'er gr tartılarak 1000 mL saf suda çözölmüş ve stok çözeltileri hazırlanmıştır. Stok çözeltilerin derişimi 1 g/L olarak kabul edilmiştir. Farklı konsantrasyondaki boyarmaddeleri stok çözeltilinin seyreltilmesi ile

hazırlanıp kullanılmıştır. Her bir boyarmadde için spektrum taraması 190-900 nm dalga boyu aralığında Schimadzu 2550 UV-visible spektrofotometre ile yapılmıştır. Her bir boyarmadde için en yüksek absorbans değerinin gözlendiği dalga boyları belirlenmiştir (Çizelge 3.1). Çalışmanın ilerleyen aşamalarında her bir boyarmadde için belirlenen dalga boylarında çalışılmıştır.

Çizelge 3.1. Her bir boyarmadde için elde edilen en yüksek absorbans değerleri

Boyarmadde	Dalga boyu (nm)
RS8	547
RM72	628
RM13	568,5
RT12	418
RT13	487,5
RS85	422

3.3. Boyarmaddenin Belirlenmesi

Eskişehir Sarar giyim tekstil san. ve .Tic. A.Ş.. Tekstil Fabrikası'ndan temin edilen RS8, RM72, RM13, RT12, RT13 ve RS85 boyarmaddeleri için 3.1'de anlatıldığı biçimde hazırlanan biyokütlenin biyosorpsiyon yeteneğini belirlemek üzere bir tarama çalışması yapılmıştır. Tarama çalışması için her bir boyarmadde için ayrı ayrı ve en az 3 tekrarlı olacak şekilde 25 mL çalışma hacminde, 50 ppm başlangıç boyarmadde konsantrasyonuna sahip boyarmaddelerin pH değerleri 0,1 N HCl kullanılarak 2 olacak şekilde ayarlanmıştır. 2 g/L kuru biyokütle ilave edilerek, 30 dakika süre ile 25 °C sıcaklıkta 150 devir/dakika çalkalama hızında çalkalamalı etüvde karıştırılmıştır.

Eş zamanlı olarak kuru biyokütle ilave edilmemiş boyarmadde çözeltileri de kontrol grubu olarak aynı koşullarda karıştırılmıştır. Süre sonunda absorbans değerleri spektrofotometrede her bir boyarmadde için belirlenen dalga boylarında okunarak renk giderim düzeyleri belirlenmiştir.

Çizelge 3.2. Boyarmaddelerin biyosorpsiyon verimleri

Boyarmadde	Biyosorpsiyon verimi (%)
RS8	10
RM72	26
RM13	25
RT12	13
RT13	22
RS85	15

3.4. Boyarmaddelerin Renk Giderimi İçin Uygun Koşulların Belirlenmesi

Tarama çalışması sonucunda *Talaromyces aculeatus* (AMDC-14) biyokütlesi ile denenilen diğer boyarmaddelere kıyasla daha fazla renk giderimi görülen RM13, RM72, RS85 ve RT13 boyarmaddeleri seçilmiştir. Bu nedenle çalışmaya bu dört boyarmadde ile devam edilmiştir.

3.4.1. Başlangıç pH değerinin renk giderimine etkisi

Tarama çalışmasında seçilen dört boyarmadde için, asidik maden drenejından elde edilen *Talaromyces aculeatus* (AMDC-14) biyokütlesi ile yapılan boyarmadde renk giderimi çalışmasında uygun pH değerlerinin belirlenmesi için pH 1-7 değerleri aralığında çalışılmıştır. Ortam pH'sını ayarlamak için 1N HCl ve 1N NaOH kullanılmıştır.

Başlangıç pH değerinin etkisini belirleyebilmek için hazırlanan farklı pH değerlerindeki 25 ml çalışma hacminde hazırlanan boyarmaddelere 2 g/L kuru biyokütle çalkalamalı etüvde 150 devir/dakikada 30 °C'de 30 dakika süre ile çalkalanmıştır. Çalkalama süresi sonunda kuru biyokütleler santrifüj yardımıyla ayrılmıştır. Ayırma işleminden sonra RM13, RM72, RS85 ve RT13 boyarmaddeleri sırasıyla 568,5 nm,

628nm, 422nm ve 487,5 nm dalga boylarındaki absorbans değerleri okunmuştur. Çalışma sonunda ortam pH değeri okunarak pH değişip değişmediği ölçülmüştür.

3.4.2. Biyokütle miktarının renk giderimine etkisi

Talaromyces aculeatus (AMDC-14) biyokütlesi ile yapılan boyarmadde renk giderimi çalışmasında ilave edilen biyokütle miktarının renk giderimine etkisinin incelenmesi için daha önce belirlenen koşullarda, 0,005-0,01-0,02-0,04-0,06-0,08-0,1 mg/50 mL biyokütle ilaveleri yapılmıştır. Daha önce belirlenen parametreler sabit tutularak 50 mL hacimde 60 dakika süre ile 30 °C’de çalkalamalı etüvde çalkalanmıştır. Aynı koşullarda biyokütle ilavesi yapılmayan boyarmadde çözeltileri de kontrol grubu olarak çalışılmıştır. İnkübasyon süresi sonunda biyoküteller santrifüj yardımıyla ayrılmış ve boyarmadde sıvılarının absorbans değerleri okunmuştur.

3.4.3. Çalkalama hızının renk giderimine etkisi

Talaromyces aculeatus (AMDC-14) biyokütlesi ile yapılan boyarmadde renk giderimi için en uygun koşulların belirlenmesi amacıyla daha önce belirlenen pH, başlangıç boyarmadde konsantrasyonları ve süre sabit tutularak çalkalama hızının renk giderimine etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla, her 4 boyarmadde için pH 2 değerine ayarlanmış, RM13, RM72, RS85 ve RT13 için 50 ppm başlangıç boyarmadde konsantrasyonları sabit tutularak 50 ml hacimde 60 dakika süre ile 30 °C’de 0, 50, 100, 150, 200 devir/dk çalkalama hızlarında çalkalamalı etüvde inkübasyona bırakılmıştır. Aynı koşullarda biyokütle ilavesi yapılmayan boyarmadde çözeltileri de kontrol grubu olarak çalışılmıştır. İnkübasyon süresi sonunda biyoküteller santrifüj yardımıyla ayrılmış ve boyarmadde sıvılarının absorbans değerleri okunmuştur.

3.4.4. Sıcaklık değerinin renk giderimine olan etkisi

Talaromyces aculeatus (AMDC-14) biyokütlesi ile yapılan boyarmadde renk giderimi çalışmalarında ortam sıcaklık değerinin etkisini belirleyebilmek için 25, 30, 35 ve 40 °C’de çalışılmıştır. Daha önce belirlenen parametreler sabit tutularak ortam sıcaklık

değerleri değiştirilmiş ve 50 mL hacimde 60 dakika süre ile çalkalamalı etüvde çalkalanmıştır. Aynı koşullarda biyokütle ilavesi yapılmayan boyarmadde çözeltileri de kontrol grubu olarak çalışılmıştır. İnkübasyon süresi sonunda biyoküteller santrifüj yardımıyla ayrılmış ve boyarmadde sıvılarının absorbans değerleri okunmuştur.

3.4.5. Sürenin renk giderimine etkisi

İnkübasyon süresinin etkisinin belirlenmesi amacıyla 30-35 ve 40 °C’de 15.-30.-60.-120. dakikalar ve 12.-18. ve 24. saatler de denenmiştir. Bu çalışma pH ve boyarmadde konsantrasyonu daha önce belirlenen değerlerde sabit tutularak ve RM72 için 1,2 g/L, RM13, RS85 ve RT13 için 2 g/L biyokütle ilavesi yapılarak sürdürülmüştür. İnkübasyon sürelerinin bitiminde biyokütle içeren boyarmadde çözeltileri santrifüj yardımıyla ayrılmış, boyarmadde sıvılarının daha önce her bir boya için ayrı ayrı belirlenmiş dalga boylarında absorbans değerleri okunmuştur. Aynı koşullarda biyokütle ilavesi yapılmayan boyarmadde çözeltileri de kontrol grubu olarak çalışılmıştır.

3.4.6. Başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun renk giderimine etkisi

Başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun renk giderimine etkisini belirlemek amacı ile 3.4.1 de bahsedilen pH optimizasyonu çalışması sonucuna göre çalışmada kullanılan bütün boyarmaddeler için belirlenen pH 2 değerinde çalışılmıştır. Başlangıç boyarmadde miktarının renk giderimine etkisini belirleyebilmek için 10-50-100 ve 200 ppm başlangıç boyarmadde konsantrasyonu aralıklarında hazırlanan 50 ml hacimde 250 ml’lik beherlere konulan boyarmadde çözeltilerine RM72 için 1,2 g/L, RM13, RS85 ve RT13 için 2 g/L kuru biyokütle ilave edilmiştir. Beherler 30-35 ve 40 °C’de, 60 dk süreyle 150 devir/dakika çalkalama hızında çalkalamalı etüvde çalkalanmıştır. Çalkalanma süresi sonunda kuru biyoküteller santrifüj yardımıyla ayrılmıştır. Ayırma işleminden sonra RM13, RM72, RS85 ve RT13 boyarmaddelerinin absorbans değerleri okunmuştur.

Başlangıç boya konsantrasyonunun renk giderimine etkisi aşağıdaki (3.1) formüle göre hesaplanmıştır;

$$Q = \left(\frac{C_0 - C}{m} \right) \cdot V \quad (3.1)$$

Q = birim kütle başına düşen boyarmadde miktarı, mg; C_0 = başlangıçtaki boyarmadde konsantrasyonu, mg/L; C = renk gideriminden sonraki boyarmadde konsantrasyonu, mg/L; m = kullanılan kuru biyokütle miktarı, g; V = hacimdir.

Adsorpsiyon izotermini belirlemek için denge verilerine Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri uygulanmıştır. Ayrıca Langmuir sabiti (b) ve termodinamik bağıntılar kullanılarak termodinamik parametreler hesaplanmıştır.

3.5. İzoterm Modellerinin Uygulanması

Bu çalışmada; daha önce belirlenen optimizasyon koşullarında deney örnekleri hazırlanmış ve hazırlanan numuneler çalkalayıcıya yerleştirilerek 30 °C, pH 2 ve 150 devir/dk karıştırma hızında 120 dk çalkalanmıştır. Bu süre sonunda absorbans değerleri okunmuş, % boya giderimi ve q değerleri hesaplanmıştır.

RM13, RM72, RS85 ve RT13 boya molekülleri *Talaromyces aculeatus* (AMDC-14) biyokütlesi ile biyosorpsiyona tabi tutulmuş ve her birinin çalışma şartlarına ve elde edilen deneysel bulgulara bağlı olarak bulunan izoterm sonuçları karşılaştırılmıştır. Langmuir izotermi için maksimum biyosorpsiyon kapasitesi (q_{max}), b sabiti, Freundlich izotermi için K_f ve n katsayıları ve her iki izoterm için de R^2 değerleri hesaplanmıştır.

3.6. Termodinamik Analizi

Bu çalışmada; daha önce belirlenen optimizasyon koşullarında deney örnekleri hazırlanmıştır. Hazırlanan numuneler çalkalayıcıya yerleştirilerek 30 °C, 35°C ve 40°C pH 2 ve 150 devir/dk karıştırma hızında 120 dk çalkalanmıştır. Bu süre sonunda absorbans değerleri okunmuş, ΔG° , ΔH° , ΔS° (J/ molK) değerleri hesaplanmıştır.

RM13, RM72, RS85 ve RT13 boya molekülleri *Talaromyces aculeatus* (AMDC-14) biyokütlesi ile biyosorpsiyona tabi tutulmuş ve her birinin çalışma şartlarına ve elde edilen deneysel bulgulara bağlı olarak bulunan termodinamik sonuçları karşılaştırılmıştır.

Denklem 2.8'e göre çizilen $1/T$ 'ye karşı $\ln b$ grafiğinden faydalanarak elde edilen termodinamik parametreler hesaplanmıştır.

3.7. FT-IR Spektrumu ve SEM Analizleri

Bu çalışmada, biyosorbent olarak kullanılan *Talaromyces aculeatus* (AMDC-14). biyokütlesi yüzeyinde bulunan RM13, RM72, RS85 ve RT13 boyarmaddeleri ile etkileşime girebilecek olası grupların belirlenmesi için fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) analizleri yapılmıştır. FTIR analizleri için kuru biyokütle ve ön işlem uygulanan kuru biyokütleler ile hazırlanan KBr diskleri kullanılmıştır. Ham biyosorbent ile boya yüklü biyosorbent örnekleri potasyum bromür (KBr) ile %1 oranında karıştırılarak (1 mg kuru adsorbent örneği ve 100 mg KBr) preslenmiş ve disk haline getirilmiştir. Diskin FTIR spektrumu $400-4000\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde alınmıştır. FTIR spektroskopisi Bruker Tensor 27 kullanılarak yapılmıştır.

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

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Renk Giderimi ve Tarama Çalışmaları

Renk giderimi çalışmalarında Eskişehir Sarar giyim tekstil san. ve tic. a.ş. fabrikasından alınan boyarmaddeler kullanılmıştır. Bu tarama çalışması sonucunda en düşük giderime sahip bir boya (RM72), en yüksek giderimli iki boya (RS85 ve RM13) ve orta dereceli giderime sahip bir boya (RT13) seçilmiş ve bu dört boya ile optimizasyon çalışmasına devam edilmesine karar verilmiştir. Çizelge 4.1.'de boyarmaddeler ve bu boyarmaddelerin % giderim oranı verilmiştir.

Çizelge 4.1. Boyarmaddelerin % giderim oranı

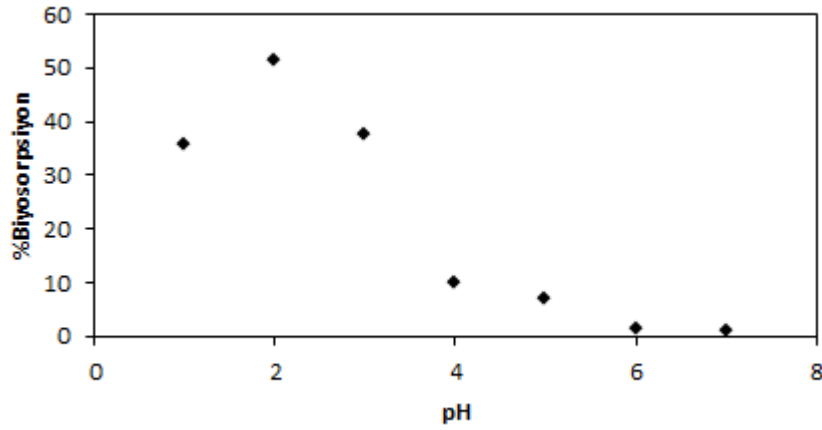
Boya	% Giderim
RM13	25
RM72	26
RS85	15
RT13	22

4.2. RM13 Boyarmaddesinin Renk Giderimi İçin Uygun Koşulların Belirlenmesi

RM13 boyarmaddesinin atık sulardan *Talaromyces aculeatus* (AMDC-14) kuru biyokütlesi ile konsantrasyonunun giderim yüzdesinin dahada artırılması için optimizasyon çalışması yapılarak en uygun koşullar belirlenmiştir.

4.2.1. Başlangıç pH değerinin renk giderimine etkisi

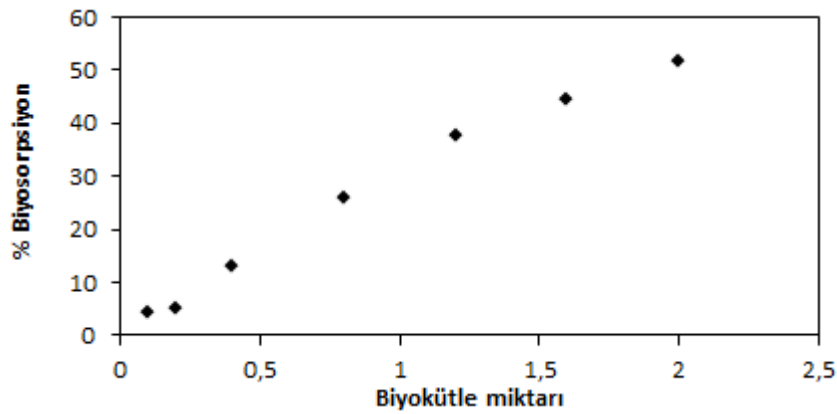
Talaromyces aculeatus (AMDC-14) biyokütlesi ile yapılan boyarmadde renk giderimi çalışmasında uygun pH değerlerinin belirlenmesi için pH 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 değerleri denenmiş ve pH 2 seçilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.1.' de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. RM13 boyarmaddesi renk gideriminde ortam pH'ının etkisi. (Çalışma koşulları: Başlangıç Boyarmadde Konsantrasyonu 50 ppm, İnkübasyon süresi 60 dk, Çalkama hızı 150 rpm, Biyokütle miktarı 2 g/L, Ortam sıcaklığı 30 °C)

4.2.2. Biyokütle miktarının renk giderimine etkisi

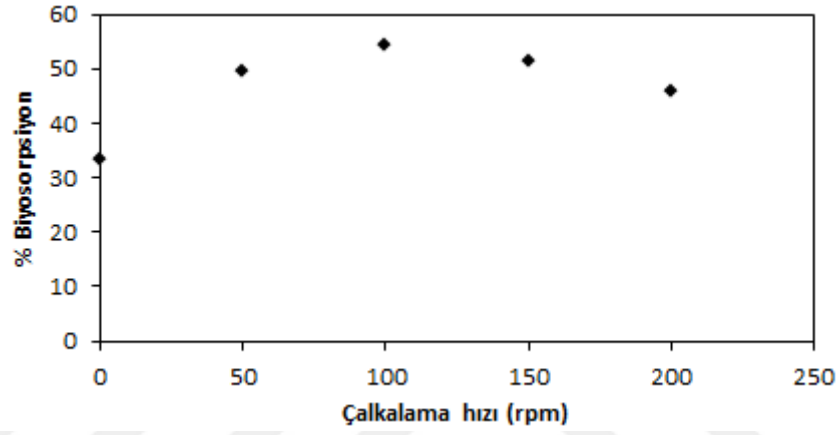
Talaromyces aculeatus (AMDC-14) biyokütlesi ile yapılan boyarmadde renk giderimi çalışmasında ilave edilen biyokütle miktarının renk giderimine etkisinin incelenmesi için 0,1; 0,2; 0,4, 0,8; 1,2; 1,6 ve 2 g/L biyokütle miktarları denenmiş ve en uygun değer 2 g/L bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.2' de gösterilmiştir.



Şekil 4.2. RM13 boyarmaddesi renk gideriminde biyokütle miktarının etkisi. (Çalışma koşulları: Ortam pH'sı 2, Başlangıç boyarmadde konsantrasyonu 50 ppm, İnkübasyon süresi 60 dk., Çalkalama hızı 150 rpm, Ortam sıcaklığı 30 °C)

4.2.3. Çalkalama hızının renk giderimine etkisi

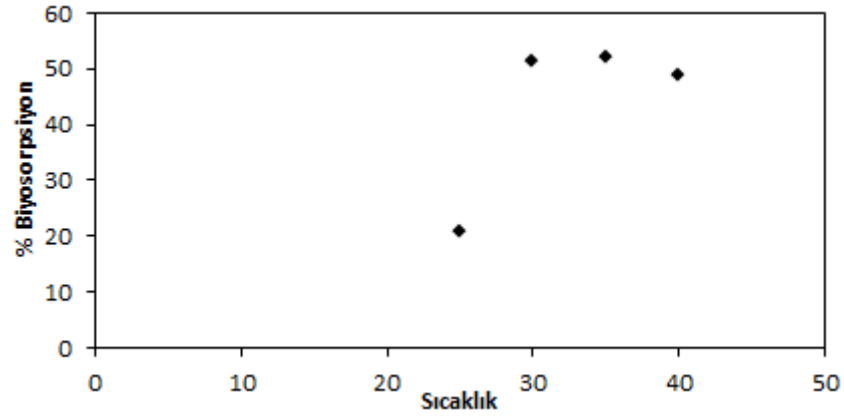
Talaromyces aculeatus (AMDC-14) biyokütlesi ile yapılan boyarmadde renk giderimi çalışmasında çalkalama hızının renk giderimine etkisinin incelenmesi için 0-50-100-150 ve 200 rpm aralığında çalkalama hızları denenmiş ve inkübasyon süresi sonunda çalkalama hızı olarak 150 rpm uygun görülmüştür. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.3’de gösterilmiştir.



Şekil 4.3. RM13 boyarmaddesi renk gideriminde çalkalama hızının etkisi. (Çalışma koşulları: Ortam pH'sı 2, Başlangıç boya konsantrasyonu 50 ppm, İnkübasyon süresi 60 dk, Biyokütle miktarı 2 g/L, Ortam sıcaklığı 30 °C)

4.2.4. Sıcaklık değerinin renk giderimine etkisi

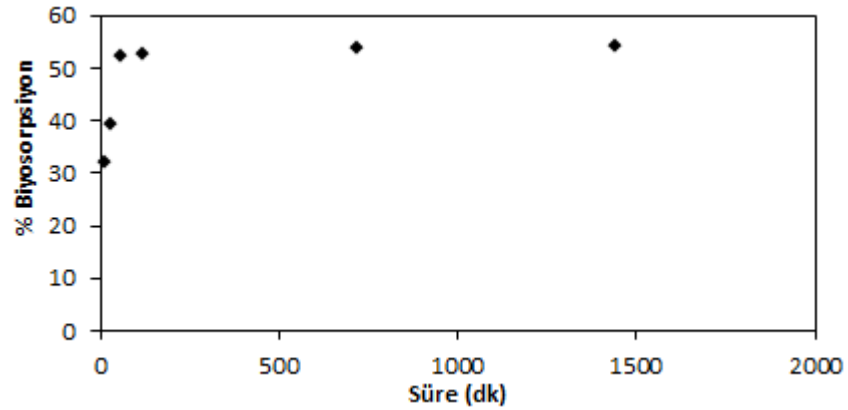
Talaromyces aculeatus (AMDC-14) biyokütlesi ile yapılan boyarmadde renk giderimi çalışmasında sıcaklığın renk giderimine etkisinin incelenmesi için 25, 30, 35 ve 40 °C sıcaklık değerleri incelenmiş ve en uygun sıcaklık değeri 30 °C bulunmuştur. Çalışma sürecinde amaç en yüksek giderim yüzdesinden ziyade, en uygun koşullardaki en yüksek giderimi elde edebilmektir. Grafik verilerinde dengeye ulaşılan noktaya bakıldığında da 30 °C en uygun sıcaklık olarak seçilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.4’de gösterilmiştir.



Şekil 4.4. RM13 boyarmaddesi renk gideriminde sıcaklığın etkisi. (Çalışma koşulları: Ortam pH'sı 2, Başlangıç boyarmadde konsantrasyonu 50 ppm, İnkübasyon süresi 60 dk., Çalkalama hızı 150 rpm, Biyokütle miktarı 2 g/L)

4.2.5. Sürenin renk giderimine etkisi

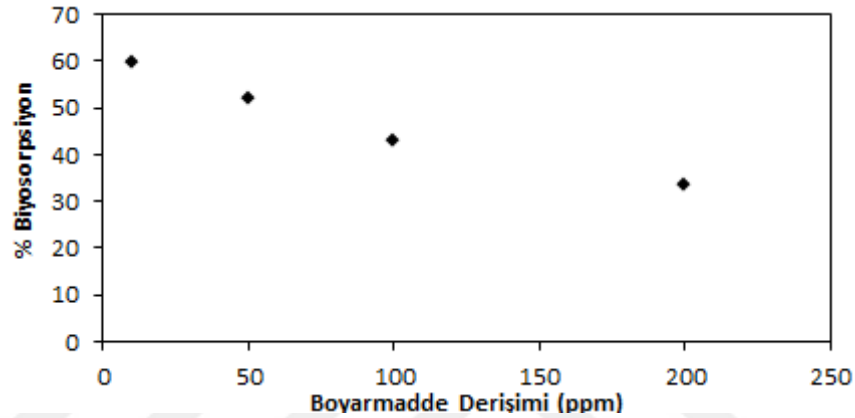
Talaromyces aculeatus (AMDC-14) biyokütlesi ile yapılan boyarmadde renk giderimi çalışmasında inkübasyon süresinin renk giderimine etkisinin belirlenmesi amacıyla 15-30-60-120 dk ve 12, 18 ve 24 saatler denenmiş ve en uygun süre 120 dk olarak seçilmiştir. Verilen sonuçlar optimum sıcaklık olarak seçilen 30°C'de elde edilmiştir (Şekil 4.5)



Şekil 4.5. RM13 boyarmaddesi renk gideriminde sürenin etkisi. (Çalışma koşulları: Ortam pH'sı 2, Başlangıç boyarmadde konsantrasyonu 50 ppm, Çalkalama hızı 150 rpm, Biyokütle miktarı 2 g/L, Ortam sıcaklığı 35 °C)

4.2.6. Başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun renk giderimine etkisi

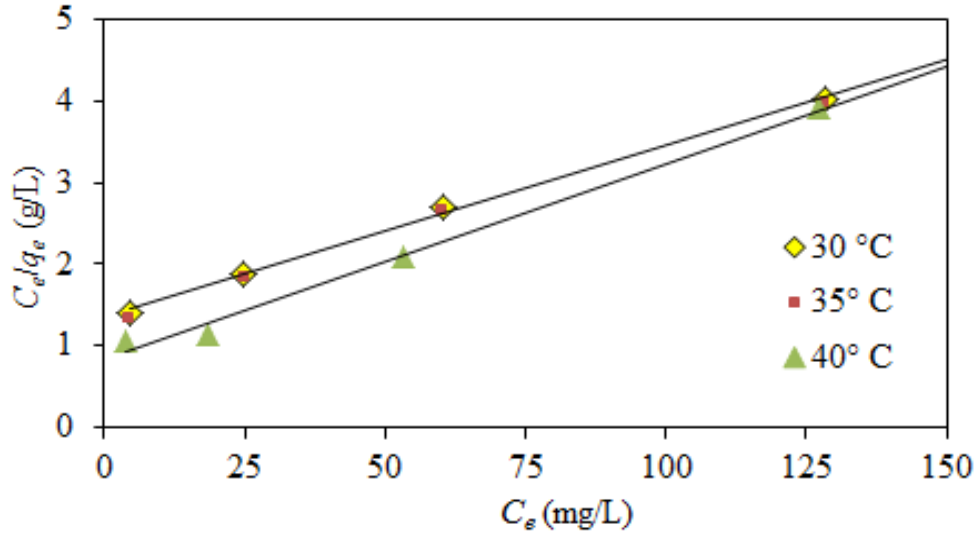
Talaromyces aculeatus (AMDC-14) biyokütlesi ile yapılan boyarmadde renk giderimi çalışmasında başlangıç boyarmadde konsantrasyonu etkisinin belirlenmesi için yapılan çalışmada 10, 50, 100 ve 200 mg/L boyarmadde konsantrasyon değerleri denenmiş ve en uygun değer olarak 50 ppm belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.6.'de gösterilmiştir.



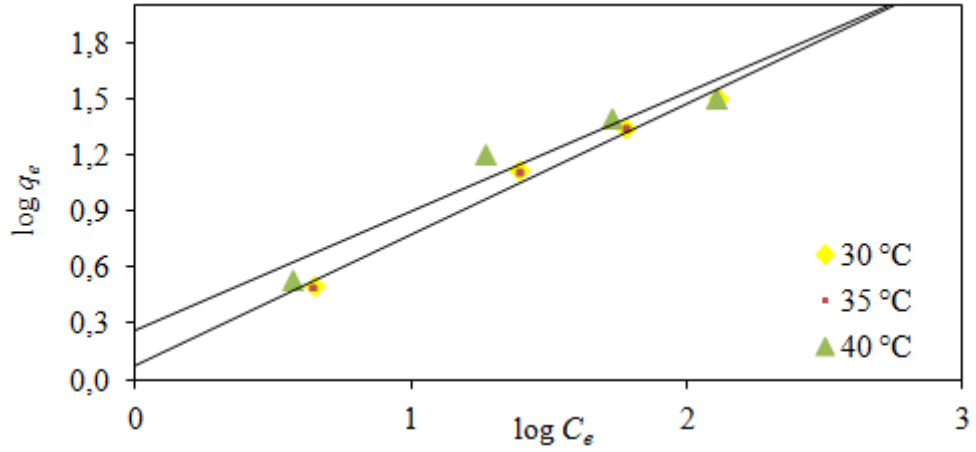
Şekil 4.6. RM13 boyarmaddesi renk gideriminde boyarmadde konsantrasyonunun etkisi. (Çalışma koşulları: Ortam pH'sı 2, İnkübasyon süresi 120 dk, Çalkama hızı 150 rpm, Biyokütle miktarı 2 g/L, Ortam sıcaklığı 35 °C)

4.2.7. Biyosorpsiyon İzotermi

Talaromyces aculeatus (AMDC-14) biyokütlesi ile yapılan boyarmadde renk giderimi çalışmasında başlangıç boyarmadde konsantrasyonu etkisinin belirlenmesi için yapılan deney sonuçlarından elde edilen denge verileri Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri ile analiz edilmiştir. Elde edilen grafikler Şekil 4.7 ve 4.8'de gösterilmiştir. İzoterm model sabitleri ve korelasyon katsayıları Çizelge 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.7. *Talaromyces aculeatus* (AMDC-14) biyokütlesi ile RM13 boyarmaddesi biyosorpsiyonunun Langmuir izoterm model eğrileri



Şekil 4.8. *Talaromyces aculeatus* (AMDC-14) biyokütlesi ile RM13 boyarmaddesi biyosorpsiyonunun Freundlich izoterm model eğrileri

İzoterm modellerine ait sabitler ve korelasyon katsayıları incelendiğinde RM13 boyarmaddesinin *Talaromyces aculeatus* (AMDC-14) biyokütlesi ile biyosorpsiyonunun Langmuir izotermi ile analiz sonuçlarının daha uygun olduğu görülmüştür. Hesaplanan RL değerleri 0-1 aralığında olması sürecin teorik olarak da uygunluğunu göstermektedir.

Çizelge 4.2 *Talaromyces aculeatus* (AMDC-14) biyokütlesi ile RM13 boyarmaddesi biyosorpsiyonunun izoterm model sabitleri ve korelasyon katsayıları

T (°C)	Langmuir izoterm modeli				Freundlich İzoterm modeli		
	q ₀	B	R ²	R _L (10-200)	K _f	n	R ²
30	47,619	0,0154	0,998	0,245-0,867	1,207	1,432	0,9857
35	47,393	0,0155	0,997	0,244-0,866	1,256	1,447	0,9864
40	41,494	0,0292	0,992	0,146-0,774	1,867	1,576	0,9335

4.2.8. Biyosorpsiyon Termodinamiği

Denklem 2.8'e göre çizilen 1/T'ye karşı ln b grafiğinden faydalanarak elde edilen termodinamik parametreler Çizelge 4.3'de verilmiştir.

Çizelge 4.3 *Talaromyces aculeatus* (AMDC-14) biyokütlesi ile RM13 boyarmaddesi biyosorpsiyonunun termodinamik parametreleri

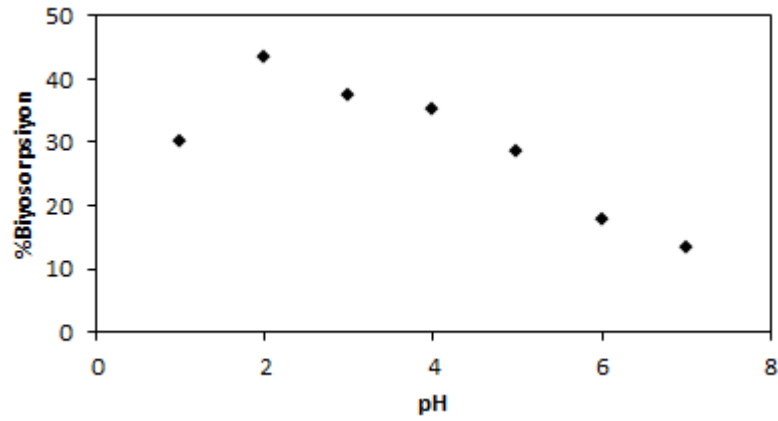
Sıcaklık (°C)	ΔG° (kJ /mol)	ΔH° (J /mol)	ΔS° (J/ molK)
30	-75,39	51,41	248,98
35	-76,63		
40	-77,88		

4.3. RM72 Boyarmaddesinin Renk Giderimi İçin Uygun Koşulların Belirlenmesi

RM72 boyarmaddesinin atık sulardan *Talaromyces aculeatus* (AMDC-14) kuru biyokütlesi ile konsantrasyonunun giderim yüzdesinin dahada artırılması için optimizasyon çalışması yapılarak en uygun koşullar belirlenmiştir.

4.3.1. Başlangıç pH değerinin renk giderimine etkisi

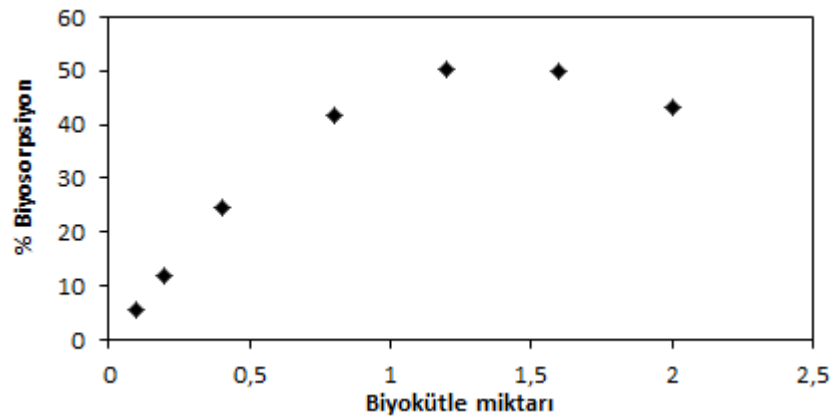
Talaromyces aculeatus (AMDC-14) biyokütlesi ile yapılan boyarmadde renk giderimi çalışmasında uygun pH değerlerinin belirlenmesi için pH 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 değerleri denenmiş ve pH 2 seçilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.9' da gösterilmiştir.



Şekil 4.9. RM72 boyarmaddesi renk gideriminde ortam pH sınırn etkisi. (Çalışma koşulları: Ortam pH'sı 2, İnkübasyon süresi 60 dk, Çalkama hızı 150 rpm, Biyokütle miktarı 2 g/L, Ortam sıcaklığı 30 °C)

4.3.2. Biyokütle miktarının renk giderimine etkisi

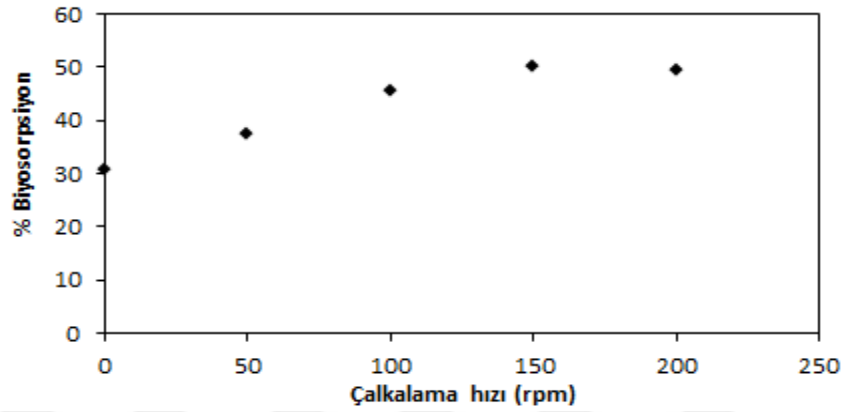
Talaromyces aculeatus (AMDC-14) biyokütlesi ile yapılan boyarmadde renk giderimi çalışmasında ilave edilen biyokütle miktarının renk giderimine etkisinin incelenmesi için 0,1; 0,2; 0,4, 0,8; 1,2; 1,6 ve 2 g/L biyokütle miktarları denenmiş ve en uygun değer 1,2 g/L bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.10' de gösterilmiştir.



Şekil 4.10. RM72 boyarmaddesi renk gideriminde biyokütle miktarının etkisi. (Çalışma koşulları: Ortam pH'sı 2, Başlangıç boyarmadde konsantrasyonu 50 ppm, İnkübasyon süresi 60 dk., Çalkalama hızı 150 rpm, Ortam sıcaklığı 30 °C)

4.3.3. Çalkalama hızının renk giderimine etkisi

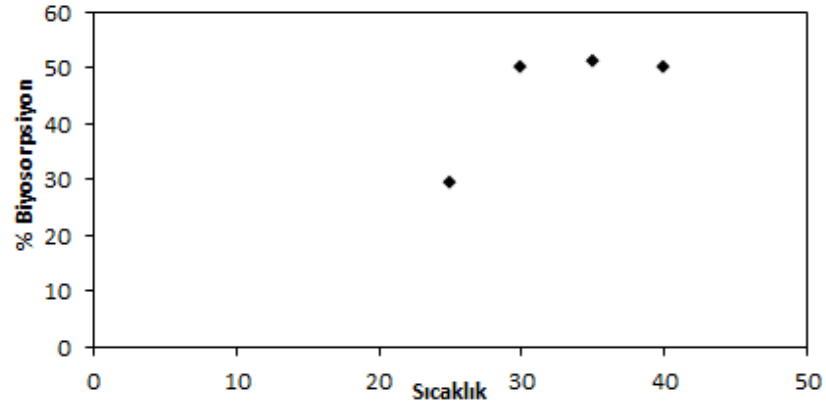
Talaromyces aculeatus (AMDC-14) biyokütlesi ile yapılan boyarmadde renk giderimi çalışmasında çalkalama hızının renk giderimine etkisinin incelenmesi için 0-50-100-150 ve 200 rpm aralığında çalkalama hızları denenmiş ve inkübasyon süresi sonunda çalkalama hızı olarak 150 rpm uygun görülmüştür. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.11’de gösterilmiştir.



Şekil 4.11. RM72 boyarmaddesi renk gideriminde çalkalama hızının etkisi. (Çalışma koşulları: Ortam pH’sı 2, Başlangıç boyarmadde konsantrasyonu 50 ppm, İnkübasyon süresi 60 dk, Biyokütle miktarı 1,2 g/L, Ortam sıcaklığı 30 °C)

4.3.4. Sıcaklık değerinin renk giderimine etkisi

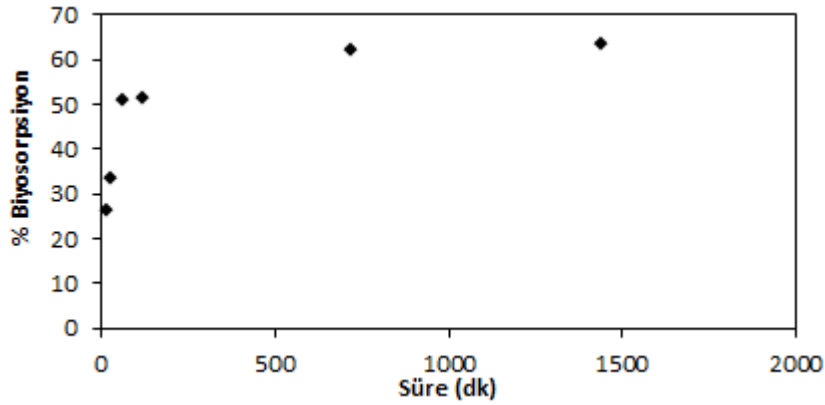
Talaromyces aculeatus (AMDC-14) biyokütlesi ile yapılan boyarmadde renk giderimi çalışmasında sıcaklığın renk giderimine etkisinin incelenmesi için 25, 30, 35 ve 40 °C sıcaklık değerleri incelenmiş ve en uygun sıcaklık değeri 30 °C bulunmuştur. Çalışma sürecinde amaç en yüksek giderim yüzdesinden ziyade, en uygun koşullardaki en yüksek giderimi elde edebilmektir. Grafik verilerinde dengeye ulaşılan noktaya bakıldığında da 30 °C en uygun sıcaklık olarak seçilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.12’de gösterilmiştir.



Şekil 4.12. RM72 boyarmaddesi renk gideriminde sıcaklık etkisi. (Çalışma koşulları: Ortam pH'sı 2, Başlangıç boyarmadde konsantrasyonu 50 ppm, İnkübasyon süresi 60 dk, Biyokütle miktarı 1,2 g/L, çalkalama hızı 150 rpm)

4.3.5. Sürenin renk giderimine etkisi

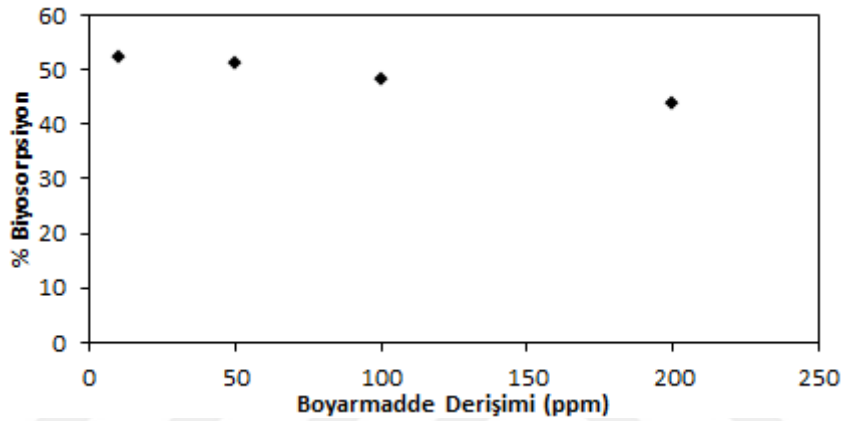
Talaromyces aculeatus (AMDC-14) biyokütlesi ile yapılan boyarmadde renk giderimi çalışmasında inkübasyon süresinin renk giderimine etkisinin belirlenmesi amacıyla 15-30-60-120 dk ve 12, 18 ve 24 saatler denenmiş ve en uygun süre 120 dk olarak seçilmiştir. Verilen sonuçlar optimum sıcaklık olarak seçilen 35°C'de elde edilmiştir (Şekil 4.13)



Şekil 4.13. RM72 boyarmaddesi renk gideriminde sürenin etkisi. (Çalışma koşulları: Ortam pH'sı 2, Başlangıç boyarmadde konsantrasyonu 50 ppm, Çalkalama hızı 150 rpm, Biyokütle miktarı 1,2 g/L, Ortam sıcaklığı 35 °C)

4.3.6. Başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun renk giderimine etkisi

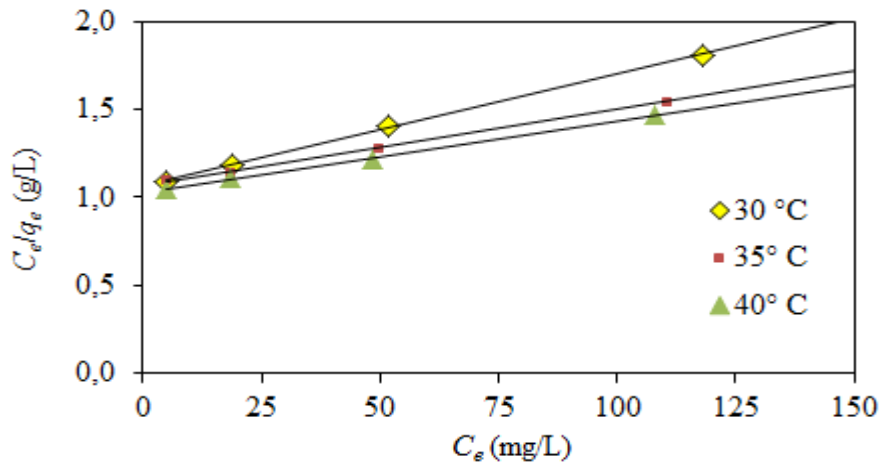
Talaromyces aculeatus (AMDC-14) biyokütlesi ile yapılan boyarmadde renk giderimi çalışmasında başlangıç boyarmadde konsantrasyonu etkisinin belirlenmesi için yapılan çalışmada 10, 50, 100 ve 200 ppm boyarmadde konsantrasyon değerleri denenmiş ve en uygun değer olarak 50 ppm belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.14’de gösterilmiştir.



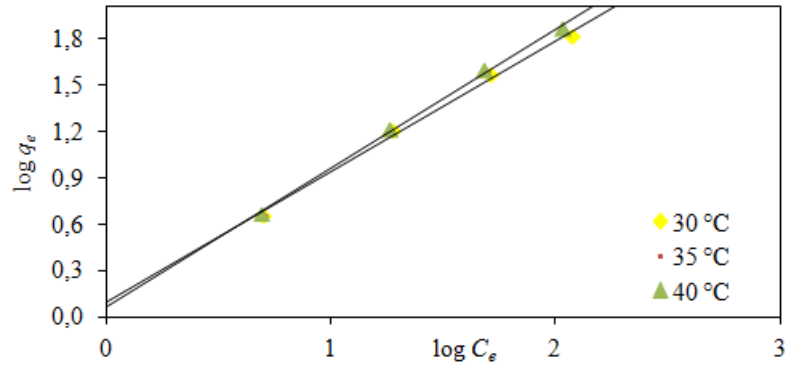
Şekil 4.14. RM72 boyarmaddesi renk gideriminde boyarmadde konsantrasyonunun etkisi. (Çalışma koşulları: Ortam pH’sı 2, İnkübasyon süresi 120 dk, Çalkama hızı 150 rpm, Biyokütle miktarı 1,2 g/L, Ortam sıcaklığı 35 °C).

4.3.7. Biyosorpsiyon İzotermi

Talaromyces aculeatus (AMDC-14) biyokütlesi ile yapılan boyarmadde renk giderimi çalışmasında başlangıç boyarmadde konsantrasyonu etkisinin belirlenmesi için yapılan deney sonuçlarından elde edilen denge verileri Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri ile analiz edilmiştir. Elde edilen grafikler Şekil 4.15’ ve 4.16’da gösterilmiştir. İzoterm model sabitleri ve korelasyon katsayıları Çizelge 4.4’de verilmiştir.



Şekil 4.15. *Talaromyces aculeatus* (AMDC-14) biyokütlesi ile RM72 boyarmaddesi biyosorpsiyonunun Langmuir izoterm model eğrileri



Şekil 4.16. *Talaromyces aculeatus* (AMDC-14) biyokütlesi ile RM72 boyarmaddesi biyosorpsiyonunun Freundlich izoterm model eğrileri

Çizelge 4.4 *Talaromyces aculeatus* (AMDC-14) biyokütlesi ile RM72 boyarmaddesi biyosorpsiyonunun izoterm model sabitleri ve korelasyon katsayıları

T(°C)	Langmuir izoterm modeli				Freundlich İzoterm modeli		
	q_0	b	R^2	R_L	K_f	n	R^2
30	156,25	0,006	0,999	0,454-0,943	1,251	1,187	0,996
35	232,56	0,004	0,999	0,554-0,961	1,127	1,118	0,997
40	243,91	0,004	0,999	0,557-0,961	1,165	1,115	0,998

4.3.8. Biyosorpsiyon Termodinamiği

Denklem 2.8'e göre çizilen $1/T$ 'ye karşı $\ln b$ grafiğinden faydalanarak elde edilen termodinamik parametreler Çizelge 4.5'de verilmiştir.

Çizelge 4.5 *Talaromyces aculeatus* (AMDC-14) biyokütlesi ile RM72 boyarmaddesi biyosorpsiyonunun termodinamik parametreleri

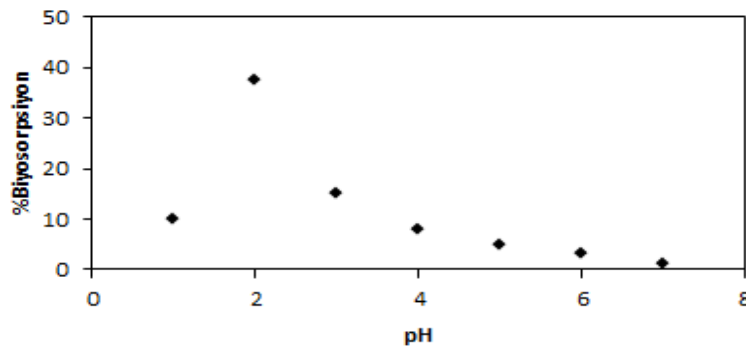
Sıcaklık (°C)	ΔG° (kJ /mol)	ΔH° (J /mol)	ΔS° (J/ molK)
30	-0,032	-32,20	-33,031
35	-0,0322		
40	-0,0322		

4.4. RS85 Boyarmaddesinin Renk Giderimi İçin Uygun Koşulların Belirlenmesi

RS85 boyarmaddesinin atık sulardan *Talaromyces aculeatus* (AMDC-14) kuru biyokütlesi ile konsantrasyonunun giderim yüzdesinin dahada artırılması için optimizasyon çalışması yapılarak en uygun koşullar belirlenmiştir.

4.4.1. Başlangıç pH değerinin renk giderimine etkisi

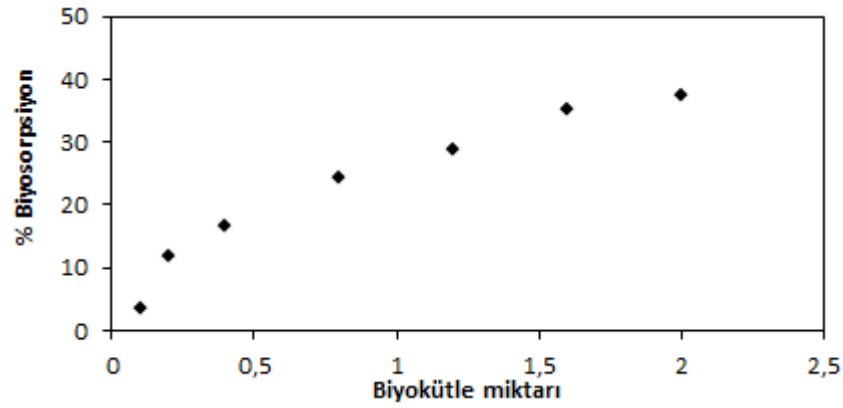
Talaromyces aculeatus (AMDC-14) biyokütlesi ile yapılan boyarmadde renk giderimi çalışmasında uygun pH değerlerinin belirlenmesi için pH 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 değerleri denenmiş ve pH 2 seçilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.17'de gösterilmiştir.



Şekil 4.17. RS85 boyarmaddesi renk gideriminde ortam pH'nın etkisi. (Çalışma koşulları: Ortam pH'sı 2, İnkübasyon süresi 60 dk, Çalkama hızı 150 rpm, Biyokütle miktarı 2 g/L, Ortam sıcaklığı 30 °C)

4.4.2. Biyokütle miktarının renk giderimine etkisi

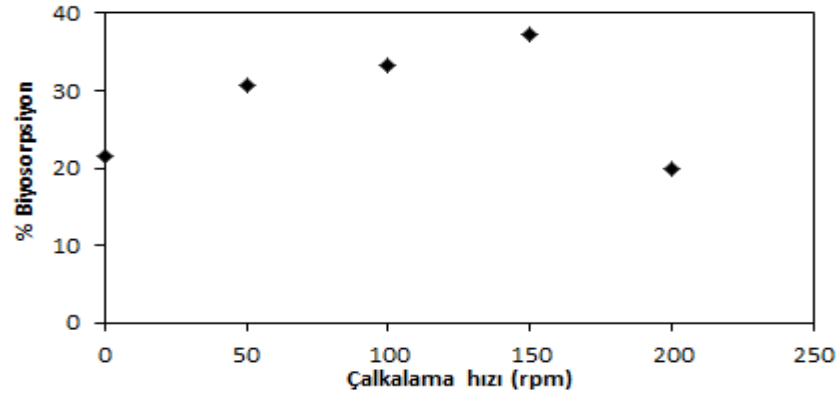
Talaromyces aculeatus (AMDC-14) biyokütlesi ile yapılan boyarmadde renk giderimi çalışmasında ilave edilen biyokütle miktarının renk giderimine etkisinin incelenmesi için 0,1; 0,2; 0,4, 0,8; 1,2; 1,6 ve 2 g/L biyokütle miktarları denenmiş ve en uygun değer 2 g/L bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.18’ de gösterilmiştir.



Şekil 4.18. RS85 boyarmaddesi renk gideriminde biyokütle miktarının etkisi. (Çalışma koşulları: Ortam pH'sı 2, Başlangıç boyarmadde konsantrasyonu 50 ppm, İnkübasyon süresi 60 dk., Çalkalama hızı 150 rpm, Ortam sıcaklığı 30 °C)

4.4.3. Çalkalama hızının renk giderimine etkisi

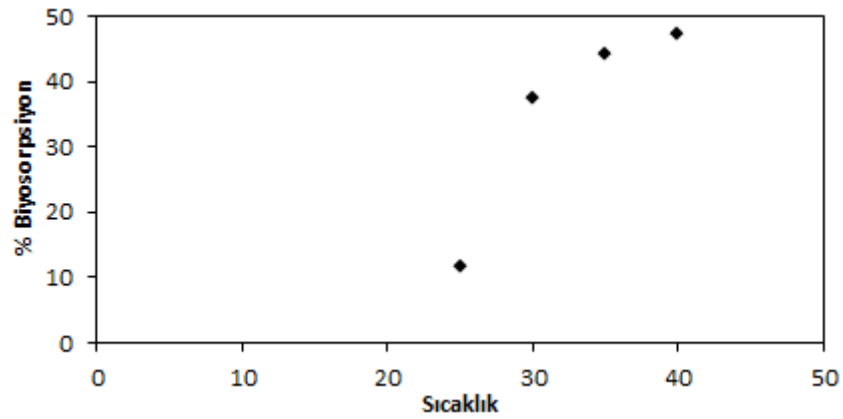
Talaromyces aculeatus (AMDC-14) biyokütlesi ile yapılan boyarmadde renk giderimi çalışmasında çalkalama hızının renk giderimine etkisinin incelenmesi için 0-50-100-150 ve 200 rpm aralığında çalkalama hızları denenmiş ve inkübasyon süresi sonunda çalkalama hızı olarak 150 rpm uygun görülmüştür. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.19’da gösterilmiştir.



Şekil 4.19. RS85 boyarmaddesi renk gideriminde çalkalama hızının etkisi. (Çalışma koşulları: Ortam pH'sı 2, Başlangıç boyarmadde konsantrasyonu 50 ppm, İnkübasyon süresi 60 dk, Biyokütle miktarı 2 g/L, Ortam sıcaklığı 30 °C)

4.4.4. Sıcaklık değerinin renk giderimine etkisi

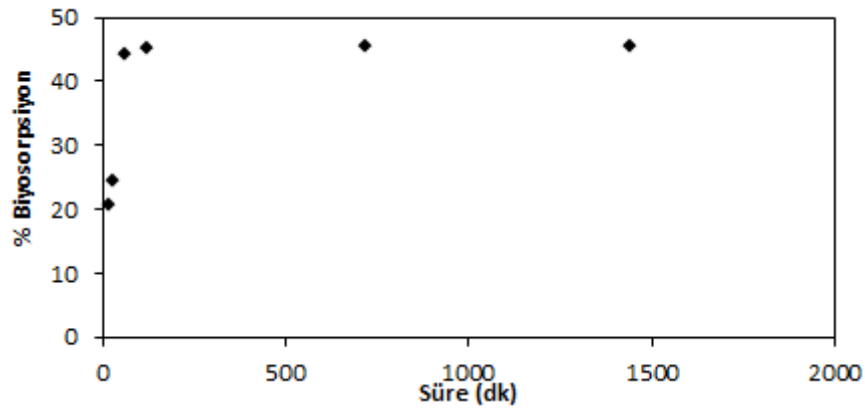
Talaromyces aculeatus (AMDC-14) biyokütlesi ile yapılan boyarmadde renk giderimi çalışmasında sıcaklığın renk giderimine etkisinin incelenmesi için 25, 30, 35 ve 40 °C sıcaklık değerleri incelenmiş ve en uygun sıcaklık değeri 40 °C bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.20' de gösterilmiştir.



Şekil 4.20. RS85 boyarmaddesi renk gideriminde sıcaklık etkisi. (Çalışma koşulları: Ortam pH'sı 2, Başlangıç boyarmadde konsantrasyonu 50 ppm, İnkübasyon süresi 60 dk, Biyokütle miktarı 2 g/L, çalkalama hızı 150 rpm)

4.4.5. Sürenin renk giderimine etkisi

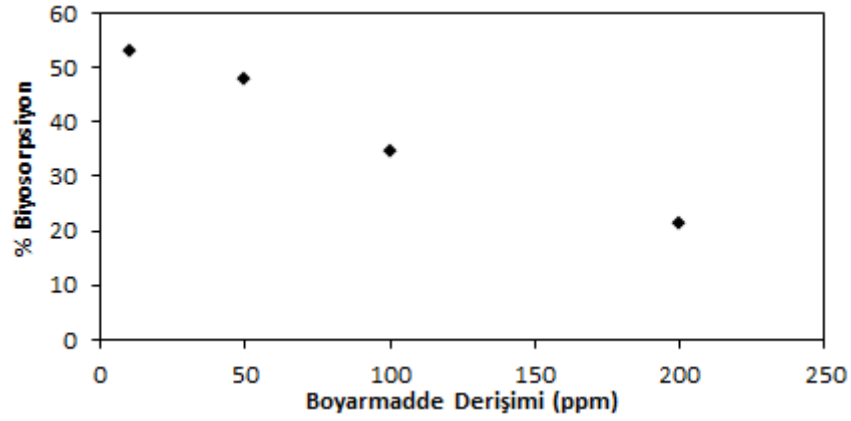
Talaromyces aculeatus (AMDC-14) biyokütlesi ile yapılan boyarmadde renk giderimi çalışmasında inkübasyon süresinin renk giderimine etkisinin belirlenmesi amacıyla 15-30-60-120 dk ve 12, 18 ve 24 saatler denenmiş ve en uygun süre 120 dk olarak seçilmiştir. Verilen sonuçlar optimum sıcaklık olarak seçilen 40°C’de elde edilmiştir (Şekil 4.21).



Şekil 4.21. RS85 boyarmaddesi renk gideriminde sürenin etkisi. (Çalışma koşulları: Ortam pH'sı 2, Başlangıç boyarmadde konsantrasyonu 50 ppm, Çalkalama hızı 150 rpm, Biyokütle miktarı 2 g/L, Ortam sıcaklığı 40 °C)

4.4.6. Başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun renk giderimine etkisi

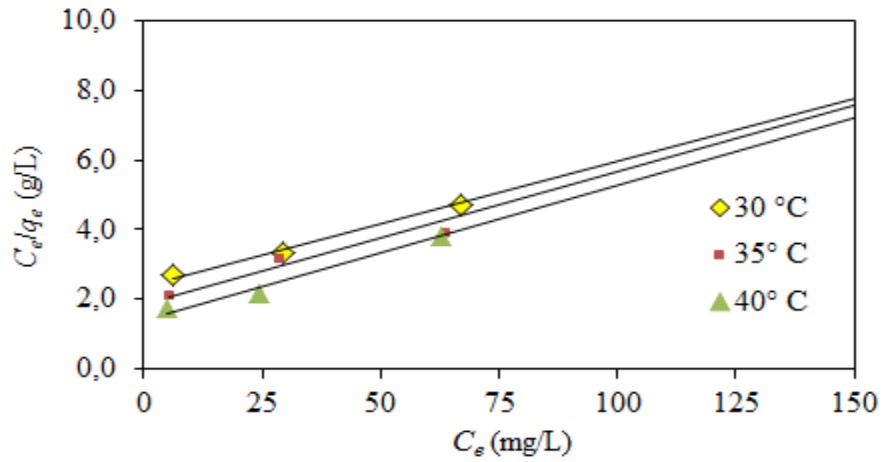
Talaromyces aculeatus (AMDC-14) biyokütlesi ile yapılan boyarmadde renk giderimi çalışmasında başlangıç boyarmadde konsantrasyonu etkisinin belirlenmesi için yapılan çalışmada 10, 50, 100 ve 200 ppm boyarmadde konsantrasyon değerleri denenmiş ve en uygun değer olarak 50 ppm belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.22’de gösterilmiştir.



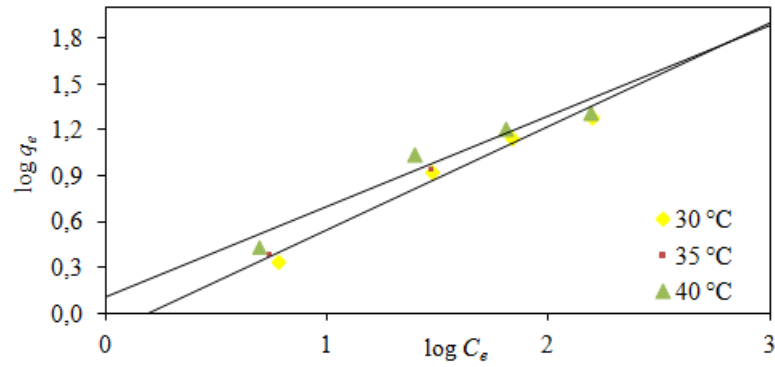
Şekil 4.22. RS85 boyarmaddesi renk gideriminde boyarmadde konsantrasyonunun etkisi. (Çalışma koşulları: Ortam pH'sı 2, İnkübasyon süresi 120 dk, Çalkama hızı 150 rpm, Biyokütle miktarı 2 g/L, Ortam sıcaklığı 40 °C)

4.4.7. Biyosorpsiyon İzotermi

Talaromyces aculeatus (AMDC-14) biyokütlesi ile yapılan boyarmadde renk giderimi çalışmasında başlangıç boyarmadde konsantrasyonu etkisinin belirlenmesi için yapılan deney sonuçlarından elde edilen denge verileri Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri ile analiz edilmiştir. Elde edilen grafikler Şekil 4.23 ve 4.24'da gösterilmiştir. İzoterm model sabitleri ve korelasyon katsayıları Çizelge 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.23. *Talaromyces aculeatus* (AMDC-14) biyokütlesi ile RS85 boyarmaddesi biyosorpsiyonunun Langmuir izoterm model eğrileri



Şekil 4.24. *Talaromyces aculeatus* (AMDC-14) biyokütlesi ile RS85 boyarmaddesi biyosorpsiyonunun Freundlich izoterm model eğrileri

Çizelge 4.6 *Talaromyces aculeatus* (AMDC-14) biyokütlesi ile RS85 boyarmaddesi biyosorpsiyonunun izoterm model sabitleri ve korelasyon katsayıları

T(°C)	Langmuir izoterm modeli				Freundlich İzoterm modeli		
	q ₀	b	R ²	RL	K _f	n	R ²
30	27,86	0,0152	0,999	0,248-0,868	0,742	1,472	0,972
35	26,46	0,0201	0,991	0,199-0,833	0,962	1,572	0,966
40	25,71	0,0278	0,997	0,152-0,783	1,281	1,685	0,937

4.4.8. Biyosorpsiyon Termodinamiği

Denklem 2.8'e göre çizilen $1/T$ 'ye karşı $\ln b$ grafiğinden faydalananarak elde edilen termodinamik parametreler Çizelge 4.7'de verilmiştir.

Çizelge 4.7 *Talaromyces aculeatus* (AMDC-14) biyokütlesi ile RS85 boyarmaddesi biyosorpsiyonunun termodinamik parametreleri

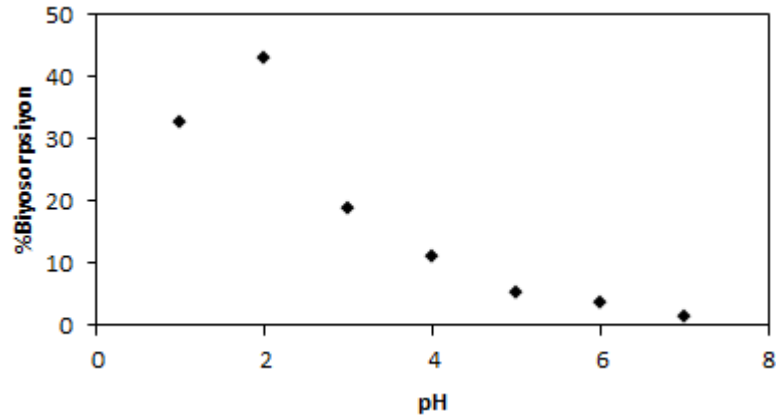
Sıcaklık (°C)	ΔG° (kJ /mol)	ΔH° (J /mol)	ΔS° (J/ molK)
30	-71,67	47,83	236,68
35	-72,85		
40	-74,03		

4.5. RT13 Boyarmaddesinin Renk Giderimi İçin Uygun Koşulların Belirlenmesi

RT13 boyarmaddesinin atık sulardan *Talaromyces aculeatus* (AMDC-14) kuru biyokütlesi ile konsantrasyonunun giderim yüzdesinin dahada artırılması için optimizasyon çalışması yapılarak en uygun koşullar belirlenmiştir.

4.5.1. Başlangıç pH değerinin renk giderimine etkisi

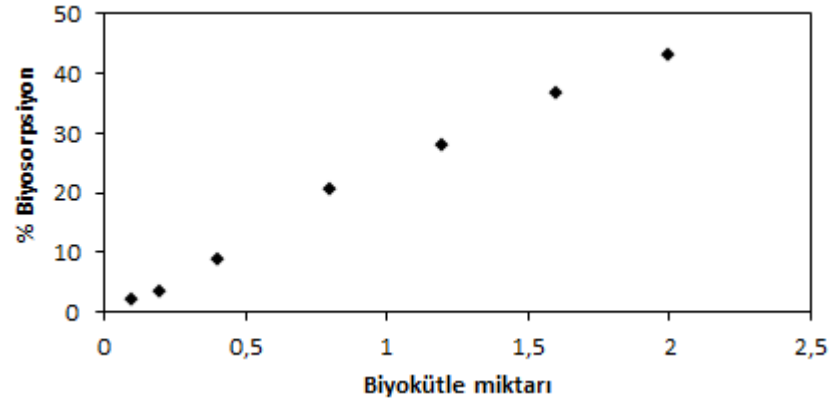
Talaromyces aculeatus (AMDC-14) biyokütlesi ile yapılan boyarmadde renk giderimi çalışmasında uygun pH değerlerinin belirlenmesi için pH 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 değerleri denenmiş ve pH 2 seçilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.25' de gösterilmiştir.



Şekil 4.25. RT13 boyarmaddesi renk gideriminde ortam pH'nın etkisi. (Çalışma koşulları: Ortam pH'sı 2, İnkübasyon süresi 60 dk, Çalkama hızı 150 rpm, Biyokütle miktarı 2 g/L, Ortam sıcaklığı 30 °C)

4.5.2. Biyokütle miktarının renk giderimine etkisi

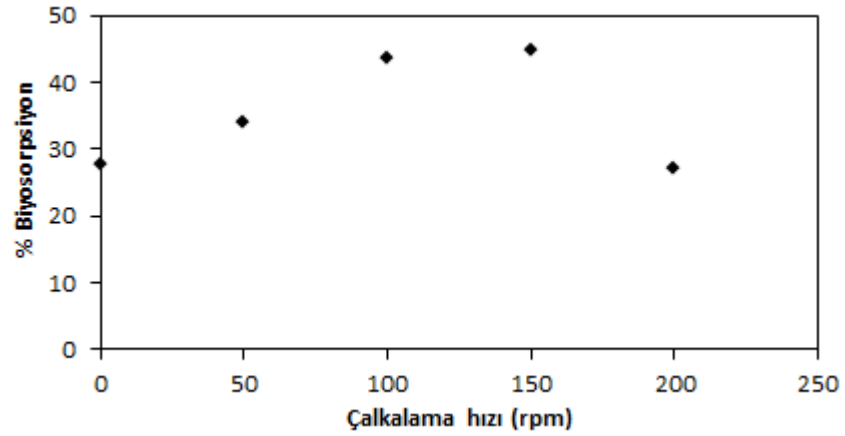
Talaromyces aculeatus (AMDC-14) biyokütlesi ile yapılan boyarmadde renk giderimi çalışmasında ilave edilen biyokütle miktarının renk giderimine etkisinin incelenmesi için 0,1; 0,2; 0,4, 0,8; 1,2; 1,6 ve 2 g/L biyokütle miktarları denenmiş ve en uygun değer 2 g/L bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.26' da gösterilmiştir.



Şekil 4.26. RT13 boyarmaddesi renk gideriminde biyokütle miktarının etkisi. (Çalışma koşulları: Ortam pH'sı 2, Başlangıç boyarmadde konsantrasyonu 50 ppm, İnkübasyon süresi 60 dk., Çalkalama hızı 150 rpm, Ortam sıcaklığı 30 °C)

4.5.3. Çalkalama hızının renk giderimine etkisi

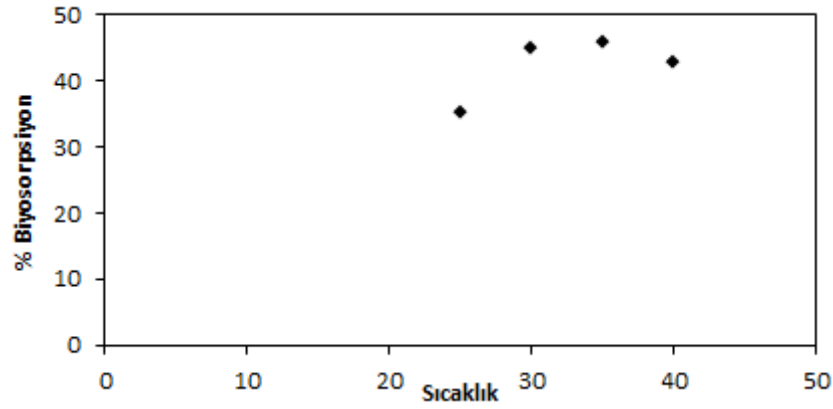
Talaromyces aculeatus (AMDC-14) biyokütlesi ile yapılan boyarmadde renk giderimi çalışmasında çalkalama hızının renk giderimine etkisinin incelenmesi için 0-50-100-150 ve 200 rpm aralığında çalkalama hızları denenmiş ve inkübasyon süresi sonunda çalkalama hızı olarak 150 rpm uygun görülmüştür. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.27'de gösterilmiştir.



Şekil 4.27. RT13 boyarmaddesi renk gideriminde çalkalama hızının etkisi. (Çalışma koşulları: Ortam pH'sı 2, Başlangıç boyarmadde konsantrasyonu 50 mg/L, İnkübasyon süresi 60 dk, Biyokütle miktarı 2 g/L, Ortam sıcaklığı 30 °C)

4.5.4. Sıcaklık değerin renk giderimine etkisi

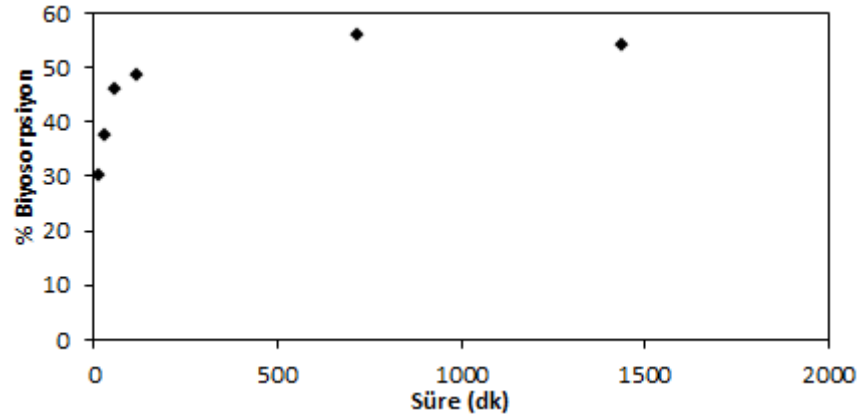
Talaromyces aculeatus (AMDC-14) biyokütlesi ile yapılan boyarmadde renk giderimi çalışmasında sıcaklığın renk giderimine etkisinin incelenmesi için 25, 30, 35 ve 40 °C sıcaklık değerleri incelenmiş ve en uygun sıcaklık değeri 35 °C bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.28’ de gösterilmiştir.



Şekil 4.28. RT13 boyarmaddesi renk gideriminde sıcaklık etkisi. (Çalışma koşulları: Ortam pH'sı 2, Başlangıç boyarmadde konsantrasyonu 50 ppm, İnkübasyon süresi 60 dk, Biyokütle miktarı 2 g/L, çalkalama hızı 150 rpm)

4.5.5. Sürenin renk giderimine etkisi

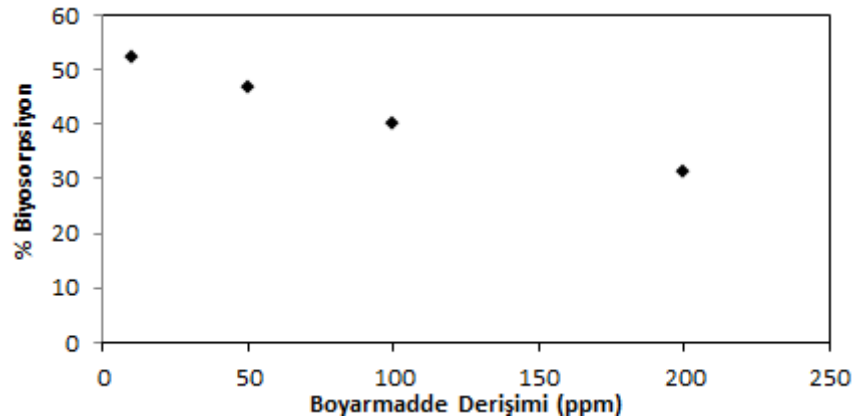
Talaromyces aculeatus (AMDC-14) biyokütlesi ile yapılan boyarmadde renk giderimi çalışmasında inkübasyon süresinin renk giderimine etkisinin belirlenmesi amacıyla 15-30-60-120 dk ve 12, 18 ve 24 saatler denenmiş ve en uygun süre 120 dk olarak seçilmiştir. Verilen sonuçlar (Şekil 4.29) optimum sıcaklık olarak seçilen 35°C’de elde edilmiştir.



Şekil 4.29. RT13 boyarmaddesi renk gideriminde sürenin etkisi. (Çalışma koşulları: Ortam pH'sı 2, Başlangıç boyarmadde konsantrasyonu 50 ppm, Çalkalama hızı 150 rpm, Biyokütle miktarı 2 g/L, Ortam sıcaklığı 35 °C)

4.5.6. Başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun renk giderimine etkisi

Talaromyces aculeatus (AMDC-14) biyokütlesi ile yapılan boyarmadde renk giderimi çalışmasında başlangıç boyarmadde konsantrasyonu etkisinin belirlenmesi için yapılan çalışmada 10, 50, 100 ve 200 ppm boyarmadde konsantrasyon değerleri denenmiş ve en uygun değer olarak 50 ppm belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.30'da gösterilmiştir.

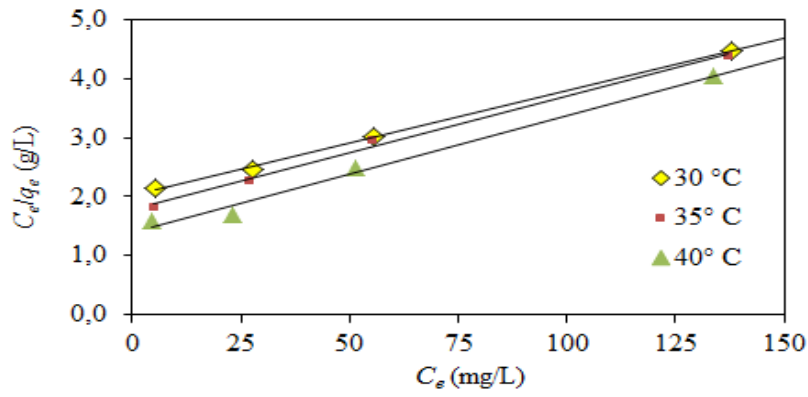


Şekil 4.30. RT13 boyarmaddesi renk gideriminde boyarmadde konsantrasyonunun etkisi. (Çalışma koşulları: Ortam pH'sı 2, İnkübasyon süresi 120 dk, Çalkama hızı 150 rpm, Biyokütle miktarı 2 g/L, Ortam sıcaklığı 35 °C)

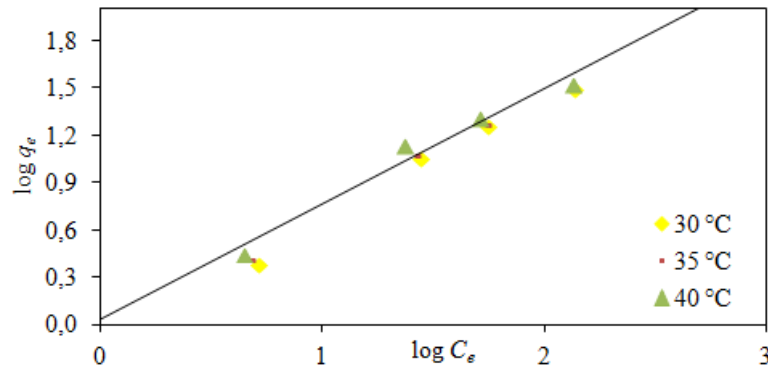
4.5.7. Biyosorpsiyon İzotermi

Talaromyces aculeatus (AMDC-14) biyokütlesi ile yapılan boyarmadde renk giderimi çalışmasında başlangıç boyarmadde konsantrasyonu etkisinin belirlenmesi için yapılan deney sonuçlarından elde edilen denge verileri Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri ile analiz edilmiştir. Elde edilen grafikler Şekil 4.31 ve 4.32’de gösterilmiştir. İzoterm model sabitleri ve korelasyon katsayıları Çizelge 4.8’de verilmiştir.

Biyokütlenin maksimum biyosorpsiyon kapasitesi değerleri 30 °C, 35°C ve 40°C sıcaklıklar için sırasıyla 47,619, 47,393, 41,494 mg/g olarak bulunmuştur. Literatürde verilen ile yapılan çalışmalarda da benzer sonuçlar elde edilmiştir(Vijayaraghavan ve Yun, 2008).



Şekil 4.31. *Talaromyces aculeatus* (AMDC-14) biyokütlesi ile RT13 boyarmaddesi biyosorpsiyonunun Langmuir izoterm model eğrileri



Şekil 4.32. *Talaromyces aculeatus* (AMDC-14) biyokütlesi ile RT13 boyarmaddesi biyosorpsiyonunun Freundlich izoterm model eğrileri

Çizelge 4.8 *Talaromyces aculeatus* (AMDC-14) biyokütlesi ile RT13 boyarmaddesi biyosorpsiyonunun izoterm model sabitleri ve korelasyon katsayıları

T(°C)	Langmuir izoterm modeli				Freundlich İzoterm modeli		
	q ₀	b	R ²	RL	K _f	n	R ²
30	56,50	0,0088	0,999	0,363-0,919	0,722	1,270	0,987
35	51,81	0,0108	0,995	0,316-0,903	0,883	1,339	0,988
40	50,76	0,0141	0,990	0,262-0,876	1,084	1,367	0,970

4.5.8. Termodinamik Analizi

Denklem 2.8'e göre çizilen $1/T$ 'ye karşı $\ln b$ grafiğinden faydalanarak elde edilen termodinamik parametreler Çizelge 4.9'da verilmiştir.

Gibbs serbest enerji değişiminin her üç sıcaklık için negatif değere sahip olması biyosorpsiyonun kendiliğinden olduğunun göstergesidir. ΔG° değerinin artan sıcaklık değerleri ile artan negatif değerlerde olması biyosorbentin boya moleküllerine olan ilgisinin sıcaklıkla arttığını gösterir. ΔH° 'nin pozitif değeri biyosorpsiyon sürecinin endotermik olduğunu, ΔS° 'nin pozitif değeri ise katı-sıvı yüzeyinde düzensizliğin arttığını göstermektedir. Düzensizlikteki artış boyada meydana gelen yapısal değişiklikleri ifade eder.

Çizelge 4.9 *Talaromyces aculeatus* (AMDC-14) biyokütlesi ile RT13 boyarmaddesi biyosorpsiyonunun termodinamik parametreleri

Sıcaklık (°C)	ΔG° (kJ /mol)	ΔH° (J /mol)	ΔS° (J/ molK)
30	-59,69	37,55	197,11
35	-60,67		
40	-61,66		

Optimizasyon çalışmalarının sonucu olarak;

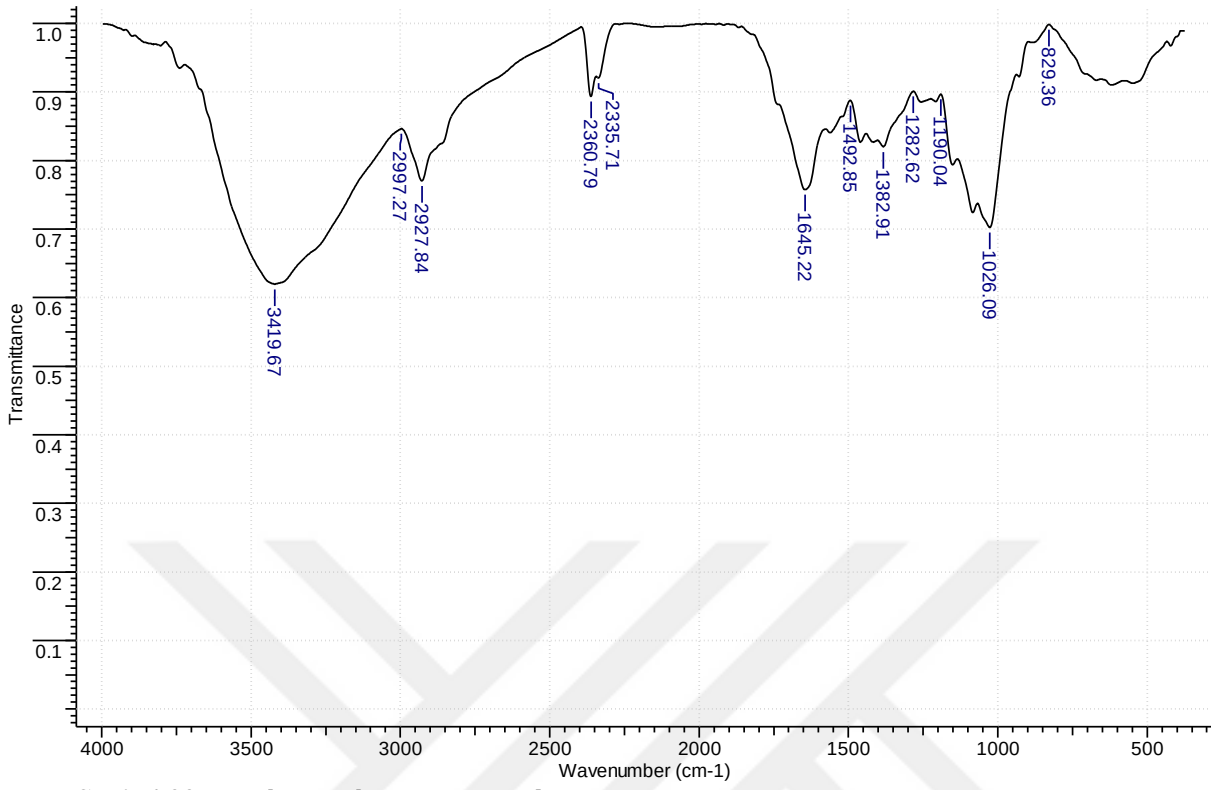
Çalışma sonucunda *Talaromyces aculeatus* (AMDC-14) biyokütlesi ile RM13, RM72, RS85 ve RT13 boyarmaddelerinin renk giderimi için en uygun koşullar belirlenmiştir. Belirlenen koşullar Çizelge 4.10'daki gibidir;

Çizelge 4.10. RM13, RM72, RS85 ve RT13 boyarmaddelerinin renk giderimi için seçilen en uygun koşullar

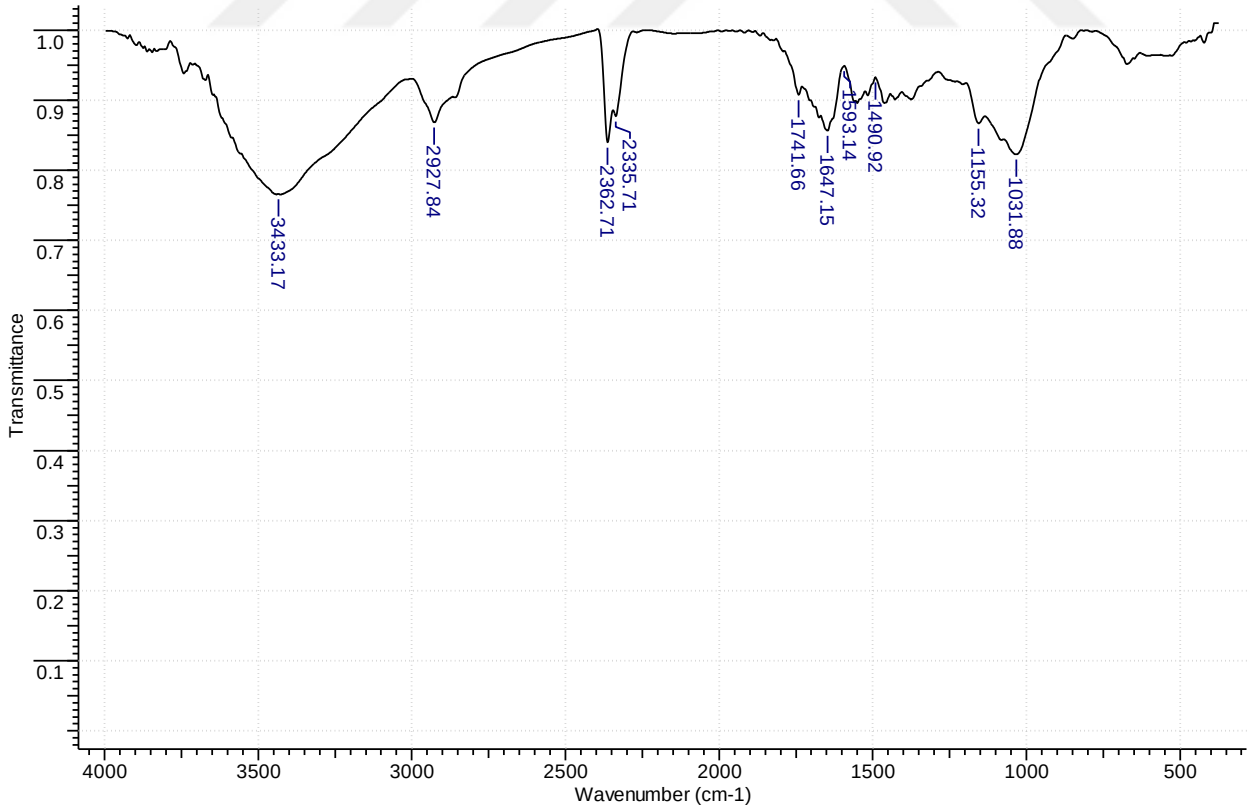
	RM13	RM72	RS85	RT13
Ph	2	2	2	2
Biyokütle miktarı (g)	2 g/L	1,2 g/L	2 g/L	2 g/L
Çalkalama hızı (rpm)	150 rpm	150 rpm	150 rpm	150 rpm
Ortam sıcaklığı (°C)	30 °C	30 °C	40 °C	35 °C
İnkübasyon süresi (dk)	120 dk	120 dk	120 dk	120 dk
Başlangıç boyarmadde konsantrasyonu (mg/L)	50	50	50	50
Boya giderimi (%)	52,57	51,25	48,13	48,41
Biyosorpsiyon kapasitesi (mg/g) (10-200 ppm)	3,20-32,10	4,56-71,30	2,77-20,67	2,62-31,30

4.6. FT-IR Analizi

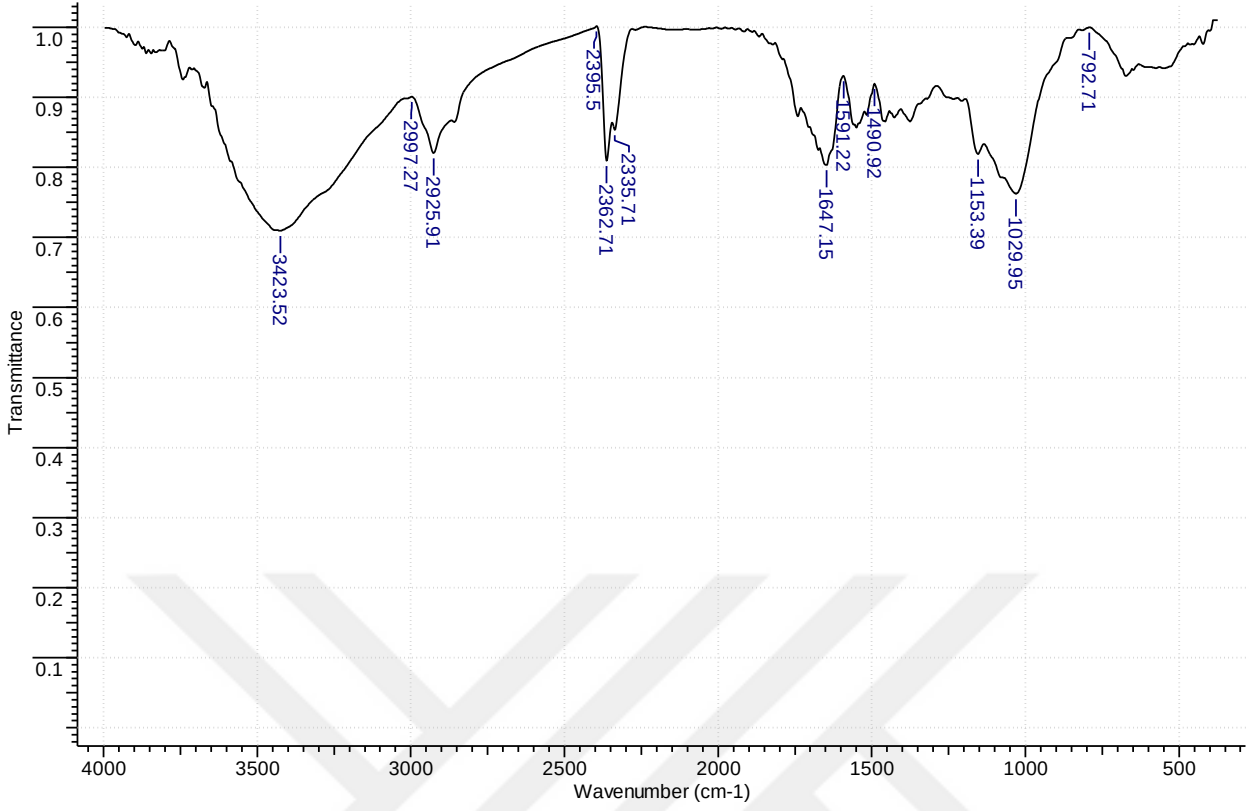
FT-IR analizleri biyosorbentin boyarmadde tutmada etkin olan gruplarını belirlemek için yapılmıştır. Analizler sonucu elde edilen grafikler Şekil 4.33- 4.37'de verilmiştir.



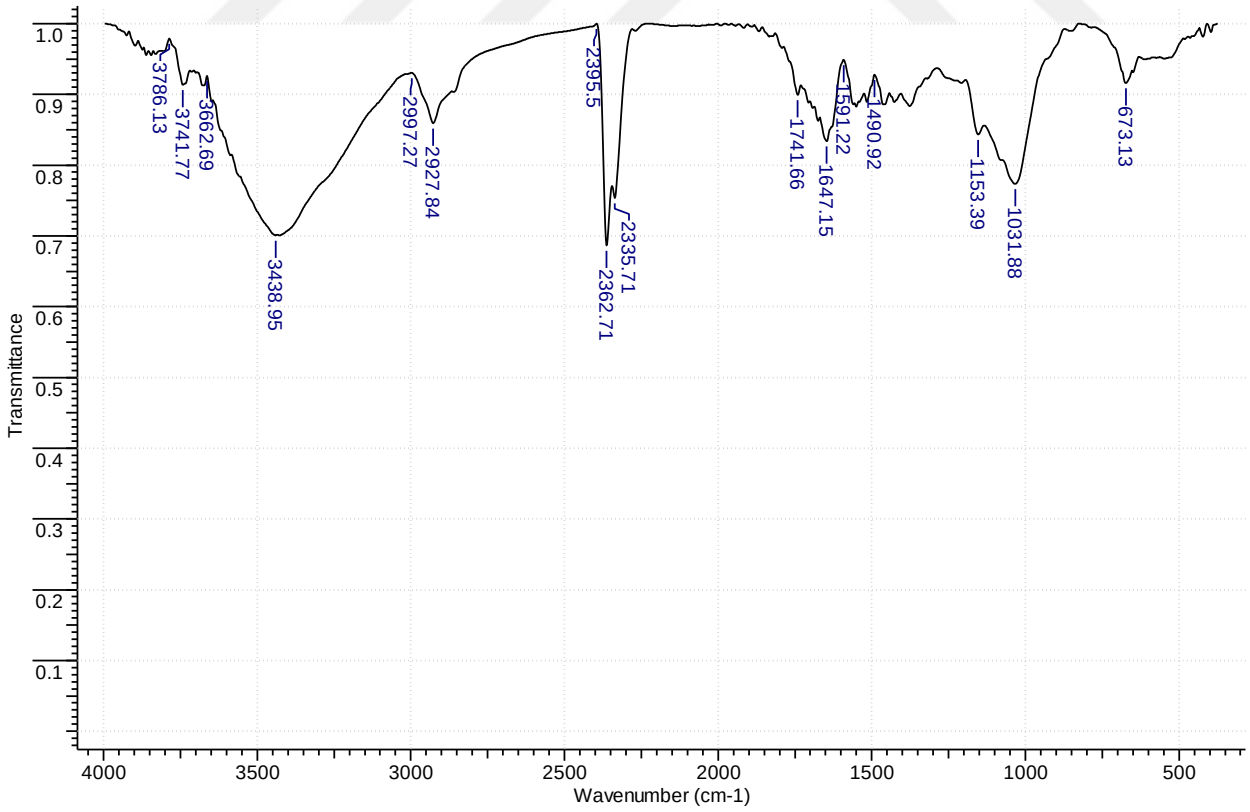
Şekil 4.33. Ham biyosorbent FT-IR analizi



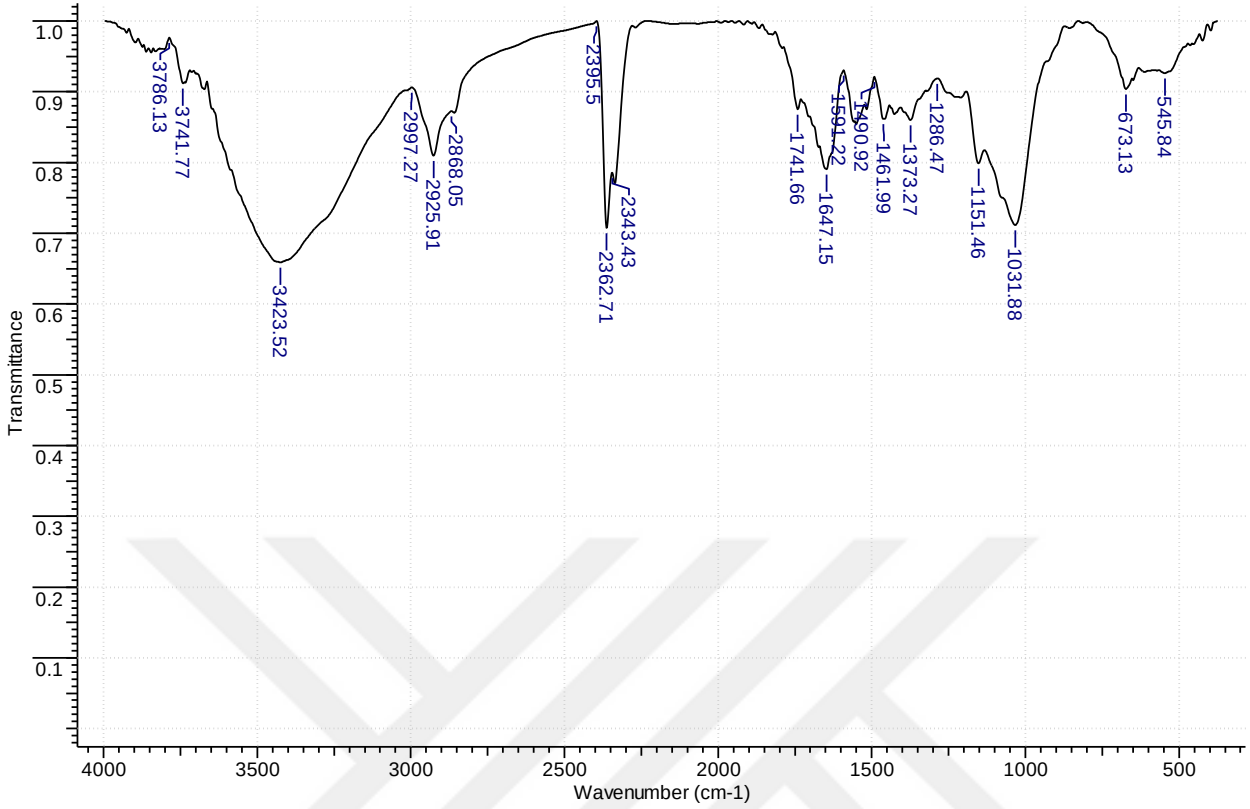
Şekil 4.34. RM13 boyarmaddesi ile muamele edilmiş biyosorbent FT-IR analizi



Şekil 4.35. RM72 boyarmaddesi ile muamele edilmiş biyosorbent FT-IR analizi



Şekil 4.36. RS85 boyarmaddesi ile muamele edilmiş biyosorbent FT-IR analizi



Şekil 4.37. RT13 boyarmaddesi ile muamele edilmiş biyosorbent FT-IR analizi

Çizelge 4.11. *Talaromyces aculeatus* (AMDC-14) biyosorbentinin ham ve RM13, RM72, RS85 ve RT13 ile muamelesi sonrasında yüzeydeki biyomoleküllerin değişimi

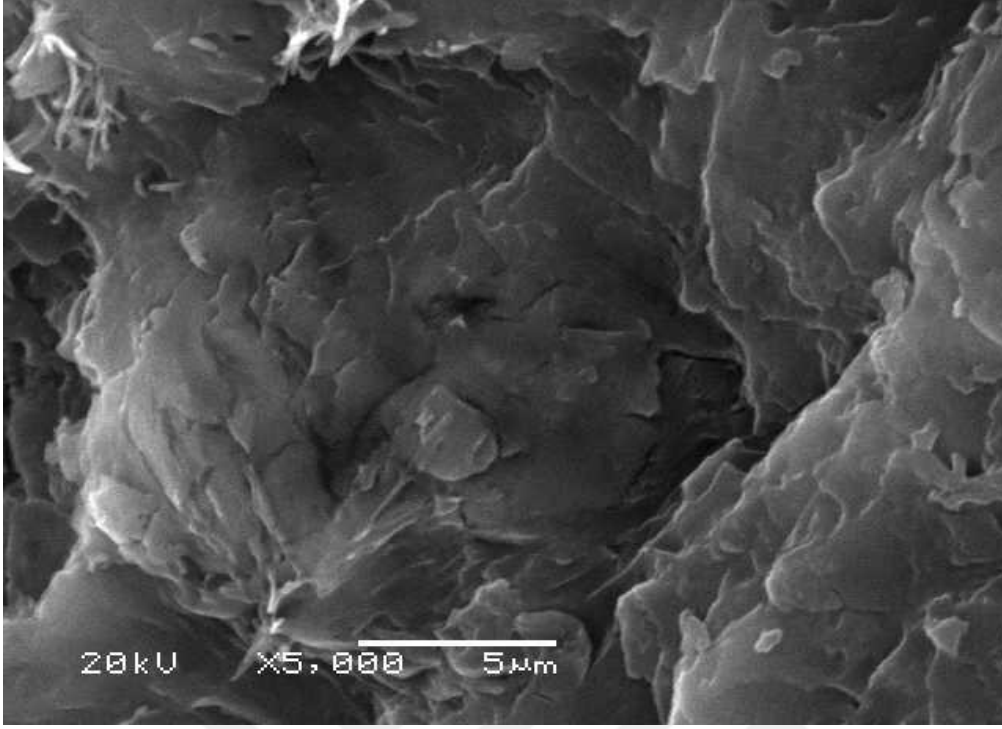
	Bant Pozisyonu (cm ⁻¹)				
	Biyosorbent	RM13 yüklü biyosorbent	RM72 yüklü biyosorbent	RS85 yüklü biyosorbent	RT13 yüklü biyosorbent
-OH/-NH Gerilmesi	3419	3438	3423	3438	3423
-CH Simetrik gerilme	2997-2927	2927	2997-2925	2997-2927	2997-2868
-CH Asimetrik gerilme	2360	2362	2362-2335	2362-2335	2362-2343

Çizelge 4.11.(devam) *Talaromyces aculeatus* (AMDC-14) biyosorbentinin ham ve RM13, RM72, RS85 ve RT13 ile muamelesi sonrasında yüzeydeki biyomoleküllerin değişimi

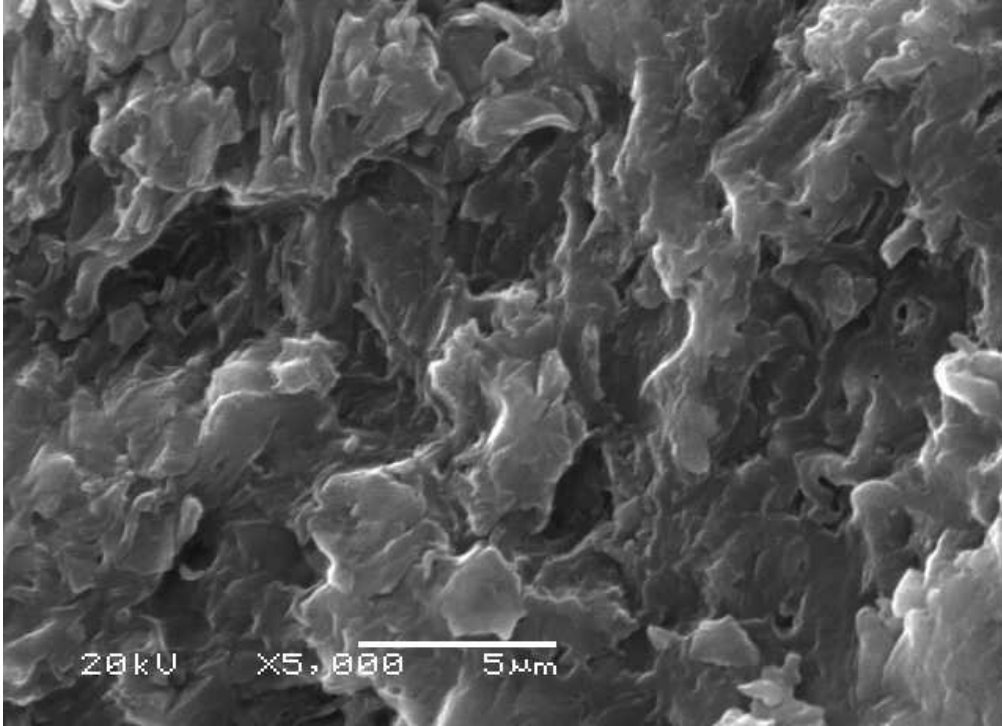
	Bant Pozisyonu (cm ⁻¹)				
	Biyosorbent	RM13 yüklü biyosorbent	RM72 yüklü biyosorbent	RS85 yüklü biyosorbent	RT13 yüklü biyosorbent
C=O Gerilmesi	---	1741	---	1741	1741
Amid-I bant	1645	1647	1647	1647	1647
Amid-II bant	1492	1593-1490	1591-1490	1591-1490	1490-1461
C-H Eğilmesi	1383-1282	---	---	---	1373-1286
-S=O Gerilme	1190	1155	1153	1153	1151
-C-O Gerilme	1026	1031	1029	1031	1031
-C-H Eğilmesi (aromatik)	829	---	792	673	673

4.7. SEM Analizi

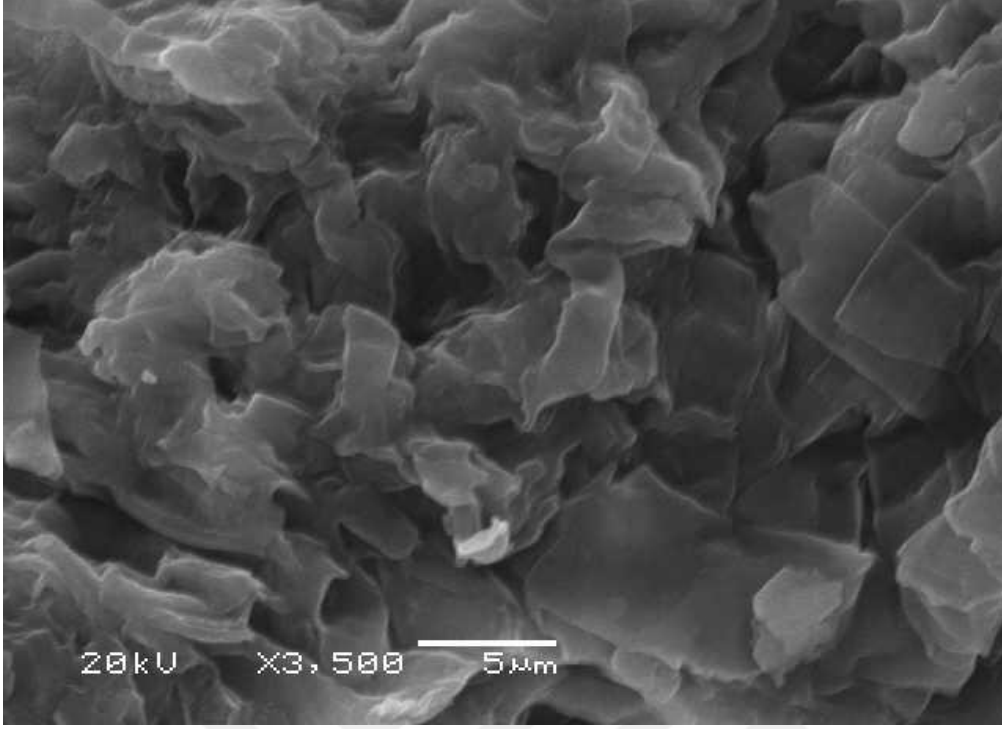
Asidik maden drenajından elde edilen boyarmadde ile muamele edilmemiş *Talaromyces aculeatus* (AMDC-14) biyosorbentinin yüzey görüntüsü ile boyarmadde ile muamele edilmiş *Talaromyces aculeatus* (AMDC-14) biyosorbentinin yüzey görüntüleri Şekil 4.38-4.42’de verilmiştir. Sem analiz görüntüleri Eskişehir Osmangazi Üniversitesi merkezi laboratuvarında çekilmiştir.



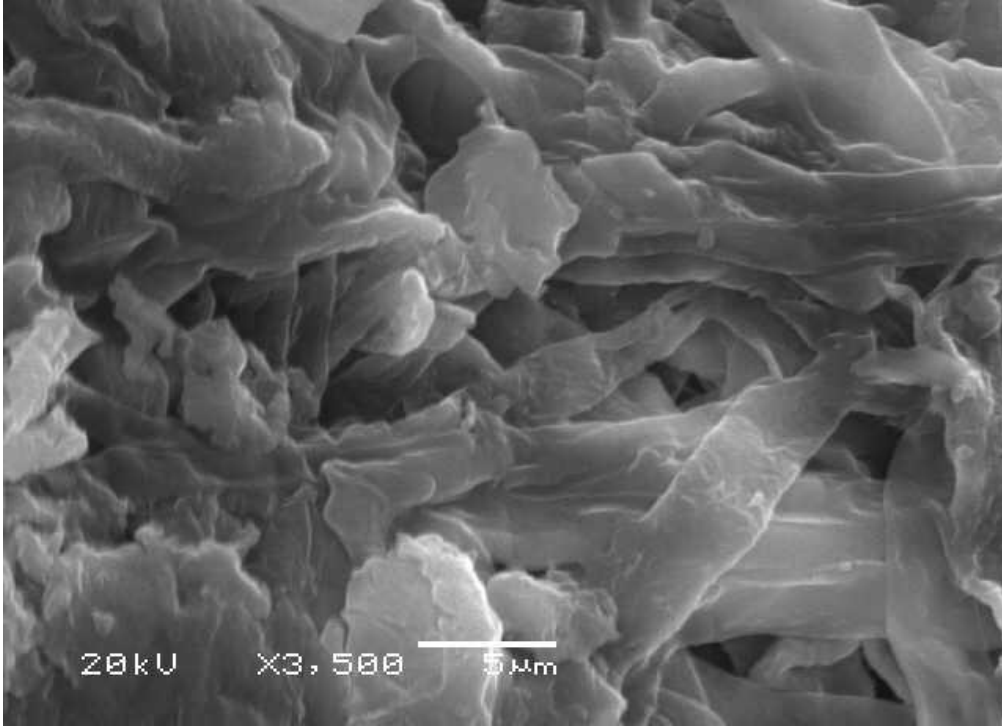
Şekil 4.38. Ham *Talaromyces aculeatus* (AMDC-14) biyosorbentinin yüzey görüntüsü



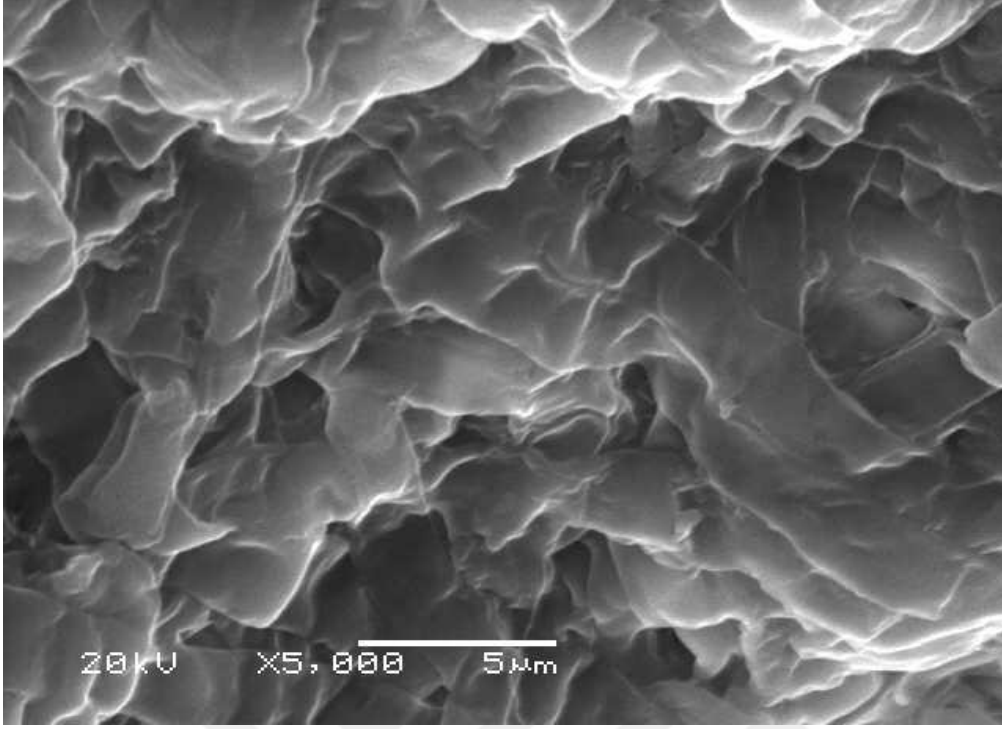
Şekil 4.39. RM13 boyarmaddesi ile muamele edilmiş biyosorbentin yüzey görüntüsü



Şekil 4.40.RM72 boyarmaddesi ile muamele edilmiş biyosorbentin yüzey görüntüsü



Şekil 4.41.RS85 boyarmaddesi ile muamele edilmiş biyosorbentin yüzey görüntüsü



Şekil 4.42.RT13 boyarmaddesi ile muamele edilmiş biyosorbentin yüzey görüntüsü

5.SONUÇ VE ÖNERİLER

Dünya nüfusu hızla artarken doğal su kaynaklarının azalması su ihtiyacını beraberinde getirmektedir. Dolayısıyla su kirliliği kontrolü büyük önem kazanmıştır. Endüstriler su kirliliğinde önemli rol oynamaktadır. Tekstil endüstrisinde bunlardan biridir. Bu nedenle boyarmadde içeren tekstil endüstrisi atık sularından renk giderim süreçleri ekolojik açıdan büyük önem kazanmaktadır. Günümüzde boyarmaddelerin giderimi büyük oranda fiziksel ve kimyasal yöntemlerle gerçekleştirilmektedir. Ancak bu yöntemlerin maliyeti oldukça yüksektir ve ortaya çıkan büyük miktardaki konsantre atık suyun arıtımı problemlere neden olmaktadır. Bu nedenle büyük hacimli atık sulardaki boyarmaddelerin etkili ve ekonomik bir şekilde giderilebilmesi için biyoteknoloji gibi alternatif yöntemlere gereksinim duyulmaktadır.

Biyosorpsiyon kirleticilerin atıksulardan uzaklaştırılması için ölü ya da inaktif biyosorbentlerle yapılan alternatif bir teknolojidir. Biyosorpsiyonda kullanılan biyolojik malzemeye biyosorbent denir. Bu biyolojik malzemeler; bakteriler, algler, mantarlar, küfler vb. canlılardır. Son yıllarda birçok biyokütlenin biyosorbent özelliği karakterize edilmiştir. Bu biyokütleler karboksil, sülfat, fosfat ve amino grupları gibi farklı fonksiyonel gruplar içermektedir. Bu biyokütleler arasında mikrobiyolojik üretim sonucu ortaya çıkanlar, şeker üretiminde ortaya çıkan atıklar, yengeç kabuğu, yemiş kabukları, çay yaprağı atıkları, pirinç kabukları, tarım ve fermentasyon atıkları vb maddeler de yer almaktadır (Aksu ve Çağatay, 2006).

Bu tez çalışmasında, Eskişehir Sarar giyim tekstil san. ve tic. a.ş. temin edilen tekstil endüstrisinde kullanılmakta olan reaktif boyarmadde grubundan RM13, RM72, RS85 ve RT13 boyarmaddeleri çalışılmış ve bu boyarmaddeler için renk giderimi araştırılmıştır. Biyosorbent olarak asidik maden drenajından elde edilen *Talaromyces aculeatus* (AMDC-14) hücreleri kullanılmıştır. Çalışmada boyarmaddelerin biyolojik giderimi için en uygun koşullar belirlenmiştir.

Asidik çevrelerden elde edilen mikroorganizmalar, biyosorpsiyon çalışmaları için doğal materyal olmalarının yanında yüksek biyosorpsiyon kapasitesine sahiptirler. Pozitif veya negatif yüklü boya moleküllerini etkisi altına alarak çalışır. Biyosorbentler içinde

farklı fonksiyonel grupların olması onları daha seçici ve daha yetenekli hale getirir. Çeşitli biyosorbentler üzerinde yapılan çalışmalar, konvensiyonel arıtma sistemleri için umut verici olduğunu göstermektedir (Srinivasan ve Viraraghavan, 2010). Bazı çalışmalar asiditenin önemli olduğunu göstermiştir, çok asitli ortam (pH 3) ile hafif asitli (pH 4-5) ortamdaki biyosorpsiyon kapasitesi oranları farklılık göstermiştir (Han ve Yung, 2007). Asidik boyalar genellikle, tekstil atık suyunun pH değeri alkali ise, asidik koşullarda absorbe edilir (Won vd., 2008). Bu nedenle birçok çalışmada modifiye edilmiş biyokütle kullanılmaktadır. Modifiye çalışmalarını yapmamak adına, asidik çevrelerden elde edilen mikroorganizmalar, adsorpsiyon çalışmalarında avantaj sağlamaktadır.

Elangovan ve arkadaşlarının yaptıkları bir çalışmada bakterilerin, fungusların, bitkilerin ve alg hücrelerinin adsorpsiyon kapasiteleri incelenmiştir (Elangovan vd., 2008, Kang vd., 2007). Bu organizmalar arasında, doğal çevre şartlarında canlı kalabilen fungusların, biyoteknolojik çalışmalar için daha uygun bulunmuştur (Sandana Mala vd., 2006). Funguslar, boyarmaddeleri ve ağır metalleri adsorblama, tolere edebilme mekanizmasına sahiptir, bu yüzden iyileştirme işlemlerinde tercih edilmektedir (Volesky, 2007). Fungusların biyosorbent olarak kullanılmasının en önemli nedenlerinden birisi kitin, glukan, mannan, karboksil üzerindeki protein ve diğer polimerler, fosforil, hidroksil, amino, amin ve imidazol, fonksiyonel gruplar içeren diğer polimerler de dahil olmak üzere hücre duvarı bileşenleri içermeleridir (Ramrakhiani vd., 2011). Asidik çevrelerde yaşayan bazı fungus türlerinden *Talaromyces*, *Penicillium*, *Scytalidium*, *Bahusakala*, *Phoma*, ve *Heteroconium* cinsleri sert koşullara toleransa sahiptir (López-Archilla vd., 2004). Biyolojik çeşitlilik verilerine katkının yanı sıra, bu fungus türlerinin degradasyon, iyileştirme, biyosorpsiyon stratejileri, biyolojik birikim ve önemli çevresel kirleticilerin biyolojik artışıdaki dönüşüm araştırılmıştır (Reuben vd., 2008).

Talaromyces sp., selüloz, amilaz, ve kitinaz gibi çeşitli ticari enzimleri üretebilme yeteneğine sahiptir (McHale ve Morrison 1986; Bunni vd., 1989) bu şekilde, fungus biyokütlesi biyosorpsiyon teknolojisinde kullanım için önemli bir kaynaktır. Güçlü asidik koşullara toleransı olan bu organizmalar, biyoteknolojik çalışmalarda kullanım ve asidik tekstil atıksuyunun giderimi için önemli potansiyele sahiptir (Pearce vd., 2003; Bireller vd., 2012; Çabuk vd., 2013; Aytar vd., 2015).

Cristina Romero ve arkadaşlarının *T.helicus* ile yaptığı bakır ve bifenil detoksifikasyonu çalışmasında, *T.helicus* bakıra direnç göstermiştir. Bakır adaptasyonu, fizyolojik mekanizmalar sonucu ve aktif biyokimyasal prosesler sunumunda bakır ve diğer metallere direnç göstermiştir (Cristina romera vd.,2006)

Bengtsson ve arkadaşlarının *T.emersonii* ile yaptığı uranyum biyosorpsiyonu çalışmasında, termofilik organizma olan *T.emersonii* glikoz içeren ortamdaki büyümenin ardından sulu çözeltiden uranyum alma yeteneği incelenmiştir. Biyokütle sulu çözeltiden uranyum ve diğer metalleri alma yeteneği yeterli bulunmuştur (Bengtsson vd., 1995).

Cernansky ve arkadaşlarının ısıya dayanıklı fungus (*Neosartorya fischeri*, *Talaromyces wortmannii*, *Talaromyces flavus*, *Eupenicillium cinnamopurpureum*) ile yaptığı arsenik giderim çalışmasında, uçucu arsenik miktarı ve biyosorpsiyon için ısıya dayanıklı fungus türlerini değerlendirmiş ve uçucu arsenik üzerinde pH'nın etkisini gözlemlemiştir. En iyi etki *Neosartorya fischeri* straininde gözlemlenirken en düşük etkinin ısıya dayanıklı olmayan *Aspergillus niger* de olduğu tespit edilmiştir. *Talaromyces wortmannii*, *T. flavus*, *Eupenicillium cinnamopurpureum* suşlarında kayda değer bir etki gözlemlenememiştir (Cernansky vd., 2007).

Biyosorpsiyon çalışmalarında en önemli çevresel faktörlerden bir tanesi ortamın pH değeridir. Çalışmamızda en uygun pH değerini belirlemek için pH 1,0-7,0 arasında boyarmadde çözeltileri hazırlanmış ve en uygun pH değerleri belirlenmiştir. pH değerlerini ayarlamak için HCl ve NaOH çözeltileri kullanılmıştır. Denenen değerler arasında en yüksek değer pH 2'de RM13 boyarmaddesi için verim %51,50; RM72 boyarmaddesi için %43.38; RS85 boyarmaddesi için %37.41 ve RT13 boyarmaddesi için verim %42.91 olarak bulunmuştur (Şekil 4.1, 4.9, 4.17, 4.25).

Düşük pH değerlerinde biyosorbent yüzeyi protonca zengin olduğu için negatif yüklü boyarmadde anyonları pozitif yüklü biyosorbent bölgeleri arasındaki elektrostatik etkileşimi artırmakta ve bu da boyarmadde biyosorpsiyonun da artışa neden olmaktadır (Chiou ve Chuang, 2006). Bu nedenle, benzer çalışmalarda elde edilen yüksek giderim değerleri asidik pH değerlerinde olmaktadır. Genellikle boyarmaddeye de bağlı olarak bulunan pH değerleri 1,0-3,0 arasında değişmektedir (Aksu, 2003; Aksu ve Tezer; 2005).

Çolak ve arkadaşları, *Paenibacillus macerans* ile yaptığı asidik boyarmadde biyosorpsiyonunda optimum pH'ı 1,0 olarak belirlemişlerdir (Çolak vd., 2009). Akar ve arkadaşları, *Agaricus bisporus* makrofungusu ve *Thuja orientalis* kozalağının karışık biyosorbentini kullanarak kesikli ve sürekli sistemde Reaktif Mavi 49 boyarmaddesinin biyosorbsiyonunu çalışmışlar ve optimum pH 1,0 olarak bulmuşlardır (Akar vd., 2009). Akar ve arkadaşları, *Paenibacillus macerans* ile yaptığı asidik boyarmadde biyosorpsiyonunda optimum pH'ı 1,0 olarak belirlemişlerdir (Akar vd., 2009). Güngörmedi ve arkadaşları, yaptığı çalışmada *Trametes versicolor* üzerine Reaktif Red 198'in biyosorpsiyonunda pH 1-10 aralığında çalışılmış ve en yüksek boyarmadde giderimi % 82,21 ile pH 2,0 değerinde elde etmişlerdir (Güngörmedi vd., 2009). Tunalı ve arkadaşları, *Aspergillus parasiticus* ile Reaktif Red 198 in biyosorpsiyonunda optimum pH değerini olarak pH 2,0 değerini bildirmişlerdir. *Agaricus bisporus* makrofungusu ve *Thuja orientalis* üzerine Reaktif Mavi 49 biyosorbsiyonunu çalışmışlar ve optimum pH 1,0 olarak bulmuşlardır (Tunalı vd., 2009).

pH ile ilgili tüm çalışmalar, biyosorpsiyon kapasitesi açısından pH'ın önemli olduğunu ortaya koymaktadır. pH'ın 2,0 olması hücre yüzeyindeki bağlanma bölgelerinin protonlarla kaplanmasında neden olmuştur. Çalıştığımız RM13, RM72, RS85 ve RT13 boyarmaddeleri reaktif boyarmaddeler olmaları nedeniyle negatif yüklüdür. Boyarmadde biyosorbent arasındaki elektrostatik etki pH düştükçe artış göstermektedir. Böylelikle de biyosorpsiyon kapasitesi yükselmektedir. pH'ın arttırılması durumunda da hücre yüzeyi negatif yüklenmekte ve boyarmadde ile hücre yüzeyi arasında itme oluşmaktadır. Böylelikle biyosorpsiyon kapasitesi düşmektedir.

Metallerin çözeltideki kimyası, biyokütle içinde bulunan fonksiyonel grupların aktivitesine ve metalik iyonların arasındaki rekabete neden olmaktadır. Birçok çalışmada, düşük pH değerlerinde adsorpsiyon hızının düşük olduğu görülmektedir. Bu duruma sebep olarak da hücre yüzey yükünün pozitif olması ve H_3O^+ iyonlarının hücreye bağlanmak için metal katyonlarıyla rekabetlerinden kaynaklandığı gösterilebilir. Hücrelerin izoelektrik noktaları üzerindeki pH değerlerinde, hücre yüzeyi negatif yüklü olup; hücre duvarında bulunan kimyasal fonksiyonel gruplar metal katyonlarının hücreye bağlanmasını hızlandıracığından adsorpsiyon hızı yükselmektedir.

Biyokütle miktarı çalışmasında RM13 boyarmaddesi için 2 g/L, RM72 boyarmaddesi için 1.2 g/L, RS85 için 2 g/L ve RT13 için 2 g/L en yüksek verimi göstermiştir. Verimler sırası ile %51,5; %50,26; %37,41 ve %42,91 olarak bulunmuştur (Şekil 4.2, 4.10, 4.18, 4.26). Biyokütle miktarı arttıkça verimin düştüğü gözlenmiştir. Büyük ölçekli düşünerek olursak az miktarda biyokütle kullanımı ile elde edilen giderim yüzdeleri oldukça yüksek bir başarıya sahiptir. Biyokütle miktarının artmasıyla ilk anda yüzeyde tutunma hızındaki artış, biyokütle-boya ara yüzeyinde fonksiyonel grupların değişebilir olması ve değişim için uygun ortamın sağlanmış olmasıyla açıklanabilir (Altun 2007). Biyokütle miktarının düşük düşük miktarlarında bile uygun verimler elde edilmiştir. Sorbent miktarı artırılırsa daha fazla aktif merkez oluşacağından tutunmanın artması beklenir ancak biyokütle miktarındaki artış mikroorganizmaların adsorptif merkezleri arasında engellemeye kütle transfer mekanizmasında dirence yol açmaktadır.

Çalkalama hızının biyosorpsiyon sürecini biyokütleyle boyarmaddenin temas etme hızı açısından etkisi olacağı düşünülmüştür. Denenen değerlerin artışı ile % verimin de önce arttığı sonra azaldığı gözlemlenmiştir. Ayrıca büyük ölçekli bir arıtım düşünüldüğünde uygulaması en kolay koşulların sağlanması tercih edileceğinden dolayı çalışmada çalkalama hızının en uygun değeri 150 rpm olarak seçilmiştir. RM13, RM72, RS85 ve RT13 boyarmaddeleri için 150 rpm'da elde edilen verimler sırasıyla %51,50; %50,26; %37,41 ve %44,81'dir (Şekil 4.3, 4.11, 4.19, 4.27).

Knapp ve arkadaşları, Orange II boyasının statik koşullarda %45 oranlarında boya giderimi gerçekleştirirken çalkalamalı koşullarda bu değerlerin %97'lere çıktığını belirtmişlerdir (Knapp vd.,1996). Yeşilada ve arkadaşları, *F.trogii* pelletlerinin çalkalamalı ve statik ortamlarda Astrazone Kırmızı FBL'yi renk giderim yeteneğine bakmışlar. Elde ettikleri sonuçlara göre çalkalamalı ortamda 2 saat içinde %72 renk giderimi sağlanırken statik ortamda bu oranın düştüğünü belirtmişlerdir (Yeşilada vd., 2002). Yine Yeşilada ve arkadaşları tarafından yapılan bir başka çalışmada *Phanerochaete chrysosporium* pelletlerinin indigo boyasını renk giderimini çalkalamalı ve statik ortama denemiş ve çalkalamalı ortamdaki renk gideriminin statik ortama göre daha başarılı olduğunu ve %95'lere varan renk giderim sonuçlarına ulaşıldığı ifade edilmiştir (Yeşilada vd., 2003).

Atıksuyun sıcaklığının yüksek olması herhangi bir kirlilik içermese de alıcı ortamdaki oksijenin çözünürlüğünü ciddi derecede olumsuz etkiler. Bu sebeple sıcaklık biyosorpsiyon kapasitesini ve biyokütleyle etkileyen önemli etmenlerden bir tanesidir (Fu ve Viraraghavan, 2001; Banat vd., 1996).

Sıcaklık optimizasyonu çalışmasında 30, 35, 40 °C değerlerinde denenmiş olup en yüksek verim RM13 için %52,11 ile 35 °C’de; RM72 için %51,14 ile 35 °C’de; RS85 için %47,15 ile 40 °C’de ve RT13 için %45,96 ile 35 °C’de elde edilmiştir (Şekil 4.4, 4.12, 4.20, 4.28). Bu sıcaklık değerinin çevresel uygulamalar açısından ulaşılabilir olduğu söylenebilir. Sıcaklık her boya için farklı etkiler oluşturmuştur. Ancak bu etkilerin çok büyük farklar içermediği gözlenmektedir.

Sıcaklığı önemli bir parametre olarak kullanan Banat ve arkadaşları, boyalı atıksuların biyosorpsiyonunun optimum koşullarının 50-60 °C’de olduğunu vurgulamışlardır (Banat vd., 1996). Zheng ve arkadaşları, Rhodamin B’nin biyosorpsiyonunda ortam sıcaklığının 5-45°C olduğu ortamlarda çalışmışlardır (Zheng vd., 2005). Çetin ve Dönmez, tarafından yapılan çalışmada, tekstil boya atık sularından izole edilerek melasta büyütülmüş karışık kültürlerle kesikli bir anaerobik sistemde tekstil atık sularından yüksek renk giderimi için optimum şartları belirlemişlerdir. Renk giderimi için optimum pH değeri bütün boya numuneleri için 8 olarak tespit edilmiştir. 24 saatlik inkübasyon süresi baz alınarak yapılan uygulamada, karışık kültürlerin en yüksek renk giderme oranı Reaktif Kırmızı RB için %94,9, Reaktif Siyahı B için %91, Remazol Mavisi için %63,6 olarak bulunmuştur. 12 saat inkübasyon süresi ve 35 °C’de Reaktif Kırmızı RB için renk giderimi %82-98 civarında elde edilmiştir (Çetin ve Dönmez, 2005). Patel ve Suresh, *A. foetidus*’a Reaktif Siyah 5’in biyosorpsiyonunda optimum sıcaklığın 50 °C olduğunu tespit etmişlerdir (Patel ve Suresh, 2008). Aksu ve Karabayır’ın *R. arrhizus* *T. versicolor* ve *A. niger*’e Gryfalan Black RL’nin biyosorpsiyonunda optimum sıcaklığı 35 °C bulmuşlardır (Aksu ve Karabayır, 2008). Yu ve arkadaşları, *S. cerevisiae* üzerine methylene blue, rhodamine B ve basic magenta’nın biyosorpsiyonunda 35 °C’yi optimum sıcaklık olarak bulmuşlardır (Yu vd., 2009). Anjaneya ve arkadaşları, *Penicillium* sp.’ye Acide violet’in biyosorpsiyonunda 35 °C’yi optimum sıcaklık olduğunu bulmuşlardır (Anjaneya vd., 2009). Akar ve arkadaşları, *A. parasiticus*’a Reaktif Kırmızı 198’in biyosorpsiyonunda 50 °C’yi optimum sıcaklık olarak tespit etmişlerdir (Akar vd.,

2009). Xiong ve arkadaşları, *A. niger*'e Direct Blue 199'un biyosorpsiyonunda optimum sıcaklığın 45 °C'de olduğunu bulmuşlardır (Xiong vd., 2009). Erden ve arkadaşları, *T. versicolor*'a Sirius Blue K-CFN'nin biyosorpsiyonunda optimum sıcaklığı 26 °C olarak belirlemişlerdir (Erden vd., 2011). Yang ve arkadaşları, *Penicillium* YW 01'e Acid Black ile Congo Red biyosorpsiyonunu optimum sıcaklığı 40 °C olarak bulmuşlardır (Yang vd, 2011).

Tekstil boyarmaddeleri içeren atıksular, boyama işlemleri gereği, genellikle yüksek sıcaklıkta (50-90 °C) olmaktadır. Bilindiği gibi herhangi bir kirlilik içermese de atıksuyun sıcaklığının yüksek olması alıcı ortamdaki oksijenin çözünürlüğünü ciddi derecede olumsuz etkileyecektir. Bu nedenledir ki sıcaklık biyosorpsiyon kapasitesini ve biyokütleyi etkileyen önemli etmenlerden bir tanesidir (Fu ve Viraraghavan, 2001; Banat vd., 1996).

Biyosorpsiyonun süresi biyosorbentin ve boyanın yapısına bağlıdır. Süre optimizasyon çalışması RM13 için 35; RM72 için 35; RS85 için 40 ve RT13 için 35 °C sıcaklıklarda (sıcaklık optimizasyon sonucu elde edilen sıcaklık değerleri) 15, 30, 60,120 dk ve 12, 24 saat ile çalışılmıştır. Tüm boyalar için tüm sıcaklık değerlerinde biyosorpsiyon önce artış gösterirken daha sonra biyokütlenin doyumluğa ulaşmasının ardından verimliliğin düştüğü gözlenmiştir. Her bir boyarmadde için en uygun biyosorpsiyon 120 dk olarak belirlenmiştir. RM13 için %52,5; RM72 için %51,55; RS85 için %48,13 ve RT13 için %48,41 renk giderimi göstermiştir (Şekil 4.5, 4.13, 4.21, 4.29). Tüm sıcaklık değerlerinde süre ile giderim artmakta ve doyumluğa ulaşılması ile bu artış sabitlenmektedir. Ancak endüstriyel ölçekte çalışılması planlandığı takdirde verimli olması açısından en uygun koşul alınrsa 120 dk olacaktır.

Wafaa ve arkadaşları, *Aspergillus niger* ile Direkt Violet 1 ile yaptıkları bir çalışmada temas süresini 72 saat olarak belirlemişlerdir (Wafaa vd., 2009). Ali ve El-Mohamedy, funguslarla yaptıkları bir çalışmada 9 günlük inkübasyon süresini en yüksek verim alındığı aralık olarak belirlemişlerdir (Ali ve El-Mohamedy, 2011). Tatoba ve arkadaşları, *Galactomyces geotrichum* ile yaptıkları bir çalışmada temas süresini 24 saat olarak belirlemiştir (Tatoba vd., 2011).

Boya konsantrasyonu çalışmasında, RM13 boyarmaddesi için 10, 50, 100 ve 200 ppm boyarmadde konsantrasyonunda elde edilen q değerleri sırası ile 3,20 (%59,57 giderim), 13,23 (%51,83 giderim), 22,42 (%42,81 giderim), 32,10 (%33,39 giderim) şeklindedir.

RM72 boyarmaddesi için 10, 50, 100 ve 200 ppm boyarmadde konsantrasyonunda elde edilen q değerleri sırası ile 4,56 (%52,14 giderim); 16,29 (%51,25 giderim); 38,82 (%48,37 giderim); 71,30 (%43,65 giderim) şeklindedir.

RS85 boyarmaddesi için 10, 50, 100 ve 200 ppm boyarmadde konsantrasyonunda elde edilen q değerleri sırası ile 2,77 (%53,17 giderim); 51,16 (%47,87 giderim); 16,52 (%34,55 giderim); 20,67 (%21,36 giderim) şeklindedir.

RT13 boyarmaddesi için 10, 50, 100 ve 200 ppm boyarmadde konsantrasyonunda elde edilen q değerleri sırası ile 2,62 (%52,32 giderim); 11,84 (%46,87 giderim); 18,64 (%40,29 giderim); 31,30 (%31,33 giderim) şeklindedir.

Fu ve Viraraghavan, *T. versicolor* ile yaptıkları renk giderimi çalışmasında 50 mg/L boyarmadde derişimleri ve 9 günlük inkübasyon sonucunda indigo carmin, Reaktif Mavisi 15, Asit Violet, Reaktif Siyah 5, Asit Mavisi 25 ve Asit Siyah 45 boyarmaddeleri içeren ortamlarda sırası ile 14,90; 37,80; 13,45; 5,65; 27,8 ve 49,0 mg/L renk giderimi sağlandığını rapor etmişlerdir (Fu ve Viraraghavan., 2001). Bayramoğlu ve arkadaşları, *P. chrysosporium*'un 600 mg/L konsantrasyonda kapasitesini 156,9 mg/g olarak bulmuşlardır (Bayramoğlu vd., 2006). Patel ve Suresh, *A. foetidus* ile 100 mg/L konsantrasyonda Reaktif Siyah 5'in biyosorpsiyonunda kapasitenin 106 mg/g olduğunu göstermişlerdir (Patel ve Suresh., 2008). Prigione ve arkadaşları, *C. elegans*, *R. pussilus*, *R. stolonifer* ile RSBR'nin sulu ortamdan biyosorbsiyonunda, konsantrasyonu 5000 mg/L olan çözeltide 24 saatte % 35-81 oranında giderim sağlamışlardır (Prigione vd., 2008). Won ve arkadaşları, *C. glutamicum* üzerine Remazol Orange 16'nın biyosorpsiyonunu 500 mg/L konsantrasyon da kapasiteyi 156.6 mg/g olarak bulmuşlardır (Won vd., 2009). Yu ve arkadaşları, modifiye SC ile Methylene blue, Rhodamine B ve Basic magenta'nın biyosorbsiyonunu araştırmışlardır. Konsantrasyonu 50 mg/L çalıştıkları deneylerde kapasitelerin sırasıyla 896.6, 267.4 ve 719 mg/g olduğunu tespit etmişlerdir (Yu vd., 2009). Anjaneya ve

arkadaşları, *Penicillium* sp. ile Acide Violet'in biyosorpsiyonunu çalışmışlardır. Kontrasyonu 30 mg/L olan çözeltide 12 saatin sonunda kapasiteyi 5.88 mg/g olarak elde etmişlerdir (Anjayena vd., 2009). Ali ve arkadaşları, *A. flavus* ve *A. solani* üzerine Malachite greenin renk giderimini yapmışlardır. Konsantrasyonu 30µM olan çözeltide *A. flavus* ve *A. solani* tarafından 6 günün sonunda % 92 - 99 arasında renk giderimi sağlamışlardır (Ali vd., 2009). Sadhasivam ve arkadaşları, *T. harzianum* üzerine Rhodamine 6G ve Erioglaurine'nin biyosorpsiyonunda konsantrasyonu 50 mg/L olan çözeltide kapasiteleri sırasıyla 3.45 mg/g, 3.14 mg/g olarak bulmuşlardır (Sadhasivam vd., 2009). Xiong ve arkadaşları, *A. niger* üzerine Direct Blue 199'un biyosorpsiyonunda konsantrasyonu 400 mg/L olan çözeltide kapasiteyi 29,96 mg/g olduğunu bulmuşlardır (Xiong vd., 2010).

İzoterm deneylerinde elde edilen sonuçlar; RM13 için Şekil 4.7 ve 4.8'de, RM72 için Şekil 4.15' ve 4.16'da, RS85 için Şekil 4.23 ve 4.24'de, RT13 için Şekil 4.31 ve 4.32'de gösterilmiştir. İzoterm model sabitleri ve korelasyon katsayıları ise sırasıyla; Çizelge 4.2, 4.4, 4.6, 4.8'de verilmiştir.

Langmuir izoterm modeline göre R^2 değerleri sırasıyla 0,998- 0,999-0,997-0,995 olarak bulunmuştur. Freundlich izoterm modeli sonuçlarına göre R^2 değerleri sırasıyla 0,9857-0,997-0,937-0,988 olarak bulunmuştur ve sürecin Langmuir modeline daha iyi uyduğu gözlenmiştir. Hesaplanan R_L değeri göz önüne alındığında biyosorpsiyon sürecinin R_L 0-1 aralığında olmasından dolayı sürecin uygun olduğu düşünülebilir. Langmuir modeli adsorplayıcı yüzeyinde alıcı noktaların enerji açısından benzer olduğuna, böylelikle adsorpsiyon enerjisinin sabit olduğuna ve moleküller arasında hiçbir etkileşimin olmadığına işaret eder. Ayrıca, adsorpsiyonun tek tabakalı olarak oluştuğu ve bunun doygunluğa ermesi ile maksimum biyosorpsiyonun oluşabileceği söylenebilir (Bağcı, 2012).

Termodinamik parametre sonuçları; RM13 için Çizelge 4.3'de, RM72 için Çizelge 4.5'de, RS85 için, Çizelge 4.7'de ve RT13 için Çizelge 4.9'da verilmiştir. RM13, RS85 ve RT13 boyarmaddelerinin *Talaromyces aculeatus* (AMDC-14) ile biyosorpsiyonunda belirlenen ΔH değerinin pozitif olması bu çalışmada biyosorpsiyon prosesinin endotermik olduğunu, yani biyosorpsiyonun artan sıcaklık ile arttığını göstermektedir. Bu sonuç,

çalışmada yapılan sıcaklığın biyosorpsiyona etkisi deneylerinden elde edilen sonucu desteklemektedir.

Sabit basınç altında gerçekleştirilen bir reaksiyonun entalpi değişimi, absorpladığı ısıya eşittir. Entropi ise bütün sistemlerin dengeye ulaşmak için çalıştığını söyler, sistem dengeye ulaşınca dek iş yapar (Aksoy, 2008). Yapılan denge çalışmaları sonucunda RM13, RS85 ve RT13 boyarmaddelerinin entropilerinin pozitif çıkması biyosorpsiyon süreci boyunca sistemin düzensizliğin arttığını göstermektedir.

FTIR spektrum analizi, biyosorbent yüzeyinde bulunan ve biyosorpsiyonun mekanizmasında etkili olabilecek fonksiyonel gruplar hakkında fikir verebilen önemli analizler arasında yer almaktadır (Akar vd., 2009). Bu çalışmada *Talaromyces aculeatus* (AMDC-14) biyokütlesinin biyosorpsiyondan önceki ve biyosorpsiyondan sonraki FTIR spektrumları alınmış ve bu spektrumlar Şekil 4.33-37’de gösterilmektedir. Her bir boyarmadde için biyosorpsiyon öncesi ve sonrasında FTIR bantlarında meydana gelen değişimler Çizelge 4.11’de verilmiştir.

Biyosorpsiyon öncesi *Talaromyces aculeatus* (AMDC-14) nin FTIR analizinde (Şekil 4.33) bulunan piklerin ifade ettiği çeşitli grup ve bağlar kendilerine uygun dalga boyu numaraları ile eşleştirilmiştir. Buna göre 3400 cm^{-1} civarında bulunan geniş bant aralığı hidroksil grupları ifade eder. Geniş frekans aralığının içinde O-H bağlarının (karboksilik asit, fenoller ve aoller) varlığını belirten O-H gerilme frekansları oluşmuştur. $2900\text{--}2300\text{ cm}^{-1}$ civarında bulunan pik yüzeydeki metil gruplarının C-H asimetrik gerilmesini belirtir. $1645, 1500, 1400, 1300, 1200\text{ cm}^{-1}$ civarında görülen pikler karboksil grupların karakteristiğidir. 1150 cm^{-1} civarında görülen pik -S=O gerilmesini ifade eder. 1020 cm^{-1} civarındaki pik ise -C-O gerilmesini ifade eder. 830 cm^{-1} civarında görülen pik -C-H eğilmesini belirtir.

RM13, RM72, RS85 ve RT13 boyarmaddelerinin biyosorpsiyonu sonunda biyokütlenin FT-IR analizi sonucu bulunan pikleri incelediğimizde; 3430 cm^{-1} civarında bulunan geniş bant aralığı su ve amin gruplarını adsorbe eden hidroksil grupları ifade eder. Geniş frekans aralığının içinde serbest hidroksil ve karboksil grupların bağlı O-H bağlarının (karboksilik asit, fenoller ve aoller) varlığını belirten ve O-H gerilme

frekansları oluşmuştur. 2990 cm^{-1} civarında bulunan pik yüzeydeki metil gruplarının C-H asimetric gerilmesini belirtir. 1740 ve 1640 cm^{-1} civarında görülen pikler karboksilik asit ($-\text{COOH}$ veya CO_2H) ve ketonlardan kaynaklanan karbonil grupların ($\text{C}=\text{O}$) karakteristiğidir. 1590 ve 1490 cm^{-1} civarındaki pikler C-C gerilmesini, aromatik zincirleri ifade eder. 1150 cm^{-1} civarındaki pik $-\text{S}=\text{O}$ gerilmesini ifade eder. 1030 cm^{-1} civarındaki pik karboksilik ve alkolik gruplardaki C-O grubunu belirtir. 900 cm^{-1} altında bulunan alan “parmak izi bölge” olarak adlandırılır ve karışık etkileşim titreşim sistemlerine karşılık geldiğinden absorpsiyonun herhangi bir titreşimi açıkça belirlenemez. Sadece RT13 boyarmadde ile muamele edilmiş biyosorbent ile ham biyosorbentte görülen 1384 cm^{-1} civarındaki pik $-\text{CH}_3$ grubunun asimetric bükme titreşiminden kaynaklandığını gösterir ve yine 1282 cm^{-1} civarındaki pik karboksil gruplarının ($-\text{COOH}$), C-O, C-H ya da C-C gerilim titreşimlerinden dolayı olabilir. Biyosorbent yüzeyinde hidroksil grupları varlığının, adsorpsiyon işlemini olumlu etkilediği bilinmektedir (Khraisheha vd., 2005). *Talaromyces aculeatus* (AMDC-14) biyosorbentinin FT-IR analizi incelendiğinde hidroksil grubunu ifade eden piklerin boyarmadde uygulanmış biyosorbent ile yaklaşık olarak aynı dalga boyu civarındaki piklere sahip olduğu görülmektedir. Bu durum, işlem görmemiş *Talaromyces aculeatus* (AMDC-14) biyosorbenti ile boyarmadde ile muamele edilmiş biyosorbent arasındaki % giderim farkını açıklamaya yetecek derecededir.

Ham biyosorbentin SEM fotoğrafı Şekil 4.38 verilmiştir. Resimde ham biyosorbent düzenli ve daha düz bir yüzey görüntüsüne sahiptir. RM13, RM72, RS85 ve RT13 yüklü biyosorbentin SEM fotoğraflarında (Şekil 4.39-4-41) ise düzensiz, pütürlü bir görüntü hakimdir hatta bazı bölgelerde bantlaşma gözlenmektedir.

Sonuç olarak, yapılan çalışmalar doğrultusunda *Talaromyces aculeatus* (AMDC-14) biyosorbentinin özellikle düşük pH koşullarında RM13, RM72, RS85 ve RT13 boyarmaddelerinin biyosorpsiyonu için yüksek bir biyosorpsiyon verimine sahip olduğunu söyleyebiliriz. Endüstriyel açıdan *Talaromyces aculeatus* (AMDC-14) biyosorbenti sulu çözeltilerden boyarmadde giderimi için ucuz, etkili ve alternatif bir biyosorbent olarak kullanılabilir.

6. KAYNAKLAR DİZİNİ

Akar, S., T., Görgülü, A., Kaynak, Z., Anılan, B., Akar, T., 2009, Biosorption of Reactive Blue 49 dye under batch and continuous mode using amixed biosorbent of macro-fungus *Agaricus bisporus* and *Thuja orientalis* cones, Chemical Engineering Journal, 148, 26–34.

Akar, T., Divriklioğlu, M., 2010, Biosorption applications of modified fungal biomass for decolorization of Reactive Red 2 contaminated solutions: Batch and dynamic flow mode studies”, Bioresource Technology, 101, 7271–7277.

Akar, T., Tunalı, S. , Çabuk, A. , 2009, Decolorization of a textile dye, Reactive Red 198 (RR198), by *Aspergillus parasiticus* fungal biosorbent, Brazilian Journal of Chemical Engineering, 26, 2, 399-405.

Akın, A. B., 2006 Farklı yöntemlerle hazırlanmış aktif çamur biyosorbentleriyle reaktif boyarmaddelerin gideriminde adsorpsiyon hız ve verimliliklerinin karşılaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 10, 29.

Aksakal, Ö., Uçun, 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, 666–672.

Aksu, Z., 1988, Atıksulardaki ağır metal iyonlarının yeşil alglerden *Chlorella vulgaris*’le biyosorpsiyonunun kesikli düzende karıştırılmalı ve akışkan yatak tepkime kaplarında incelenmesi, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Aksu, Z. ve Donmez, G., 2003, A comparative study on the biosorption characteristics of some yeasts for Remazole Blue reactive dye, Chemosphere, 50, 1075–1083.

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

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

Aksu, Z. ve Tezer, S., 2000, Equilibrium and kinetic modelling of biosorption of Remazol Black-B by *Rhizopus arrhizus* in a batch system:effect of temperature, Process Biochemistry, 36, 431-439 p.

Aksu, Z. ve Dönmez, G., 2003, A comparative study on the biosorption characteristics of some yeasts for Remazol Blue reactive dye, Chemosphere, 50, 1075-1083 p.

6. KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Akyol, A.E., 2008, Reaktif tekstil boyası içeren atıksuların biyolojik yöntemlerle arıtılması, Yüksek lisans tezi, Kırıkkale Üniversitesi, 54 s.

Ali, H., Ahmad W., Haq., T., 2009. Decolorization and degradation of malachite green by *Aspergillus flavus* and *Alternaria solani*, African Journal of Biotechnology Vol. 8(8), 1574-1576.

Altun T., Pehlivan E., 2007, Removal of Copper(II) Ions from Aqueous Solutions by Walnut-, Hazelnut- and Almond-Shells, CLEAN – Soil, Air, Water, 35, 601-606

Anjaneya, O., Santoshkumar, M., Anand, S.N., Karegoudar., T.B., 2009. Biosorption of acid violet dye from aqueous solutions using native biomass of a new isolate of *Penicillium sp.*, International Biodeterioration & Biodegradation 63, 782–787.

Arıca, Y., M., Bayramoğlu, G., 2007, “Biosorption of Reactive Red-120 dye from aqueous solution by native and modified fungus biomass preparations of *Lentinus sajor-caju*”, Journal of Hazardous Materials 149, 499–507.

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

Aslan, S., Bozkurt, Z., Tekeli, A.N., 2007. Removal of Cu (II), Ni (II), Cd (II) ve Cr (VI) ions from aqueous solutions by biosorption processes, Sigma Journal of Engineering ve Natural Sciences, 25, 2, 209-222.

Atımtay, A. Ve Yetis, Ü., 1992. Kimyasal Arıtım Yöntemleri. Kimya Mühendisleri Odası Endüstriyel Atıksu Arıtımı Teknik Okulu, Ankara, 27 Nisan-1 Mayıs, 1992, Endüstriyel Atıksu Arıtımı, 67-87, Türkiye.

Aytar, P., Bozkurt, D., Erol, S., Özdemir, M., Çabuk, A., 2015, Increased removal of Reactive Blue 72 and 13 acidic textile dyes by *Penicillium ochrochloron* fungus isolated from acidic mine drainage, Desalination and Water Treatment.

Bağcı, G. 2012. *Atık Sulardan Reactive Red 239'un Biyosorpsiyonunun Kinetik Ve Termodinamiği*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 63-78.

Bahaj, A. S., Ellwood, D. C., & Watson, J. H. P., 1991, Extraction of heavy metals using microorganisms ve high gradient magnetic separation, IEEE Transactions on Magnetics, 27, 53

Banat, I.M., Nigam, P., Singh, D. and Marchant, R., 1996. Microbial decolorization of textil-dye containing effluents: a review. Bioresource Technology, 58: 217-227. Başer, İ., 1992, Tekstil Teknolojisi, Marmara Üniversitesi Basımevi, Yayın No: 634, 13–14.

6. KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Barka, N., Abdenbouri, M., El Makhfouk, M., 2011. Removal of methylene blue and eriochrome black T from aqueous solutions by biosorption on *Scolymus hispanicus* L.: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. J. Taiwan Inst. Chem. E. 42, 320-326.

Başer, İ., İnanıcı, Y., 1990, Boyarmadde Kimyası, Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Yayınları, 2115 s.

Başer, İ., ve İnanıcı, Y., 1990, Boyarmadde Kimyası, Marmara Üniversitesi Basımevi, 482, 214-216 s.

Bayramoğlu, G., Arica, M.Y., 2007, Biosorption of benzidine based textile dyes Direct Blue 1 ve Direct Red 128 using native ve heat-treated biomass of *Trametes versicolor*. J. Hazard. Mater, 143, 135-143.

Benfield, L. D., Judkins, J. F., Weand B. L. 1982, Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment”, *Prentice-Hall, Inc.*, Englewood Cliffs, New Jersey.

Bengtsson, L., Johansson, B., Hackett, T.J., McHale, L., McHale, A.P., 1995, Studies on the biosorption of uranium by *Talaromyces emersonii* CBS 814.70 biomass, Appl Microbiol Biotechnol, 42, 807-811.

Bireller E.S., Aytar P., Gedikli S., Cabuk A., 2012, Removal of some reactive dyes by untreated and pretreated *Saccharomyces cerevisiae*, alcohol fermentation waste, J. Sci. Ind. Res. 71, 632-639.

Bireller, E.S., 2011, Doğal ve ön işlem uygulanmış *Saccharomyces cerevisiae* biyokütleleri ile sulu çözeltilerdeki bazı tekstil boyarmaddelerinin renk giderimi koşullarının araştırılması, Yüksek lisans tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, 93 s.

Brady, D., Nigam, P., Marchant, R., McHale, L., & McHale, A. P., 1996, Ethanol production at 45 °C by *Kluyveromyces marxianus* IMB3 immobilized in magnetically responsive alginate matrices. Biotechnology Letters, 18, 1213-1216.

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

Bunni L, McHale L, McHale AP, 1989, Production, isolation and partial characterization of an amylase system produced by *Talaromyces emersonii* CBS 814.70. Enzyme Microb Technol 11, 370-375.

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

6. KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

CerNanský, S., Martin, U., Jaroslav, Š., ve Miloslav, K., 2007, Biosorption and Biovolatilization of Arsenic by Heat-Resistant Fungi, Subject Area 5 Environmental Microbiology, Biotechnology, Health Issues.

Chen, Z., Ma, W., Han, M., 2008, Biosorption of nickel and copper onto treated alga (*Undaria pinnatifida*): Application of isotherm and kinetic models, Journal of Hazardous Materials, 155, 327–333.

Chen, Y.H., Li, F.A., 2010, Kinetic study on removal of copper (II) using goethite ve hematite nano-photocatalysts, J. Colloid Interface Sci. 347, 277–281.

Chang Y.C., Chen D.H., 2005, Preparation ve adsorption properties of monodisperse chitosan-bound Fe_3O_4 magnetic nanoparticles for removal of Cu(II) ions, J. Colloid Interface Sci. 283, 446–451.

Chong, A.M.Y., Wong, Y.S., Tam, N.F.Y., 2000, Performance of different microalgal species in removing nickel ve zinc from industrial wastewater, Chemosphere, 41, 251-257.

Chiou, M.S., Chuang, G.S., 2006, Competetive adsorbtion of dye metanil yellow and RB15 in acidic solutions on chemically cross-linked chitosan beads, Chemosphere, 62, 731-740.

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

Crini, G., 2005, Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal, Bioresource Technology 97 1061–1085.

Cristina Romero,M, Enso H. Reinoso, M. Inés Urrutia, Alejandro Moreno Kiernan., 2006, Biosorption of heavy metals by *Talaromyces helicus*: a trained fungus forcopper and biphenyl detoxification, Electronic Journal of Biotechnology ISSN: 0717-3458© 2006 by Pontificia Universidad Católica de Valparaíso -- Chile

Çabuk, A., Gedikli, S., Aytar, P., Çelikdemir, M., 2012, Color Removal Of Reactive Textile Dyes From Aqueous Solution By Raw And Modified Fungal Biosorbent, Environmental Engineering and Management Journal.

Çabuk, A., Aytar, P., Gedikli, S., Özel, Y., Kocabıyık, E., 2012, Biosorption of acidic textile dyestuffs from aqueous solution by *Paecilomyces* sp. isolated from acidic mine drainage, Environ Sci Pollut Res , 20:4540–4550 DOI 10.1007/s11356-012-1396-9.

Çoban, Ç., 2011, *Saccharomyces cerevisiae* Mayasıyla Reactive Blue 222 Biyosorpsiyonunun Kinetik Ve Termodinamiği, Gazî Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 22 s.

6. KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Demir, A., Kanat, G., Debik, E., 2000, Atıksu arıtımında fiziksel, kimyasal ve biyolojik metodlar, Yıldız Teknik Üniversitesi Yayınları, 175 s.

Donlon, B., Razo-Flores, E., Luijten, M., Swarts, H., Lettinga, G. ve Field, J., 1997, Detoxification ve Partial Mineralization of The Azo Dye Mordant Orange I in a Continuous Uplow Anaerobic Sludge-Blanket Reactor, Appl. Microbiol. Biotechnol, 47, 83-90.

Dönmez, G. Ç., Aksu, Z., Öztürk, A. vd., 1999, A comparative Study on heavy metal biosorption characteristic of some algae, Process Biochemistry, 34,885-892.

Dönmez, G., Aksu, Z., 2002, Removal of chromium (VI) from saline wastewaters by *Dunaliella* species, Process Biochemistry, 38, 751-762.

D.J. Ju, D., J., Byun, I., G., Park, J., J., Lee, C., H., Ahn, G., H., , Park, T.,J., 2009, Biosorption of a reactive dye (Rhodamine-B) from an aqueous solution using dried biomass of activated sludge, Bioresource Technology, 99, 7971-7975.

Elangovan R., Philip L., Chandraraj K., 2008, Biosorption of chromium species by aquatic weeds: kinetics and mechanism studies, J. Hazard. Mater., 152, 100-112.

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

Fiorentin, L., D., Trigueros, D., E., G., Modenes, A., N., Espinoza-Quiñones, F., R., Pereira, N., C., Sueli T.D. Barros, S., T., D., Onelia A.A. Santos, O., A.,A., 2010, Biosorption of reactive Blue 5G dye onto drying orange bagasse in batch system: Kinetic and equilibrium modeling", Chemical Engineering Journal, 163, 68-77.

Freundlich, H., 1909, Kolloidchemie, Akademischer Verlagsgesellschaft, Leipzig.

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

Gadd, G.M., 1990, Biosorption, Chemistry ve Industry, 13, 421-426.

Girgin, M., 2011, *Pinus nigra* kozalaklarında immobilize *Saccharomyces cerevisiae* biyokütlesi ile sulu çözeltilerdeki bazı tekstil boyarmaddelerinin renk giderimi, Yüksek lisans tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, 112 s.

Gupta, R., Ahuja, P., Khan, S., Saxena, R.K., Mohapatra, H., 2000, Microbial biosorbents: Meeting challenges of heavy metal pollution in aqueous solutions, Current Science, Volume 78, 8, 967-973.

Gürcüm, B.H., 2005, Tekstil Malzeme Bilgisi, 1. Basım Grafiker Yayınları, 321-328.

6. KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Günhan, G., 2001, “Bazı boyarmaddelerin sepiyolit üzerindeki adsorpsiyonunun incelenmesi”, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, izmir.

Güngörmedi, G., Şaşmaz, S., Aytar, P., Gedikli, S., Ünal, A., Çabuk, A., Kolankaya, N., 2009. *Trametes versicolor* biyokütlesi ile reaktif red 198 boyarmaddesinin biyosorpsiyonu, Eskişehir Osmangazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der., 12(2), 247-264.

Houbraken, J., Samson, R.A., 2011, Phylogeny of *Penicillium* and the segregation of Trichocomaceae into three families, *Studies in Mycology*, 70, 1–51.

Hu, J., Chen, G.H., Lo, I.M.C., 2005, Removal ve recovery of Cr (VI) from wastewater by maghemite nanoparticles, *Water Res.* 39, 4528–4536.

Hu, J., Chen, G.H., Lo, I.M.C., 2006, Selective removal of heavy metals from industrial wastewater using maghemite nanoparticle: Performance ve mechanisms, *J. Environ. Eng.-ASCE*. 132, 709–715.

Ivanova, V., Hristov, J., Dobрева, E., Al-Hassan, Z., & Penchev, I., 1996, Performance of a magnetically stabilized bed reactor with immobilized yeast cells. *Applied Biochemistry ve Biotechnology*, 59, 187–198.

Ip, A., W., M., Barford, J., P., McKay, G., 2010, Biodegradation of Reactive Black 5 and bioregeneration in upflow fixed bed bioreactors packed with different adsorbents, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 85(5), 658–667.

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

Junxiong, C., Longzhe, C., Yanxin, W., Chengfu, L., 2009, Effect of functional groups on sludge for biosorption of reactive dyes, *Journal of Environmental Sciences*, 21, 534–538.

Kang S.-Y., Lee J.-U., Kim K.-W., 2007, Biosorption of Cr(III) and Cr(VI) onto the cell surface of *Pseudomonas aeruginosa*, *Biochem. Eng. J.*, 36, pp. 54–58

Kapdan, İ.A., Kargı, F., 2000, Atıksulardan Tekstil Boyarmaddesinin *Coriolous versicolor* ile Dolgulu Kolon Reaktörde Giderimi, İ.T.Ü. 7. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu, İstanbul, 1-7.

Kertmen, M., 2006, Fabrika atıklarının neden olduğu boyarmadde kirliliklerinin biyolojik adsorbent kullanılarak sulu ortamdan adsorpsiyon tekniği ile uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü imam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş.

6. KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

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

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

Knapp, J.S., Newby, P.S., Reece, L.P. 1995. Decolorization of dyes by wood-rotting basidiomycete fungi. Enzyme and Microbial Technology, 17, 664-668.

Knapp, J. S., Zhang, F., Tapley, N. K., 1997. Decolourization of orange II by A wood-rotting fungus, J. Chem. Tech. Biotechnol., 37, 289-296.

Knapp, J.S., Newby, P.S., 1999. The decoloriastion of a chemical industry effluent by white rot fungi, Water Res, 33, 575-7.

Khraisheha, M.A.M., Al-Ghoutib,M.A., Allenb,S.J. and Ahmad,M.N., 2005, Effect of OH and silanol groups in the removal of dyes fromaqueous solution using diatomite, Water Research, 39, 922-932

Kocaer, O., Alkan, U., 2002, Boyarmadde içeren tekstil atıksularının arıtım alternatifleri, Uludag Üniv. Müh. Mimarlık Fak. Dergisi Cilt 7, Sayı 1.

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

Kumar, K., Dastidar, M., G., Sreekrishnan, T., R., 2009, Effect of process parameters on aerobic decolourization of reactive azo dye using mixed culture, World Academy of Science, Engineering and Technology, 58, 962-965.

Kurbanova, R., Mirzaoglu, R., Ahmedova, G., Şeker, R., Özcan, E., 1998, Boya ve Tekstil Kimyası ve Teknolojisi, Selçuk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Yayınları, 263s.

Kyzas, G., Z., Lazaridis, N.,K., 2008, Reactive and basic dyes removal by sorption onto chitosan derivatives, J Colloid Interface Sci., 331(1), 32-9.

Langmuir, I., 1918, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica ve platinum, Journal of the American Chemical Society, 40, 1361-1403.

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

6. KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Liu, J.F., Zhao, Z.S., Jiang, G.B., 2008, Coating Fe₃O₄ magnetic nanoparticles with humic acid for high efficient removal of heavy metals in water, *Environ. Sci. Technol.* 42, 6949–6954.

López-Archilla A I, González A E, Terrón M C, Amils R, 2004, Ecological study of the fungal populations of the acidic Tinto River in southwestern Spain, *Canadian Journal of Microbiology*, 50(11), 923-934

Macdonald, J.E., Veinot, J.G.C., 2008, Removal of residual metal catalysts with iron/iron oxide nanoparticles from coordinating environments, *Langmuir* 24, 7169–7177.

Maurya, N. S., Mittal, A. K., Cornel, P., Rother, E., 2006, Biosorption of dyes using dead macro fungi: effect of dye structure, ionic strength an pH”, *Biores. Technol.*, 97, 512-521.

McHale AP, Morrison J, 1986, Cellulase production during growth of *Talaromyces emersonii* CBS 814.70 on lactose containing media. *Enzyme Microb Technol* 8, 749-754

McMullan, G., Meehan, C, Conneely, A., Kirby, N., Robison, T., Nigam, P., Banat, I.M., Mrchant, R., 2001, Microbial decolourisation ve degradation of textile dyes, *Microbiology Biotechnology*, 26, 81-87.

Metivier, P. H., Faur, B. C. and Le Cloirec, P., 2003, Adsorption of dyes onto activated carbon cloths: Approach of adsorption mechanisms and coupling of ACC with ultrafiltration to treat coloured wastewaters, *Sep. and Pur. Tech.*, 31, 3-11

Minussi, R.C., De Moraes, S.G., Pastore, G.M., Duran, N., 2001, Biodecolorization screening of synthetic dyes by four white – rot fungi in a solid medium: possible role of siderophores, *Letters in Applied Microbiology*, 33, 21-25.

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

Nas, Z.,M., 2006, Tekstil boyalarının sulu çözeltilerden adsorpsiyon yöntemiyle giderimi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü,Kocaeli,44.

Nakiboğlu, T., 2005, Deri Endüstrisi Atık sularından Kromun Çeşitli Alglerle Biyosorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta, 46-129.

Nemerov, N.L., 1978, Industrial Water Pollution Characteristic ve Treatment, Addison-Wesley Publishing Company, 733s.

Nigam, P., Banat, B., Singh, D. ve Marchant, R., 1996, Microbial Process for the Decolorization of Textile Effluent Containing Azo, Dizazo ve Reactive Dyes, *Process Biochemistry*,31(5),435-44

6. KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Nilsson, I., Möller, A., Mattiasson, B., Rrubindamayugi, M.S.T. ve Welveer, U., 2006, Decolorization of Synthetic ve Real Textile Wastewater by The Use of White – Rot Fungi. *Enzyme ve Microbial Technology*, 38, 94-100.

Otero, M., Rozada, F., Calvo, L. F., Garcia, A. I. and Moran, A., 2003, Kinetic and equilibrium modelling of the methylene blue removal from solution by adsorbed materials produced from sewage sludges, *Biochemical Engineering Journal*

O'Mohany, T., Guibal, E. ve Tobin, J. M., 2002, Reactive dye biosorption by *Rhizopus arrhizus* biomass, *Enzyme and Microbial Biotechnology*, 31, 456-463 p.

O'Neill, C., Hawkes, F.R., Hawkes, D.L., Lourenzo, N.D., Pinheiro, H.M., Dele, W. 1999 Colour on textile effluents-sources measurement, discharge consenitive simulation: a review. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 74, 1009-1018.

Ömeroğlu, Ç., 2007, “Reaktif mavisi boyarmaddesinin organo-kil üzerine adsorpsiyonunun incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya.

Pagga, U. ve Brown, D., 1986, The Degradation of Dyestuffs: Part II Behaviour of Dyestuffs in Anaerobic Biodegradation Tests. *Chemosphere*, 15(4), 479-491.

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

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

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

Patel, R., ve Suresh, S., 2008, Kinetic equilibrium studies on the biosorption of reactive black 5 dye by *Aspergillus foetidus*, *Bioresour Technol*, 99, 51–58.

Patzak, M., Dostalek, P., Fogarty, R.V., Safarik, I., Tobin, J. M., 1997, Development of magnetic biosorbents for metal uptake. *Biotechnology Techniques*, 11, 483–487.

Pearce C.I., Lloyd J.R., 2003, Guthrie J.T., The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: A review, *Dyes Pigm.* 58, 179–196.

Polman, J.K., ve Breckenridge, C.R., 1996, Biomass-mediated binding ve recovery of textile dyes from waste effluents. *Text Chem Colour*, 28, 31–35.

6. KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Ramrakhiani, R. Majumder, S. Khowala, 2011, Removal of hexavalent chromium by heat inactivated fungal biomass of *Termitomyces clypeatus*: surface characterization and mechanism of biosorption, Chem. Eng. J., 171, 1060–1068

Ramsay, J.A. ve Nguyen, T., 2002, Decoloration of Textile Dyes by *Trametes versicolor* ve Its Effect on Dye Toxicity, Biotechnology Letters, 24, 1757-1761.

Ramsay, J.A., Mok, W.H.W., Luu, Y.-S., Savage, M., 2005, Decoloration of Textile Dyes by Alginate - Immobilized *Trametes versicolor*, Chemosphere, 61, 956-964.

Reuben N. Okparanma and Miebaka J. Ayotamuno, 2008, Predicting chromium (VI) adsorption rate in the treatment of liquid-phase oil-based drill cuttings , African Journal of Environmental Science and Technology, Vol. 2 (4), pp. 068-074

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

Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., Nigam, P. 2001 Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. Bioresource Technol. 77 (3), 247–255.

Robinson, T., Chandran, B. and Nigam, P., 2002, Removal of dyes from a synthetic textile dye effluent by biosorption on apple pomace and wheat straw, Water Research, 36, 2824-2830 p.

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

Romero MC., Reinoso EH., Urrutia MI., Kiernan AM., 2006, Biosorption of heavy metals by *Talaromyces helicus*: a trained fungus for copper and biphenyl detoxification, Electronic Journal of Biotechnology, Vol.9 No.3, Special Issue, 1-11.

Sabit, C., 2001, Tekstil endüstrisinde kullanılan boyarmaddeler ve boyama yöntemleri, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, 89 s.

Sadhasivam, s. Savitha, s, Swaminathan, K., Lin, F.H. 2009. Metabolically inactive *Trichoderma harzianum* mediated adsorption of synthetic dyes: Equilibrium and kinetic studies, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 40:394–402.

Sağ, Y., Açikel, Ü., Aksu, Z., Kutsal, T., 1993. İkili metal karışımlarından krom(VI), demir(III) ve bakır(II) iyonlarının *R. arrhizus* ve *C. vulgaris* ' e yarışmalı biyosorpsiyonu, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 23, Ankara.

Safarik, I., Safarikova, M.,&Forsythe, S. J., 1995, The application of magnetic separations in applied microbiology. Journal of Applied Bacteriology, 78, 575–585.

6. KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Sandana Mala J.G., Unni Nair B., Puvanakrishnan R., 2006, Bioaccumulation and biosorption of chromium by *Aspergillus niger* MTCC 2594, J. Gen. Appl. Microbiol., 52, pp. 179–186

Seventekin, N., 1988, Boyarmadde Kimyasına Giriş, 1. Baskı, Bornova, 125 s.

Shin S., Jang J., 2007, Thiol containing polymer encapsulated magnetic nanoparticles as reusable ve efficiently separable adsorbent for heavy metal ions, Chem. Commun., 4230–4232.

Shreve, R.N. ve Brink, J.A., 1985, Kimyasal Proses Endüstrileri-2, (Çev. İ. Çataltaş) İnkılâp Kitabevi, 460-470. Shin, M., Nguyen, T., Ramsay, J., 2002, Evaluation of support materials for the surface immobilization ve decoloration of amaranth by *Trametes versicolor*, Appl. Microbiol. Biotechnol. 60, 218–223.

Srinivasan, A., Viraraghavan, T., 2010, Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: a review, Journal of environmental management, Elsevier.

Swamy, J., 1998, The Biodecoloration of Textile Dyes by White – Rot Fungus *Trametes versicolor*. A Master Thesis Submitted to The Department of Chemical Engineering, 1-100.

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

Talarposhti, A.M., Donnelly, T. ve Veerson, G.K., 2000, Colour Removal From a Simulated Dye Wastewater Using a Two-Phase Anaerobic Packed Bed Reactor, Water Research, 35(2), 425-432.

Tan, I.A.W., Ahmad, A.L., Hameed, B.H., 2008, Adsorbition of basic dye on high surfacearea activated carbon prepared from coconut husk: equilibrium, kinetic ve thermodynamic studies, Journal of Hazardous Materials, 154, 337-346.

Telefoncu, A., 1995, Biyoteknoloji, Ege Üniversitesi Basımevi, 356 s.

Turabik, M., 2002, Atıksulardan bazı azo boyalarının bentonit kullanımı ile giderilmesi, Tez DR 0013/2002/k.1.

Xiong, X.J., Meng, X.J., Zheng, T.L., 2010. Biosorption of C.I. direct blue 199 from aqueous solution by nonviable *Aspergillus niger*, Journal of Hazardous Materials 175 (1-3): 241-246.

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

6. KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Vijayaraghavan, K., Yun, Yeoung-San, Y., 2008, Biosorption of C.I. Reactive Black 5 from aqueous solution using acid-treated biomass of brown seaweed *Laminaria* sp., *Dyes and Pigments*, 76, 726-732.

Vilar, V. J. P., Botelho, C. M. S., Boaventura, R. A. R., 2007, Methylene Blue adsorption by algal biomass based materials: Biosorbents characterization and process behaviour, *J. Hazard. Mater.*, 147, 120-132.

Volesky B., 2007, Biosorption and me, *Water Res.*, 41, pp. 4017–4029

Yaman, H., 2009, Sulu çözeltiden anorganik tekstil boyarmaddelerinin *Bacillus subtilis* ile biyosorpsiyonunun incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, 54s.

Yilmaz, N., Visagie, C.M., Houbaken, J., Frisvad, J.C., Samson, R.A., 2014, Polyphasic taxonomy of the genus *Talaromyces*, *studies in mycology* 78, 175–341.

Yılmazer, P., 2006, Sulu ortamlardan ağır metallerin mikroorganizmalar yoluyla giderimi”, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 1-17.

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

Zheng, Y.M., Zhao, B.G., Yu, Q.H., 2005. Adsorption of cationic dye on to aerobic granules. *Process Biochem.*, 40, 645-650.

Zollinger, H., 1987, *Color Chemistry-Synthesis, Properties of Organic Dyes ve Pigments*, VCH, 92-100.

Zollinger, H., 1991, *Color Chemistry: Synthesis, Properties ve Applications of Organic Dyes ve Pigments*, 5th ed. New York : VCH Publishers, 187-246.

Zollinger, H., 2003, *Color Chemistry - Syntheses, Properties ve Applications of Organic Dyes ve Pigments*, VCH. Newyork, 92-102

Waranusantigul, P., Pokethitiyook, P., Kruatrachue, M. and Upatham, E. S., 2003, Kinetics of basic dye (methylene blue) biosorption by giant duckweed (*Spirodela polyrrhiza*), *Environmental Pollution*, 57, 124-132 p.

Won, S., W., Yun, H., J.,Y., Yeoung-San, Y., 2009, Effect of pH on the binding mechanisms in biosorption of Reactive Orange 16 by *Corynebacterium glutamicum*, *Journal of Colloid and Interface Science*, 331, 83–89.