

İmmobilize ve Manyetik Özellikli *Neurospora sitophila* ile Reaktif Boyarmadde
Biyosorpsiyonu

Melike Divriklioğlu

DOKTORA TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Ocak 2015

Reactive Dye Biosorption with the Immobilized and Magnetic Forms of
Neurospora sitophila

Melike Divriklioğlu

DOCTORAL DISSERTATION

Department of Chemistry

January 2015

İmmobilize ve Manyetik Özellikli *Neurospora sitophila* ile Reaktif Boyarmadde
Biyosorpsiyonu

Melike Divriklioğlu

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Anabilim Dalı
Biyokimya Bilim Dalında
DOKTORA TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Prof. Dr. Tamer Akar

Ocak 2015

ONAY

Kimya Anabilim Dalı Doktora öğrencisi Melike Divriklioğlu'nun DOKTORA tezi olarak hazırladığı “İmmobilize ve Manyetik Özellikli *Neurospora sitophila* ile Reaktif Boyarmadde Biyosorpsiyonu” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Tamer AKAR

İkinci Danışman : –

Doktora Tez Savunma Jürisi:

Üye : Prof. Dr. Tamer AKAR

Üye : Prof. Dr. Tefvık GEDİKBİY

Üye : Prof. Dr. Adnan ÖZCAN

Üye : Prof. Dr. Metin BÜLBÜL

Üye : Yrd. Doç. Dr. Musa ŞÖLENER

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, Prof. Dr. Tamer AKAR danışmanlığında hazırlamış olduğum “İmmobilize ve Manyetik Özellikli *Neurospora sitophila* ile Reaktif Boyarmadde Biyosorpsiyonu” başlıklı Doktora 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. 23/01/2015

Melike DİVRİKLİOĞLU

ÖZET

Bu çalışmada *Neurospora sitophila* biyokütlesinin doğal ve modifiye formları hazırlanmış ve karakterize edilmiştir. Bunların renk giderim potansiyelleri kesikli ve sürekli sistemde araştırılmıştır. Serbest biyokütlenin biyosorpsiyon özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla, *N. sitophila* hücreleri atık çay yapraklarına pasif olarak immobilize edilmiştir. Serbest ve immobilize hücrelerden manyetik formlarda sorbanlar hazırlanmıştır. Biyosorpsiyon proseslerinde hedef kirletici olarak Reaktif Viyole 1 boyarmaddesi seçilmiştir. Geliştirilen sorbanlar ile biyosorpsiyon prosesine yönelik pH, biyokütle miktarı, süre, sıcaklık, başlangıç boyarmadde derişimi ve akış hızı parametreleri incelenmiştir. Deneysel veriler yalancı ikinci derece kinetik modeli ve Langmuir izoterm modeline uygunluk göstermiştir. Kesikli sistemde en uygun koşullarda belirlenen maksimum biyosorpsiyon kapasiteleri serbest, immobilize, manyetik ve manyetik immobilize biyosorbanlar için sırasıyla 367,84, 162,14, 239,97 ve 152,88 mg g⁻¹ olarak belirlenmiştir. Önerilen biyosorbanlar gerçek ve sentetik atıksu örneklerinde de oldukça etkili biyosorpsiyon performansları sergilemiştir. Geliştirilen biyosorbanlar sürekli sistemde elli ardışık biyosorpsiyon-desorpsiyon sürecinde başarıyla kullanılmıştır. Ayrıca sürekli sistemde iyi bir akış performansı sağlayan manyetik immobilize formdaki sorban için daha büyük ölçekte biyosorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiş ve önerilen biyosorbanın endüstriyel alanda uygulanabilirliği araştırılmıştır. Olası biyosorban-boyarmadde etkileşimleri FTIR, SEM ve zeta potansiyeli analizleriyle incelenmiştir. Böylece biyosorpsiyon mekanizmaları aydınlatılmaya çalışılmıştır. Çalışmadaki bulgular, geliştirilen biyosorbanların sulu çözeltilerden RV1 boyarmaddesinin gideriminde etkili ve ekonomik alternatifler olabileceklerini işaret etmektedir. Bununla birlikte, rejenerasyon deneylerinden oldukça çarpıcı sonuçlar alınmıştır.

Anahtar Kelimeler: Biyosorpsiyon, *Neuspora sitophila*, immobilizasyon, manyetik sorban, Reaktif Viyole 1

SUMMARY

In the present study, natural and modified forms of *Neurospora sitophila* biomass have been prepared and characterized. Their decolorization potentials have been investigated in batch and continuous flow modes. In order to improve the biosorption properties of natural biomass, *N. sitophila* cells have been passively immobilized on waste tea leaves. Magnetic sorbents have been prepared from free and immobilized cells. Reactive Violet 1 dye has been chosen as target pollutant. pH, biomass amount, contact time, temperature, initial dye concentration and flow rate parameters have been investigated for the biosorption process with the prepared sorbents. Experimental data fitted well to the pseudo-second-order kinetic and Langmuir isotherm models. The maximum batch biosorption capacities at optimum conditions for free, immobilized, magnetic and magnetic immobilized forms of biosorbents have been recorded as 367,84, 162,14, 239,97 and 152,88 mg g⁻¹, respectively. The suggested biosorbents have been also exhibited highly efficient biosorption performances in real and synthetic wastewater samples. They have been successfully used in continuous mode biosorption-desorption process for 50 cycles. Furthermore in order to investigate the applicability of biosorbents in industrial field, large scale biosorption studies have been carried out with magnetic immobilized form of biosorbent. It provides good flow performance in continuous mode. The possible interactions between dye and biosorbents have been investigated by FTIR, SEM and zeta potential analysis. So the efforts have been made to clarify the biosorption mechanism. The findings indicated that the developed biosorbents can be effective and economical alternatives for the removal of RV1 dye from aqueous solutions. Besides, the remarkable results have been recorded in regeneration experiments.

Keywords: Biosorption, *Neuspora sitophila*, immobilization, magnetic sorbent, Reaktif Violet 1

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım süresince danışmanlığımı üstlenen, bilgisi ve tecrübeleriyle çalışmalara yön veren ve desteğini esirgemeyen Danışman hocam Prof. Dr. Sayın Tamer AKAR'a

Çalışmalarım boyunca her türlü bilgisini, yardımını, desteğini ve hoşgörüsünü esirgemeyen hocam Prof. Dr. Sayın Sibel AKAR'a

Fen Edebiyat Fakültesi Biyoloji Bölümü'nün olanaklarından yararlanmamı sağlayan bölüm başkanı hocam Sayın Semra İLHAN ve bu esnada yardımlarını esirgemeyen arkadaşım Burcu AKÇAL'a,

Çalışmalarım sırasında beni destekleyen, her zaman yanımda olup yardım ve dostluklarıyla kendimi iyi hissetmemi sağlayan, arkadaşlarım Yasemin BALK, Sema ÇELİK, Rukiye KARAGÖZ, Gizem ÖZÇELİK ve Cansu UZUN'a

Öğrenim hayatımın başlangıcından bu yana maddi ve manevi yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen, hiçbir fedakârlıktan kaçınmayarak benim bu günlere gelmemi sağlayan, sonsuz hoşgörü ve özveriyle her zaman beni destekleyen sevgili annem Fatma DİVRİKLİOĞLU, sevgili babam Mehmet DİVRİKLİOĞLU ve kardeşim Mesude DİVRİKLİOĞLU'na sonsuz teşekkür ve minnettarlığımı sunuyorum.

Melike DİVRİKLİOĞLU

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xv
 1. GİRİŞ VE AMAÇ	 1
 2. BOYARMADDELER	 3
2.1. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması	4
2.1.1. Uygulama yöntemine göre boyarmaddeler	5
2.1.1.1. Reaktif boyarmaddeler	5
2.1.1.2. Anyonik (Asidik) boyarmaddeler	6
2.1.1.3. Katyonik (Bazik) boyarmaddeler	6
2.1.1.4. Dispers boyarmaddeler	6
2.1.1.5. Direkt boyarmaddeler	7
2.1.1.6. Vat boyarmaddeler	7
2.1.1.7. Sülfür boyarmaddeler	7
2.2. Boyarmaddelerin Çevre ve Canlılar Üzerindeki Etkileri	8
 3. TEKSTİL ATIKSULARININ ÖZELLİKLERİ ve ARITIM YÖNTEMLERİ .10	
3.1. Tekstil Atıksularının Özellikleri	10
3.1.1. Biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ)	12
3.1.2. Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ)	14
3.1.3. Toplam organik karbon (TOK)	14

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

3.2. Geleneksel Arıtım Yöntemlerinin Avantaj ve Dezavantajları	15
3.3. İleri Arıtım Yöntemleri	17
3.3.1. İyon değiştirme.....	17
3.3.2. Membran filtrasyonu	18
3.3.3. Ozonlama.....	19
3.3.4. Elektrokimyasal yöntemler.....	19
3.3.5. Biyoyıkım.....	20
3.2.6. Adsorpsiyon	21
4. BİYOSORPSİYON	24
4.1. Biyosorpsiyonun Tarihçesi	32
4.2. Funguslar ve Biyosorpsiyon	33
4.3. <i>Neurospora sitophila</i> ve Biyoteknolojik Kullanımı	34
4.4. Ticari Biyosorbanlar	35
4.5. Biyosorpsiyonu Etkileyen Faktörler	36
4.6. İmmobilize Biyosorbanlar	38
4.7. Manyetik Sorbanlar.....	42
4.8. Biyosorpsiyon Kinetiği	44
4.8.1. Lagergren yalancı birinci dereceden kinetik modeli.....	45
4.8.2. Yalancı ikinci dereceden kinetik modeli	46
4.8.3. Tanecik içi difüzyon modeli	46
4.9. Biyosorpsiyon İzotermi	47
4.9.1. Langmuir izoterm modeli	47
4.9.2. Freundlich izoterm modeli.....	49
4.9.3. Dubinin–Radushkevich (D–R) izoterm modeli	49

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

5. MATERYAL ve METOD	51
5.1. <i>Neurospora sitophila</i> Biyokütlesinin Hazırlanması	51
5.2. İmmobilize Biyosorbanın Hazırlanması	52
5.3. Manyetik Biyosorbanların Hazırlanması	53
5.4. Kullanılan Kimyasallar ve Çözeltiler.....	54
5.5. Kesikli Sistemde Renk Giderim Çalışmaları	55
5.6. Sürekli Akış Sisteminde Renk Giderim Çalışmaları	57
5.7. Atıksu Ortamında Renk Giderim Çalışmaları	59
5.8. KOİ Tayini.....	60
5.9. Biyosorpsiyon İçin Kullanılan Kinetik Modelleri	62
5.10. Biyosorpsiyon İçin Kullanılan İzoterm Modelleri.....	62
5.11. KOİ Değerlerinin Hesaplanması.....	62
5.12. Zeta Potansiyeli, SEM ve FTIR Analizleri.....	63
 6. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA	 64
6.1. Biyosorpsiyona pH Etkisi	64
6.2. Biyosorpsiyona Biyosorban Miktarının Etkisi	66
6.3. Biyosorpsiyona Denge Süresi ve Sıcaklığın Etkisi.....	68
6.4. Biyosorpsiyonun Kinetik Değerlendirilmesi	71
6.5. Biyosorpsiyon İzotermelerinin Değerlendirilmesi	75
6.6. Biyosorpsiyona İyonik Şiddetin Etkisi	81
6.7. Sürekli Sistemde Biyosorpsiyon.....	83
6.8. Atıksu Ortamında Biyosorpsiyon Uygulamaları	86
6.9. KOİ Tayini.....	87
6.10. Desorpsiyon ve Tekrar Kullanılabilirlik	87

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
6.11. Kırılma Noktası Eğrisi	92
6.12. FTIR Analizi	93
6.13. SEM Analizi	97
7. SONUÇ	99

ÖZGEÇMİŞ

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.1. Manyetik biyokütlenin hazırlanışı	53
5.2. Sentetik RV1 boyarmaddesinin kimyasal yapısı	54
5.3. Manyetik biyosorbanların mıknatıs yardımıyla ayrılması	57
5.4. İmmobilize biyosorban ile RV1 boyarmaddesinin sürekli sistemde biyosorpsiyon desorpsiyon çalışması	58
5.5. KOİ deney düzeneği	61
6.1. RV1 biyosorpsiyon verimi üzerine pH etkisi	64
6.2. Biyosorbanların farklı pH'lardaki zeta potansiyeli değerleri	65
6.3. RV1 biyosorpsiyonu üzerine biyosorban miktarının etkisi	67
6.4. RV1 biyosorpsiyonunun farklı sıcaklıklarda zamana karşı değişimi	69
6.5. RV1 biyosorpsiyonu için farklı sıcaklıklardaki yalancı ikinci derece kinetik grafığı.....	73
6.6. Serbest ve immobilize NS' nin farklı sıcaklıklardaki RV1 biyosorpsiyonu için tanecik içi difüzyon grafığı	74
6.7. Manyetik özellikteki biyosorbanların farklı sıcaklıklardaki RV1 biyosorpsiyonu için tanecik içi difüzyon grafığı	74
6.8. RV1 biyosorpsiyonu için genel izoterm grafığı.....	76
6.9. RV1 biyosorpsiyonu için Langmuir izoterm grafığı.....	78
6.10. RV1 biyosorpsiyonu için Freundlich izoterm grafığı	79
6.11. RV1 biyosorpsiyonu için D–R izoterm grafığı	79
6.12. RV1 boyarmaddesi biyosorpsiyonuna iyon şiddetinin etkisi	81
6.13. NS ile RV1 boyarmaddesinin biyosorpsiyon–desorpsiyon döngüsü grafığı.....	88
6.14. İNS ile RV1 boyarmaddesinin biyosorpsiyon–desorpsiyon döngüsü grafığı	88
6.15. MNS ile RV1 boyarmaddesinin biyosorpsiyon–desorpsiyon döngüsü grafığı	89

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil

Sayfa

- 6.16. MİNS ile RV1 boyarmaddesinin biyosorpsiyon–desorpsiyon döngüsü grafiği 90
- 6.17. MİNS ile RV1 boyarmaddesi biyosorpsiyonuna ait kırılma eğrisi grafiği 92
- 6.18. (a) NS; (b) RV1 yüklenmiş NS; (c) İNS; (d) RV1 yüklenmiş İNS; (e) MNS;
 (f):RV1 yüklenmiş MNS; (g):MİNS; (h):RV1 yüklenmiş MİNS
 biyosorbanlarına ait FTIR spektrumu 94
- 6.19. (a): NS; (b): İNS ;(c): MNS; (d): MİNS biyosorbanlarına ait SEM görüntüleri 98

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
3.1. Tekstil endüstrisi atıksularında farklı türdeki boyarmaddelerin bulunma yüzdeleri.....	11
3.2. Tekstil atıksularının içerikleri.....	12
3.3. Geleneksel atıksu arıtım yöntemleri, avantajları ve dezavantajları	16
3.4. Boyarmadde gideriminde kullanılan bazı adsorbanlar	23
4.1. Literatürde metal ve boyarmadde gideriminde kullanılan biyosorbanlar	25
4.1. Literatürde metal ve boyarmadde gideriminde kullanılan biyosorbanlar (devamı) 26	
4.1. Literatürde metal ve boyarmadde gideriminde kullanılan biyosorbanlar (devamı) 27	
4.1. Literatürde metal ve boyarmadde gideriminde kullanılan biyosorbanlar (devamı) 28	
4.2. Farklı ağır metallerin biyosorpsiyonunda kullanılan immobilizasyon materyalleri ile mikrobiyal hücreler.....	41
5.1. <i>N. sitophila</i> kültürünün sıvı besiyeri bileşenleri ve miktarları.....	51
5.2. Sentetik atıksu bileşenleri	59
5.3. Lokomotif sanayi gerçek atıksu bileşenleri (Gerçek atıksu–I)	60
5.4. Kağıt sanayi gerçek atıksu bileşenleri (Gerçek atıksu–II)	60
6.1. RV1 boyarmaddesinin kesikli sistem biyosorpsiyonuna ait kinetik parametreler...72	
6.2. Kesikli sistemde RV1 biyosorpsiyonu için izoterm parametreleri	77
6.3. Reaktif boyarmaddelerin giderimi amacıyla yapılmış çalışmalar ve elde edilen kapasite değerleri	80
6.4. Biyosorbanların sürekli sistemdeki biyosorpsiyon verimlerine biyokütle miktarının etkisi.....	84
6.5. Biyosorbanların biyosorpsiyon verimi üzerine akış hızı etkisi.....	85
6.6. Biyosorban sistemleri ile RV1 içeren atıksularda biyosorpsiyon verimleri	86
6.7. Literatürde boyarmadde gideriminde kullanılan bazı adsorban ve biyosorbanlar...91	

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

Açıklama

$^{\circ}\text{C}$	Santigrat derece
C_0	Maddenin çözeltideki başlangıç derişimi
C_e	Denge halinde çözeltide kalan maddenin derişimi
E	Biyosorpsiyonun ortalama serbest enerjisi
k_1	Yalancı birinci dereceden hız sabiti
k_2	Yalancı ikinci dereceden hız sabiti
K_F	Freundlich izoterm sabiti
K_L	Langmuir izoterm sabiti
k_p	Tanecik içi difüzyon hız sabiti
n	Freundlich izoterm sabiti
pH	Çözeltideki hidrojen iyonu molar derişiminin eksi logaritması
q_e	Dengedeki birim biyosorban üzerine biyosorplanan madde miktarı
q_{mak}	Maksimum tek tabakalı biyosorpsiyon kapasitesi
q_d	Deneysel biyosorpsiyon kapasitesi
R_L	Ayırma faktörü
T	Sıcaklık
T	Zaman
ε	Polanyi potansiyeli
μm	Mikrometre
BOİ	Biyolojik Oksijen İhtiyacı
dk	Dakika
EDX	Energy-dispersive X-ray spectroscopy
FTIR	Fourier Dönüşümlü Infrared Sektrometresi
g	Gram
İNS	İmmobilize <i>Neurospora sitophila</i>
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
m	Kütle
M	Molar
mg	Miligram
MİNS	Manyetik immobilize <i>Neurospora sitophila</i>
L	Litre
mL	Mililitre
mm	Milimetre
MNS	Manyetik <i>Neurospora sitophila</i>
NS	<i>Neurospora sitophila</i>
PDA	Potato Dekstroz Agar
RV1	Reaktif Viyole 1
SEM	Scanning Electron Microscope
TOK	Toplam Organik Karbon

BÖLÜM 1

GİRİŞ VE AMAÇ

Çevre; insan, hayvan, bitki, mikroorganizma gibi biyolojik varlıkların yaşamlarını ve ilişkilerini sürdürdüğü dış ortamdır. Bu ortamın fiziksel unsurları olan su, toprak ve havaya zararlı maddelerin karışmasıyla çevre kirliliği oluşmaktadır. Son yıllarda hızla gelişen teknolojiyle birlikte gerekli çevresel önlemleri almadan yoğun üretim yapan endüstriyel tesisler kurulması, ürün verimini arttırmak için doğal kaynakların bilinçsizce kullanılması, çevreyi ve dolayısıyla ekolojik dengeyi olumsuz yönde etkilemektedir (Wang et.al., 2008a; Kocataş, 2012).

Çevre kirliliğinin önemli bir kısmını da su kirliliği oluşturmaktadır. Çeşitli faaliyetler sonucu oluşan atıkların su kaynaklarına karışması sonucu suyun fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri değişmektedir. Bu değişiklikler canlıların yaşamsal faaliyetlerinde anormalliklere ve hatta bazı türlerin yok olmasına neden olmaktadır (Duran ve Demirer, 1997).

Günümüzde su kirliliği etkilerinin artması ve bu etkilerin insan sağlığı üzerinde yarattığı olumsuz sonuçlar nedeniyle su arıtımı alanındaki çalışmalara verilen önem artmıştır. Bu amaçla yürütülen birçok araştırmada üretilen çözümlerin bilimsel yönü ile birlikte maliyetinin de düşünülmesi kullanılabilirlik açısından önemlidir (Kocataş, 2012).

1970'lerden bu yana birçok teknoloji hızla gelişmekte ve buna bağlı olarak birçok yeni çalışma alanı ortaya çıkmaktadır. Bunlar arasında en çok dikkat çekenlerden biri biyoteknolojidir (Gavrilescu and Chisti, 2005). Biyoteknoloji; canlı hücre ve doku kültürlerini kaynak olarak kullanan, biyokimya, mikrobiyoloji ve mühendislik bilimlerini kapsayan önemli bir çalışma alanıdır. Günümüzde bu bilim dalından tıbbi, endüstriyel ve çevresel birçok problemin çözümünde yararlanılmaktadır.

Çevre biyoteknolojisi, mikroorganizmalar gibi biyolojik kökenli kaynaklardan faydalanarak az enerji kullanımıyla ve uygulandığı ortama zarar vermeden çevre kirliliği için çözüm yolları arayan bir bilim dalıdır (Telefoncu, 1995; Vallero, 2010).

Su kirliliğini önlemek için kullanılan geleneksel arıtım yöntemlerine alternatif olan biyosorpsiyon, biyolojik kökenli hücreleri kullanarak sulu ortamdan boyarmadde ve ağır metal gibi kirleticilerin uzaklaştırılmasını sağlayan biyoteknolojik bir yöntemdir. Bu yöntemin düşük maliyet ile istenilen arıtım kalitesini yakalayabilmesi ve kolay uygulanabilirliği, son yıllarda bu alanda yapılan çalışmaların sayısını da arttırmıştır (Das and Das, 2013; Abdolali et.al., 2014).

Çalışmamızda *N. sitophila* kültüründen hazırlanan biyosorbanların tekstil boyarmaddesi Reaktif Viyole 1'in (RV1) sulu ortamdan uzaklaştırılmasına yönelik biyosorpsiyon koşulları araştırılmıştır. Bu amaçla serbest *N. sitophila* (NS), manyetik *N. sitophila* (MNS), atık çay yaprağı üzerine immobilize edilen *N. sitophila* (İNS) ve immobilize *N. sitophila*'ya manyetik özellik kazandırılmasıyla oluşturulan manyetik immobilize *N. sitophila*'nın (MİNS) ile Reaktif Viyole 1 biyosorpsiyonuna yönelik etkinlikleri incelenmiştir. En uygun ortam pH değeri, biyokütle miktarı, başlangıç boyarmadde derişimi ve süre parametreleri belirlenerek kesikli ve sürekli sistemde biyosorpsiyon koşulları araştırılarak biyosorpsiyon kinetik ve izoterm modelleri ile değerlendirilmiştir. Biyosorbanların atıksu ortamındaki performansları incelenmiştir. Ayrıca geniş ölçek uygulamaları incelenmiş, tekrar kullanım çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Biyosorban-boyarmadde etkileşim mekanizması zeta potansiyeli ölçümleri, FTIR ve SEM analizleriyle aydınlatılmaya çalışılmıştır.

BÖLÜM 2

BOYARMADDELER

İnsanoğlu boyarmaddeleri binlerce yıldır çeşitli amaçlar için kullanılmıştır. En eski boyarmadde kullanımı 180.000 yıl önce Orta Avrupa’da görülmektedir. Buna mukabil bilinen en eski organik boyarmadde kullanımına ait ip uçlarına ise, yaklaşık 4000 yıl önce Mısırlılara ait mezarlarda bulunan mumyalarda rastlanmaktadır. XIX. yüzyıla kadar boyama–renklendirme işlemleri bitkiler, böcekler ve yumuşakçalar gibi organik kaynakların küçük miktarlarda kullanılmasıyla sağlanırken bir süre sonra, 1856’da Perkin’in tarihsel keşfiyle, mauveine adlı sentetik boyarmadde üretilmiştir (Gupta and Suhas, 2009).

Bir materyal ile bağ kurarak ona rengini veren kimyasallara boyarmadde denir. Boyarmaddeler, aril grupları içeren iyonik karakterli, aromatik yapıli organik bileşiklerdir. Boyarmaddelerin iki temel bileşeni vardır; kromofor grupları renk verme özelliğine sahipken, okzokrom grupları boyarmaddeyi suda çözünebilir hale getirerek life tutunmasını sağlar. Kromoforlar genellikle azo ($-N=N-$), karbonil ($=C=O$), vinil ($-CH=CH_2$), karbon–azot ($>C=NH$ veya $-CH=N-$), nitro ($N-OH$ veya $-NO$), tiyo ($-SH$), sülfö ($-SO_3H$), sülfür ($C=S$) gibi çift bağıli gruplardan oluşmaktadır. Kromoforların içerdii benzen, naftalin, antrasen gibi halkalı yapılara kromojenler denir ve bunlar sayesinde okzokrom grupları yapıya bağlanır. Okzokromlar içerdikleri hidroksil ($-OH$), sülfonik asit ($-SO_3H$), karboksil ($-COOH$), amin ($-NH_2$) gibi iyonlaşabilen grupları sayesinde, uygulanacakları yüzey ile daha güçlü bağ yapabilirler (Allen and Koumanova, 2005).

Günümüzde dünya çapında yıllık 100.000’in üzerinde ticari boyanın yaklaşık olarak 7.10^5 – 1.10^6 ton arasında üretimi yapılmaktadır (Aksu and Tezer, 2005; Noorozi and Sorial, 2013).

2.1. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

Boyarmaddeler çeşitli özellikleri esas alınarak aşağıda görüldüğü gibi sınıflandırılabilmektedir (Hunger, 2003; Christie, 2007).

- | | |
|---------------------------|--|
| Yapılarına göre; | a) Organik boyarmaddeler
b) İnorganik boyarmaddeler |
| Çözünürlüklerine göre; | a) Suda çözünen boyarmaddeler
b) Suda çözünmeyen boyarmaddeler |
| Uygulama yöntemine göre; | a) Reaktif boyarmaddeler
b) Anyonik (asidik) boyarmaddeler
c) Katyonik (bazik) boyarmaddeler
d) Dispers boyarmaddeler
e) Direkt boyarmaddeler
f) Vat boyarmaddeler
g) Sülfür boyarmaddeler |
| Kimyasal yapılarına göre; | a) Azo boyarmaddeler
b) Nitro boyarmaddeler
c) Karbonil boyarmaddeler
d) Kükürt boyarmaddeler
e) Metal kompleks boyarmaddeler
f) Arilmetin/polimetin boyarmaddeler |

2.1.1. Uygulama yöntemine göre boyarmaddeler:

Uygulama yöntemine göre boyarmadde gruplarına ait özellikler aşağıda açıklanmıştır.

2.1.1.1. Reaktif boyarmaddeler:

Anyonik ve suda çözünebilen karaktere sahip bu tip boyarmaddeler içerdikleri azo, antrakinon, triarilmetan, okzasin gibi kromofor gruplar sayesinde elyafa kovalent olarak bağlanırlar. Boyama sırasında boyarmaddeye ait negatif gruplar elyaf yüzeyindeki negatif gruplar tarafından itilmektedir, bu nedenle ortama NaCl ve Na₂SO₄ tuzları katılarak boyarmaddenin yüzeye tutunması sağlanır. Örneğin, 1 kg pamuk elyafının boyanması için 0,6–0,8 kg NaCl, 30–60 g reaktif boyarmadde ve 70–150 L su harcanmaktadır (Gordon and Hsieh, 2007; Solis et.al., 2012; Khatri et.al., 2015).

Üretilen ilk reaktif boyarmaddelerde dikloro-s-triazin reaktif grubu bulunmaktadır. Bundan sonra üretilenler daha reaktif gruplar olan trikloropirimidin, aminokloro-s-triazin, aminofloro-s-triazin, diklorotriazin içermektedir. İki reaktif gruba sahip boyarmaddelerin elyafa tutunması daha kolay olduğu için, günümüzde kullanılan birçok boyarmadde bu özellikte üretilmektedir. Bu boyarmaddelerin üretimi ve boyama işleminde kullanımı sonrasında, sahip oldukları reaktif grupların büyük bir kısmı (yaklaşık %40) atıksulara karışmaktadır (O'Neill et.al., 1999; Khatri et.al., 2015).

Reaktif boyarmaddeler, parlak özellikte olmaları ve hızlı boyama sağlamaları sebebiyle endüstride oldukça fazla kullanılırlar. Çoğunlukla pamuk ve selülozik kökenli malzemelerde, daha seyrek olarak ise naylon, ve yün malzemelerin boyanmasında tercih edilirler (Aksu, 2005; Aksu and Tezer, 2005; Yakub et.al., 2014).

2.1.1.2. Anyonik (Asidik) boyarmaddeler:

Suda çözünebilir bu tip boyarmaddelerin yapılarında bir veya daha fazla nitro, sülfö veya karboksil grubu bulunmaktadır. Suda çözünmeyen boyarmaddelere sülfö grubunun eklenmesi onları suda çözünebilir hale getirilmektedir (Hao et.al., 2000). Bu yapılar bazik özelliğe sahip kumaşlara afinite gösterirler. Asidik boyarmaddeler sodyum tuzlarından oluşurlar ve anyonik kısımları aktiftir. Boyama sırasında boyarmaddenin anyonu ile boyanacak materyalin katyon grupları arasında tuz oluşumu gerçekleşir. Kimyasal sınıflandırmada azo, antrakınon, trifenilmetan ve nitro gruplarında yer alan boyarmaddeler asidik karaktere sahiptir. Endüstride naylon, kozmetik, yün, ipek, yiyecek ve deri ürünlerin boyanmasında kullanılırlar (Gupta and Suhas, 2009; Yakub et.al., 2014).

2.1.1.3. Katyonik (Bazik) boyarmaddeler:

Bu türe ait boyarmaddeler parlak, yoğun renklere sahiptir ve suda çözünebilir. Kromofor gruplarında S ve N atomlarını pozitif yük taşıyıcı olarak bulundurlar. Liflerin asit grupları ile katyonik grupları sayesinde tuz oluştururlar. En yaygın kullanım alanları; kağıt, pamuk ve yün endüstrileri şeklinde sıralanabilir (Hunger, 2003; Aksu, 2005; Yakub et.al., 2014).

2.1.1.4. Dispers boyarmaddeler:

Suda çözünmeyen bu tip boyarmaddeler hidroksil ve amino grubu içerirler. Boyama sırasında elyaf ile boyarmaddeye ait amino ve hidroksil grupları arasında hidrojen bağları olduğundan, Van der Waals kuvvetleri önemli rol oynarlar. Bu tip boyarmaddelerin elyaf içine difüzyonu yavaş olduğundan işlem uzun sürer. İyonik olmayan bu boyarmaddelerin molekül ağırlıkları düşüktür. Asetat, akrilik, selüloz ve polyester gibi ürünlerin boyanmasında kullanılırlar (Özcan, 1978; Gupta and Suhas, 2009; Yakub et. al., 2014).

2.1.1.5. Direkt boyarmaddeler:

Sülfonik ve karboksilik asitlerin sodyum tuzlarını içerirler. Suda çözünebilirler ve yapı olarak asidik boyarmaddelere benzerler. Hiçbir ön işlem yapılmaksızın doğrudan elyaf veya yünün içine yerleşerek boyamayı kolayca sağlamalarına rağmen, süreç sırasında kimyasal bağ oluşmadığı için suya karşı çok dayanıklı değildir. Kolay uygulanabilirlikleri ve ucuz olmaları gibi avantajları vardır fakat parlak renklerde çok başarılı sonuçlar elde edilememektedir. Çoğunlukla kağıt, deri, yün, ipek, naylon ve selülozik elyaf gibi ürünlerin boyanmasında kullanılırlar (Hunger, 2003; Yakub et.al., 2014).

2.1.1.6. Vat boyarmaddeler:

Bu boyarmaddelerden özellikle antrakinon ve indigo yapıya sahip olanlar suda çözünmezler. Ancak sodyumhidrosülfid ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) ile indirgenip çözünür hale getirilebilirler (O'Neill et.al., 1999). Sahip oldukları polisiklik yapılar birbirine iki veya daha fazla karbonil grubuyla bağlıdır (Golob and Ojstrsek, 2005). Suni ipek, yün ve pamuk ürünlerin boyanmasında bu boyarmaddelerden yararlanılmaktadır (Gupta and Suhas, 2009).

2.1.1.7. Sülfür boyarmaddeler:

Yapılarında kükürt vardır. Normalde suda çözünmedikleri halde Na_2SO_3 ile biraraya geldiklerinde yapılarındaki sülfür bağlarının kopmasıyla çözünebilirler. Boyama sırasında yükseltgenen tiyol grupları ($-\text{SH}$) sayesinde elyafa tutunarak suya dayanıklı hale gelirler. Üretimleri ucuz olduğu için ekonomik açıdan avantajlıdır. Suni ipek, pamuk, deri, ahşap, kağıt boyanmasında bu tip boyarmaddeler kullanılmaktadır (Trotman, 1970; Başer ve İnanıcı, 1990; Gupta and Suhas, 2009).

2.2. Boyarmaddelerin Çevre ve Canlılar Üzerindeki Etkileri

Boyarmaddelerin üretim ve tüketim süreci sırasında %10–20'si kaybedilmekte ve bu nedenle boyarmadde içeren renkli atıksular ortaya çıkmaktadır. Bu atıksuların özellikleri, kaynaklandıkları alana göre değişiklik gösterir (Gao et.al., 2010; Noorozi and Sorial, 2013).

Boyarmaddeler düşük derişimli olduklarında bile sulu ortamda ışık geçirgenliğini azaltarak suda yaşayan canlıların hayati fonksiyonlarını bozmaktadır (Nigam et. al., 1996; Slokar and Marechal, 1998; Santos et. al., 2007). Özellikle bazik boyarmaddeler oldukça yoğun olduklarından, sulu ortamda 1 ppm gibi çok düşük derişimlerde bile gözle görülebilirler (Banat et. al., 1996; Pandey et. al., 2007). Boyarmaddeler kompleks aromatik yapı ve kararlı olduklarından biyolojik olarak bozunmaları zordur. Isıya, ışığa ve oksidasyon ajanlarına karşı direnç gösterirler (Talarposhti et.al., 2001; Sun and Yang, 2003; Ravikumar et.al., 2006). Yapısında baskın olarak trifenil ve metan grubu bulunan katyonik boyarmaddeler kanserojenik ve mutajenik olabilmektedir. Tüm bunların yanısıra renkli atıksular estetik kirliliğe neden olmaktadır (Fu and Viraraghavan, 2001; Xu et. al., 2006; Noorozi and Sorial, 2013).

Azo boyarmaddeler aromatik aminler ile kontaminasyona uğradığında canlı ortamda mutajenik etkiye neden olmaktadır (Woo et.al., 1985). Asidik, bazik ve reaktif boyarmaddeler düşük derişimlerde kolay biyobirikime uğramazlar ancak, yüksek boyarmadde derişimlerinde biyobirikim mümkün olabilir (Mahmud, 2008). Boyarmaddeler suyun rengini, tadını, kokusunu değiştirirler. Bakır metali içermeleri sebebiyle bazı turkuaz, parlak yeşil, mavi renkte olan boyarmaddelerin toksik etkisi vardır. Boyama sırasında boyama banyosuna eklenen yüksek miktardaki tuz da kirliliğe neden olmaktadır (Hu, 1996; Kondurucu et.al., 1997; Tezer, 2002).

Atıksulara karışan boyarmaddelerin burada yaşayan canlılar üzerine etkileri birçok çalışma ile farklı yönlerden incelenmektedir.

Tek hücreli yeşil bir alg olan *Selenanastrum capricornutum* ve bir tatlı su balığı olan *Pimephales promelas* üzerine çeşitli boyarmaddelerle yapılan toksisite testleri sonucunda, bu iki tip canlı üzerinde katyonik karakterli boyarmaddelerin toksisite yarattığı görülmüştür. Örneğin Metil Viyole' nin *P. promelas* için 96 saat sonunda LC_{50} değeri $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ 'tir. Bu boyarmadde türünü sırasıyla anyonik ve direkt boyarmaddeler izlemektedir ($LC_{50} > 180 \text{ mg L}^{-1}$) (Little et.al., 1974; Hao et.al., 2000).

Reaktif Kırmızısı 141 ve Bazik Kırmızısı 14'ün tek hücreli yeşil bir alg olan *Chlorella sp.* ve bir su piresi olan *Moina macrocopa* üzerindeki etkilerinin incelendiği bir çalışmada, elde edilen 96 saatlik EC_{50} ve 48 saatlik LC_{50} değerleri karşılaştırılmıştır. Algin, Reaktif Kırmızısı 141 ve Bazik Kırmızısı 14 boyarmaddelerinin alg üzerindeki EC_{50} değerleri sırasıyla $95,55 \text{ mg L}^{-1}$ ve $10,88 \text{ mg L}^{-1}$ 'tir. Yine bu boyarmaddelerin su piresi için kaydedilen LC_{50} değerleri ise sırasıyla $18,26 \text{ mg L}^{-1}$ ve $4,9 \text{ mg L}^{-1}$ 'dir. (Vinitnantharat et.al., 2008).

Bir başka çalışmada Reaktif Turuncusu 16, Kongo Kırmızısı, Direkt Kırmızısı 28, Reaktif Mavisi 19 ve Dispers Mavisi 3 boyarmaddelerinin *Vibrio fischeri* bakterisi, *Selenanastrum capricornutum* mikroalgi ve *Tetrahymena pyriformis* protozoası ile toksisite testleri yapılmış ve sonuçlar birbiriyle karşılaştırılmıştır. Yapılan tüm algal, bakteriyel ve protozoal testler sonucunda en toksik boyarmaddenin Dispers Mavisi 3 olduğu anlaşılmıştır (Novotny et.al., 2006).

BÖLÜM 3

TEKSTİL ATIKSULARININ ÖZELLİKLERİ ve ARITIM YÖNTEMLERİ

İnsan vücudunun yaklaşık 2/3'ü, dünyanın %70'i sudan ibarettir. Suyun varlığı canlı yaşamının sürdürülebilirliği açısından büyük önem taşır. Su vücutta en çok kan ve idrarda bulunurken, yerkürede deniz, göl, nehir, dere ve yeraltısuyu halinde bulunur. Su canlı organizmasında kendi içerisinde eriyebilen besin maddelerinin taşınmasında, metabolizma artıklarının uzaklaştırılmasında ve ısı dengesinin sağlanmasında baş aktördür. Daha büyük ölçekte düşünüldüğünde ise, tarımda ürünlerin yetiştirilmesinde, kişisel ve genel temizlik faaliyetlerinde, deniz ürünlerinin yetiştirilmesinde, endüstriyel atıkların taşınmasında sudan yararlanılmaktadır (Munsuz ve Ünver, 1995).

Sürekli yenilenen teknolojinin insan hayatına getirdiği kolaylıkla birlikte birçok tehlike de bulunmaktadır. Bu tehlikelerin en önemlilerinden biri de, çeşitli faaliyetler sonucu oluşan atıksuların canlı yaşamını tehdit etmesidir. Çağdaş medeniyetin birincil sorumluluğu, çevreyi ve bunun en önemli ögesi olan su kaynaklarını temiz tutarak, gelecek nesillere yaşamlarını sürdürebilecekleri bir dünya bırakmaktır (Uslu ve Türkman, 1987; Calow, 1997).

3.1. Tekstil Atıksularının Özellikleri

Tekstil endüstrisinde pişirme, ağartma, boyama, basma ve yıkama gibi işlemler sırasında oldukça fazla miktarda su kullanılmaktadır. Burada oluşan atıksuyun debisi çok yüksek olduğundan arıtımı çok önemlidir. Bu suların içerdiği çeşitli kimyasallar, özellikle de boyarmaddelerden dolayı arıtmaları zordur. Bu nedenle bu tür atıksuların alışlagelen atıksu arıtım yöntemleri ile istenilen derecede arıtılması zordur. Çünkü boyama sonrasında oluşan atıksuyun karakteristiği, boyarmaddenin çeşidine, prosesin nasıl gerçekleştirildiğine ve kullanılan kimyasal bağlayıcıların derişimine bağlı olarak

değişiklik göstermektedir (Rajaguru et.al., 2000; Talarposhti et.al., 2001). Boyarmaddelerin atık sularda bulunma yüzdeleri Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Tekstil endüstrisi atıksularında farklı türdeki boyarmaddelerin bulunma yüzdeleri (Hao et.al., 2000)

Boyarmadde	Bulunma yüzdesi (%)
Reaktif boyarmaddeler	30
Direkt boyarmaddeler	10
Dispers boyarmaddeler	5
Asidik boyarmaddeler	5
Diğer boyarmaddeler	50

Tekstil atıksuları içerisinde, boyarmadde ile birlikte çeşitli miktarlarda organik madde, çözünmüş tuz ve ağır metal de bulunabilmektedir. Bu parametreler Çizelge 3.2’de görülmektedir. Bu tür suların biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ), kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ve toplam organik karbon miktarı (TOK) yüksektir. Tekstil işletmelerinden farklı türlerde, ortalama 10–200 mg L⁻¹ derişiminde bulunan boyarmadde çevreye salınmaktadır (Vandevivere et.al., 1998; O’Neill et.al., 1999).

Çizelge 3.2. Tekstil atıksularının içerikleri (Delée et.al., 1998)

Kirletici Tipi	Kimyasal Türü	Kaynaklandığı Proses	Oluşturduğu Sorun
Organik kirleticiler	Nişasta, enzimler, yağlar, gres yağları, yüzey aktifler	Haşıl sökme, pişirme, yıkama, boyama	Havalandırma sistemlerine olan yüksek talep Aktif çamur yığını
Renk	Boyarmaddeler, safsızlıklar	Haşıl sökme, pişirme	Biyoreaktörlerde verimsiz arıtım
Temel yapı maddeleri (N, P)	Amonyum tuzları, üre, fosfat bazlı tamponlar, koruyucu katkı maddeleri	Boyama	Anaerobik yöntemlerle arıtım sağlanamaz Aerobik yöntemlere karşı kompleksleşme ve duyarlılık oluşur
pH ve tuz etkisi	NaOH, mineraller, organik asitler, NaClO ₂ , silikat(SiO ₂), sülfat, karbonat	Haşıl sökme, pişirme, ağartma, parlatma, boyama	Biyoreaktörlerde baskılama ve yığılma oluşur
Sülfür	Sülfat, sülfid, hidrosülfid tuzları ve sülfürik asit	Boyama	Anaerobik reaktörlerde sülfat dönüştürme
Toksik maddeler	Ağır metaller, indirgeyici ajanlar (örn:sülfid), oksitleyici ajanlar (örn:klorit, perosit, dikromat, persülfat),	Haşıl sökme, ağartma, boyama	Biyoreaktörlerde duyarlı mikrobiyal grupları (nitratlaştıran ve metan üreten organizma) inhibe olur
Isıya dayanıklı organik maddeler	Yüzey aktifler, boyarmaddeler, PVA benzeri sentetikler, klorlu organik bileşikler, taşıyıcı organik çözücüler	Haşıl sökme, pişirme, ağartma, boyama, yıkama	Biyoreaktörlerde verimsiz arıtım Biyokütlelerde birikim oluşturma, inhibisyona yol açma

3.1.1. Biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ):

Mikroorganizmalar tarafından, belli bir sürede, organik maddelerin biyokimyasal oksidasyonu (parçalanması) için tüketilen çözünmüş oksijen miktarıdır. Atıksu ve yüzey suyu numunelerindeki organik kirletici miktarını tayin etmek için sık kullanılan yöntemlerden biri, 5 günlük BOİ (BOİ₅) tayinidir. Bu yöntem, BOİ deneyleri ortamdaki organik maddenin biyolojik stabilizasyonu için gereken oksijen miktarının hesaplanmasında, çeşitli arıtma sistemlerinin verimliliğinin belirlenmesinde ve deşarj limitlerine uyulup uyulmadığının kontrolünde kullanılmaktadır (Duran ve Demirer, 1997; Sawyer et.al., 2002).

BOİ tayinlerinde numuneler çeşitli oranlarda özel bir seyreltme suyu ile seyreltilmeli ve aşı süresince ortama yeterli miktarda besin ve oksijen sağlanmalıdır. Numune yeterli miktarda mikroorganizma içeriyorsa, aşılama ihtiyacı duyulmaz. Eğer gerekiyorsa, seyreltme suyu atıksuya alıştırılmış karışık mikroorganizma kültürü ile aşılanır. Aşılama sıcaklığı 20°C, süresi genellikle 5 gündür. BOİ şişelerinin oksijen derişimleri aşılama öncesi ve sonra ölçülür ve aşağıdaki gibi hesaplanır (Duran ve Demirer, 1997).

Aşılama yapılmamışsa,

$$\text{BOİ (mg L}^{-1}\text{)} = \frac{D_1 - D_2}{p} \quad (3.1)$$

Aşılama yapılmamışsa,

$$\text{BOİ (mg L}^{-1}\text{)} = \frac{(D_1 - D_2) - (B_1 - B_2) f}{p} \quad (3.2)$$

Burada,

D_1 , seyreltilmiş numunenin hazırlandıktan hemen sonraki çözünmüş derişimini (mg L⁻¹),

D_2 , seyreltilmiş numunenin 5 gün inkübasyon sonrası çözünmüş oksijen derişimini (mg L⁻¹),

B_1 , aşı içeren kontrolün inkübasyon öncesi çözünmüş oksijen derişimi (mg L⁻¹),

B_2 , aşı içeren kontrolün 5 günlük inkübasyon sonrası çözünmüş oksijen derişimini (mg L⁻¹),

p , numunenin seyreltme oranı ondalık kesri,

f , numunedeki aşının kontroldeki aşıya oranıdır (D_1 'deki % aşı) / (B_1 'deki % aşı).

Karbon kökenli organik kirleticilerin %95–99 oranındaki oksidasyonu 20 günlük bir sürede gerçekleşir. Beş günlük sürede ise oksidasyonun %60–70'i tamamlanır. Biyokimyasal reaksiyonların hızları sıcaklığa bağlı değiştiğinden, aynı numune ile farklı

sıcaklıklarda gerçekleştirilen BOİ deneyleri farklı sonuçlar vermektedir (Duran ve Demirer, 1997).

3.1.2. Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ):

Sudaki yükseltgenebilir maddelerin kimyasal yolla oksitlenebilmeleri için gerekli oksijen ihtiyacına kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) denir. BOİ'dan farklı olarak organik maddenin biyokimyasal reaksiyonlarla değil redoks reaksiyonlarıyla oksitlenmesi esasına dayanır. Bu nedenle elektron transferinin olmadığı reaksiyonlara giren kirleticilerin KOİ'sinden bahsedilmez. Kimyasal oksidasyonda maddenin biyokimyasal olarak ayrışıp ayrışmadığına bakılmaz (Özdemir ve Eltem, 1998).

KOİ ile atıksu içerisindeki organik maddeler, kimyasal oksidasyonları için gerekli oksijen miktarı cinsinden belirlenir. Bu yöntem, organik maddelerin kuvvetli oksitleyicilerle asitik ortamda oksitlenmesi prensibine dayanır. Oksidasyon ortamında karbonlu organik maddeler CO_2 ve H_2O , azotlu organik maddeler NH_3 haline dönüşür. Arıtılmış bir suyun KOİ değeri genellikle BOİ değerinden büyüktür. KOİ'nin aynı amaçla kullanılmakta olan BOİ'ye göre üstünlüğü yaklaşık 3 saat gibi kısa bir sürede belirlenip değerlendirilebilmesidir (Özdemir ve Eltem, 1998; Çınar, 2008).

Atıksuların oksijen ihtiyacını ölçmek için önceleri KMnO_4 çözeltileri kullanılırken, suyun permanganat ihtiyacı olarak bilinen bu parametre günümüzde pek fazla kullanılmamaktadır. Bunun dışında seryum sülfat, potasyum iyodat gibi oksitleyiciler de kullanılabilmeyle beraber, standart KOİ deneyi potasyum dikromatla sudaki organik kirleticiyi oksitleyerek gerçekleştirilir (Özdemir ve Eltem, 1998).

3.1.3. Toplam organik karbon (TOK):

Organik maddelere kovalent olarak bağlanmış tüm karbon atomlarıdır. TOK, genellikle düşük miktardaki organik maddelerin belirlenmesinde kullanılır. TOK

derişimi, belli miktarda numunenin yüksek sıcaklıktaki bir fırına veya kimyasal olarak oksitleyici bir ortama enjekte edilmesi ile tayin edilir. Organik karbon bir katalizör yardımıyla CO₂'e yükseltgenir ve oluşan CO₂ miktarı ölçülür (Duran ve Demirer, 1997; Hendricks, 2006).

3.2. Geleneksel Arıtım Yöntemlerinin Avantaj ve Dezavantajları

Atıksularda istenmeyen parametrelerin giderimi için çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtım yöntemleri bulunmaktadır. Atıksuyun arıtımında bu yöntemlerden hangisinden yararlanılacağı, suyun işlem sonrasında hangi amaçla kullanılmak istendiğine bağlı olarak değişmektedir. Buna ek olarak atıksuyun içeriği de kullanılacak yöntemin belirlenmesinde önemlidir. Arıtım için geliştirilmiş yöntemler ayrı ayrı uygulanabilir veya birkaç yöntem birlikte gerçekleştirilebilir (Aksu, 1988; O'Neill et. al., 1999).

Çizelge 3.3'te geleneksel atıksu arıtım yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları görülmektedir.

Çizelge 3.3. Geleneksel atıksu arıtım yöntemleri, avantaj ve dezavantajları (Robinson et.al., 2001; Volesky, 2001; Couto, 2009; Farooq et.al., 2010; Salleh et.al., 2011; Yagub et.al., 2014)

Arıtım Yöntemi	Avantajları	Dezavantajları
H ₂ O ₂ +Fe (II) tuzları kullanımı (Fenton ayırıcıları)	Boyarmadde gideriminde oldukça etkilidir	Çamur üretilir
Eleme/Dengeleme/Flotasyon	Katı ve büyük taneciklerin uzaklaştırılmasında etkilidir	Suda çözünebilen/küçük tanecikli kirleticilerin gideriminde etkili değildir Pahalıdır
Buharlaştırma	Kolay uçabilen kirleticiler üzerinde etkilidir	Enerji gereksinimi yüksektir
Koagülasyon (pıhtılaştırma)	Çamurun çökmesini sağlar	Maliyeti yüksektir
NaOCl (Sodyum hipoklorit) kullanımı	Azo bağların parçalanmasını başlatır ve/veya hızlandırır	Aromatik aminleri serbest bırakır
Oksidasyon	Basit uygulama, amino grupları üzerinde etkilidir	Aromatik aminleri serbest bırakır H ₂ O ₂ ajanının aktive edilmesi gerekir
Kimyasal çöktürme/Filtrasyon	Basit ve ucuzdur	Tüm kirleticiler için etkili değildir Ayrırma zordur Çamur üretilir
Beyaz çürükçül mantar	Enzimleri yardımıyla birçok boyarmaddeyi parçalar	Enzim üretimi yetersiz kalabilir
Mikrobiyal kültür kullanımı	24–30 saatte arıtım gerçekleşir	Aerobik koşullarda azo boyarmaddeler kolay metabolize olmaz
Anaerobik biyomediasyon sistemleri	Azo ve diğer suda çözünebilen boyarmaddelerin arıtımında etkilidir	CH ₄ ve CO ₂ üretimi

Yukarıdaki çizelgede verilen arıtım yöntemlerinin bazı teknik ve ekonomik dezavantajları su arıtımı alanında yeni ve etkili yöntemler üzerine araştırma yapılmasını kaçınılmaz kılmaktadır.

3.3. İleri Arıtım Yöntemleri:

Teknolojideki ilerlemeyle birlikte, geleneksel olarak kullanılan arıtım yöntemlerinin yetersiz olduğu durumlarda ya da yukarıda değinilen bazı dezavantajlar sebebiyle, farklı arıtım yöntemleri bulmanın arayışı içerisine girilmiş ve bu alanda yeni yöntemler geliştirilmiştir. Geliştirilen bu yöntemlerin ortak özellikleri aşağıdaki gibi kısaca açıklanabilir (Ahuja, 2013):

- Atık miktarını en aza indirme: Arıtım süreci sonrasında oluşan atıklar için tekrar iyileştirme sürecinin ortadan kaldırılması.
- Katalizör kullanımı: Arıtımda kuvvetli reaktiflerin kullanımı yerine ortama sadece bir kez ilave edilmesiyle istenilen sonucu sağlayan katalizörler tercih edilir.
- Tehlikesiz çözeltilerin kullanımı: Kullanımı tehlikeli olan ayırma kimyasalları veya diğer yardımcı kimyasallar yerine zararsız kimyasallardan yararlanılır.
- Enerji tasarrufu: Ortam sıcaklık ve basıncında yürüten kimyasal süreçlerle sağlanabilir.
- Kolay parçalanabilecek kimyasal ve ürünlerin kullanımı: Kullanımdan sonra çevrede birikim oluşturmayacak kimyasal ve malzemeler değerlendirilebilir.
- Gerçek zamanlı analiz: Arıtım sırasında süreci görüntüleyebilme olanağı ve böylece oluşabilecek yan ürünleri en aza indirme veya yok etme fırsatı sağlanır.

İleri arıtım yöntemleri kapsamında kullanılan yöntemler aşağıdaki gibi sıralanabilir;

3.3.1. İyon değiştirme:

Atıksularda bulunan pozitif ve negatif yüklü kirleticilerin bir iyon değiştirici aracılığıyla ortamdan giderimi sağlanır. Bu işlemde iyon değiştirici materyal olarak

genellikle sentetik reçinelerden yararlanılır. Bu yöntem ortamdaki iyonların, katı bir yüzeyde elektrostatik güçlerle bağlı bulunan benzer yüklü iyonlarla yerdeğiştirmesiyle gerçekleştirilir. Arıtım sonrasında reçinelerin tekrar kullanılabilmesine rağmen bu teknik pahalıdır. Aynı zamanda bu teknik, çözelti ortamında bulunan birçok kirleticinin özellikle dispers boyarmaddelerin gideriminde etkinlik sağlayamamaktadır (Robinson et. al., 2001; Farooq et.al., 2007; Üstün et.al., 2007; Bochenek et.al., 2011).

3.3.2. Membran filtrasyonu:

Bu yöntemin filtrasyon, ultrafiltrasyon ve ters osmoz gibi çeşitli uygulamaları vardır. Filtrasyon, su arıtımında çökelmeden kalan katı maddelerin filtre veya elekler kullanılarak uzaklaştırılması işlemidir. Ultrafiltrason yönteminde ise yarı geçirgen bir membran kullanılır. Bileşiminde büyük molekül veya kolloid içeren atıksuların arıtımında bu yöntemden yararlanılabilir. Ters osmoz yöntemi ultrafiltrasyon yöntemiyle benzerlik göstermektedir sadece bu yöntemde daha fazla basınç uygulamak gerekmektedir. Sistemin birinde tatlı su, diğesinde atıksu bulunan iki hücresi, yarı geçirgen bir zar yardımıyla ayrılmaktadır. Atıksuyun bulunduğu bölüme belirli derişimde tuz eklenmesiyle osmotik basınç oluşturulmaktadır. Yine aynı bölüme osmotik basınçtan daha fazla basınç uygulanarak, suyun yarı geçirgen zardan tatlı suyun olduğu bölüme geçmesi sağlanır (Demirtas et.al., 2012; Ersahin et.al., 2012; Chon et.al., 2013).

Filtrasyon tekniklerinin pekçok türde metal ve boyarmaddenin giderimini sağlaması, kimyasal gereksinimi olmaması gibi avantajlarıyla birlikte maliyetinin yüksek olması, filtrelerde biriken çamurun uzaklaştırılması gibi dezavantajları da bulunmaktadır. Ayrıca filtrelerin tıkanmaması ve daha uzun ömürlü kullanılabilmesi için suların ön arıtmadan geçirilmesi gerekmektedir. Düşük akış hızında etkili olması ve ortamda başka metallerin bulunması durumunda giderim veriminin düşmesi bu yöntemin diğere dezavantajlarıdır (Robinson et. al., 2001; Farooq et.al., 2010; Yakub et. al., 2014).

3.3.3. Ozonlama:

Ön arıtmadan geçirilmiş atıksuların içerisindeki boyarmadde, fenol, pestisit gibi kimyasalların, virüs, bakteri gibi mikroorganizmaların gideriminde kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemde kullanılan ozonun, boyarmaddelerde bulunan çift bağları parçalayarak renk giderimini sağladığı düşünülmektedir (Sarasa et.al., 2002; Mungmart et.al., 2011). Atıksuyun KOİ değerinin azaltılmasında etkin olması ve proses sonrasında çamur üretimi olmamasına rağmen işlem sırasında oluşan sıvının toksik olabilmesi ve kendisinden önce bir ön arıtım gerektirmesi yöntemin maliyetini arttıran durumlardır (Robinson et. al., 2001; Gupta and Suhas, 2009; Yakub et. al., 2014).

3.3.4. Elektrokimyasal yöntemler:

Elektrokimyasal arıtımın diğer yöntemlerden en önemli farkı prosesin şekli ve yapısıdır. Bunlar elektrot tipi, uygulanan akım ve yüzey gerilim faktörlerini içermektedir. Bu yöntemin avantajları; kimyasal tüketimi, çamur üretimi olmaması ve arıtım sonunda oluşan suyun kullanılabilir olmasıdır. En önemli dezavantajı ise sistemin maliyetinin yüksekliğidir. Bu tip arıtmada aşağıda açıklanan üç farklı yöntemden yararlanılır (Feng et.al., 2003; Chen, 2004; Couto, 2009; Salleh et.al., 2011).

a) Elektrokoagülasyon: Bir elektrokimyasal proseste en önemli şartlardan biri elektrot cinsidir. Elektrokoagülasyonda yaygın olarak alüminyum (Al^{3+}) ve demir (Fe^{3+} , Fe^{2+}) elektrotlar kullanılmaktadır. Bu elektrotlar suyla reaksiyona girerek $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_2$ ve $Fe(OH)_3$ gibi metal hidroksitleri oluşturmaktadır. Bu yöntemde metal hidroksitlerin sudaki değişik kirleticileri adsorbe ederek çökelti oluşturmaları yoluyla, istenmeyen parametreler sudan uzaklaştırılmaktadır. Bu kirleticiler arasında çeşitli kolloid, ağır metal, boyarmadde ve mikroorganizmalar bulunmaktadır (Mollah and Schennach, 2001; Phalakornkule et.al., 2010; Boudjema et.al., 2014). Proseste $FeSO_4$ ve $FeCl_3$ kullanıldığında, çözelti ortamındaki direkt boyarmaddelerin gideriminde yüksek verim elde edilirken, asidik boyarmaddeler için giderim verimi daha düşüktür. İletkenliği az olan sularda işlem süresinin uzaması ile maliyetinin yüksek oluşu bu yöntemin

dezavantajlarıdır (Robinson et. al., 2001; Pearce et. al., 2003; Farooq et.al., 2010; Vandamme et. al., 2012).

b) Elektroflotasyon: Genellikle tek başına kullanılmayan bu yöntem farklı bir elektrokimyasal proses ile birlikte uygulanır. Bu sistemin çalışma prensibi, katotlardan açığa çıkan gaz kabarcıkların (H_2), kirletici parametreleri adsorbe ederek yüzeye çıkarmasıdır. Atıksulardan bu yöntem ile giderilen kirleticiler yağ, emülsiyon gibi düşük yoğunluklu maddeler ve askıdaki katı maddelerdir (Hao et.al., 2000; Casqueira et.al., 2006; Mansour et.al., 2007; Gamage et.al., 2012; Vandamme et. al., 2012). Elektrotların zaman içinde yenilenme ihtiyacı bu sistemin dezavantajıdır (Pearce et. al., 2003).

c) Elektrooksidasyon: Bu yöntemde Ti, Ru, Pt ve paslanmaz çelik gibi çözünmeyen elektrotlar kullanılarak O_2 gazı ile oksidasyon sağlanır. Burada aktif rol oynayan elektrot anottur. Bu yöntemle birçok kirletici madde oksidasyona uğratılabilirken, biyolojik olarak parçalanabilirliği zor olan bileşikler de daha küçük moleküllere ayrılabilir (Gonçalves et.al., 2012; Mook et.al., 2014). Yüksek akım gereksinimi ve renk gideriminde düşük verim elde edilmesi bu yöntemin dezavantajlarını oluşturur (Yakub et. al., 2014).

3.3.5. Biyoyıkım:

Canlı mikrobiyal organizmalar tarafından atıksularda bulunan organik bileşiklerin parçalanması olayıdır. Boyarmadde gideriminde bu yöntemin kullanılmasında yaygın olarak fungal biyokütlelerden yararlanılmaktadır. Bu organizmalar lignin peroksidaz (LiP), manganez peroksidaz (MnP), lakkaz gibi enzimleri sayesinde organik bileşikleri ayrıştırabilmektedir. Bu amaçla en sık kullanılan fungus *Phanerochaete chrysosporium* olmak üzere, *Trametes versicolor*, *Bjerkandera adusta*, *Aspergillus ochraceus*, *Pleurotus* ve *Phlebia* türleri de belirli degradasyon potansiyeline sahip organizmalardır. Fakat bu çürükçül fungusların büyüme sürelerinin uzunluğu ve ortamdaki belirli seviyedeki azot miktarı, renkli

atıksuların arıtımında bu yöntemin kullanımını sınırlandırmaktadır (Saratale et.al., 2011). Bunların dışında *Candida tropicalis*, *Debaryomyces polymorphus* mayalarının MnP enzimi ile Reaktif Siyahı 5 boyarmaddesini parçalayarak etkili bir arıtım gerçekleştirebildikleri bildirilmiştir (Yang et.al., 2003). *Chlorella vulgaris* ve *Oscillatoria tenuis* alglerinin de azo boyarmaddelerdeki aromatik aminleri daha basit organik bileşiklere veya CO₂ ve H₂O gibi son ürünlere dönüştürebildiği kaydedilmiştir (Acuner and Dilek, 2004). Biyoyıkım yönteminin bazı dezavantajları ise; giderim performansının düşük olabilmesi, işlemin uzun sürmesi ve bunlarla birlikte toksik ortam koşullarının canlı organizmanın enzim aktivitesini olumsuz etkileyebilmesidir (Solis et.al., 2012).

3.3.6. Adsorpsiyon:

Sıvı ortamdaki çözünmüş kirleticilerin katı bir maddenin yüzeyi üzerinde tutulması işlemidir. Yüzeyde derişimi artmış olan maddeye adsorbat, adsorplayan maddeye de adsorban denir (Dabrowski, 2001). Bu yöntem fiziksel ve kimyasal olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Fiziksel adsorpsiyonda kirletici ile katı yüzey arasında Van der Waals kuvvetleri oluşurken, kimyasal adsorpsiyonda kirletici ile yüzey arasında kimyasal etkileşim ön plandadır (Adamson, 1990; Allen and Koumanova, 2005; Saleh and Gupta, 2014).

Adsorpsiyon olayının dört aşamada gerçekleştiği düşünülmektedir. İlk adımda kirletici madde, adsorbanın çevresindeki sıvı tabakası sınırına doğru ilerlemekte (difüzyon/taşınım), ikinci adımda yüzey sınır tabakasına hareket etmektedir (film difüzyonu). Gözenek ve/veya yüzey difüzyonu olarak adlandırılan üçüncü adımda kirletici madde adsorban yüzeyindeki bağlanma bölgelerine tutunmakta ve son adımda gözeneklerde ve yüzeyde bağlanma gerçekleşmektedir (Al-Godah, 2000; Baup et. al., 2000; Sanghi and Bhattacharya, 2002).

Adsorpsiyon ile bir kirleticinin sulu ortamdan uzaklaştırılma verimliliğini, adsorbat ve adsorbanın doğası, adsorban ve adsorbat derişimi, ortam pH ve sıcaklığı

gibi parametreler etkilemektedir (Robinson et. al., 2001; Yu et. al., 2013). Diğer arıtım yöntemleri ile karşılaştırıldığında adsorpsiyon işleminin, maliyetinin düşük olması, kolay uygulanabilirliği, yüksek giderim sağlanması, birçok kirleticinin gideriminde etkili adsorbanın bulunması ve bazı adsorbanların tekrar tekrar kullanılabilmesi gibi pekçok avantajı bulunmaktadır (Choy et. al., 2000; Crini, 2006; Bhattacharyya and Gupta, 2008; Saleh and Gupta, 2014). Ayrıca bu yöntem ile arıtımı yapılan suyun KOİ değerinin de azaldığı görülmüştür (Noroozi and Sorial, 2013).

Bugüne kadar adsorpsiyon yöntemi ile atıksu arıtımında birçok adsorban geliştirilmiştir. Bunlardan en çok kullanılanı gözenekli yapısı ve geniş yüzey alanı ile yüksek sorpsiyon kapasitesine sahip olan aktif karbondur. Kirleticilerin sulu ortamdan uzaklaştırılmasındaki etkinliğinin yanısıra aktif karbon kullanımının, proses sonrasında atık çamur oluşturmaması, maliyetinin yüksekliği ve yeniden kullanılabilirliğinin düşük olabilmesi araştırmacıların, bu konuda farklı alternatiflere yönelmesine neden olmuştur (Aksu, ,2005; Rafatullah et.al., 2009; Ali et.al., 2012).

Son yıllarda aktif karbona alternatif olarak uçucu kül (Lin et.al., 2008; Sun et.al., 2010;Wu et.al., 2012), silikajel (Michard et.al., 1996;), alümina (Lin and Wu, 2001; Wang et.al., 2002; Singh and Mohan, 2004; Rahmani et. al., 2010; Auta and Hameed, 2014), zeolit (Beschmann et. al., 1987; Abrams and Corbin, 1991; Algieri et. al., 2013), kil (Chemkhi et. al., 2004; Sinegani et. al., 2005; Nayak and Singh, 2007; Cheknane, 2012) gibi adsorbanların sorpsiyon kapasiteleri incelenmektedir.

Çizelge 3.4. Boyarmadde gideriminde kullanılan bazı adsorbanlar

Boyarmadde Türü	Boyarmadde Adı	Adsorban	Refereans
Asidik Boyarmaddeler	Asit Turuncusu 52	Kil	Elmoubarki et.al., 2015
	Asit Mavisi 80 Asit Sarısı 117	Aktif karbon	Porter et.al., 1999
	Asit Kırmızısı 18 Asit Sarısı 23	Modifiye bentonit	Qiao et.al., 2009
	Asit Moru	Kırmızı çamur (boksit cevherinden)	Namasivayam et.al., 2001
	Asit Mavisi 25	Zeolit	Hernandez–Montoya et.al., 2013
	Asit Sarısı 79	Modifiye kil	Bouberka et.al., 2005
Kasyonik Boyarmaddeler	Bazik Yeşili 4	Uçucu kül	Indra et.al., 2005
	Metilen Mavisi	Zeolit	Wang et.al., 2006
	Bazik Moru 3	Aktif karbon	Wang and Zhu, 2007
	Metil Viyole	Uçucu kül	Mall et.al., 2006
	Bazik Kırmızısı 46	Kil	Meziti and Boukerroui, 2012
Direkt Boyarmaddeler	Direkt Mavisi 106	Aktif karbon	Amin, 2009
	Direkt Kırmızısı 28	Vaterit (CaCO ₃)	Saikia and Das, 2014
	Direkt Siyahı 38	Modifiye silika	Kamboh et.al., 2014
Dispers Boyarmaddeler	Dispers Mavisi 56	Polipropilen–kil kompoziti	Rabiei et.al., 2012
	Dispers Kırmızısı 74 Dispers Sarısı 119	Alünit	Özacar and Şengil, 2004
	Dispers Turuncusu 30	Modifiye bentonit	Li et.al., 2011a
Reaktif Boyarmaddeler	Reaktif Mavisi 114 Reaktif Sarısı 64 Reaktif Kırmızısı 124	Kalsine edilmiş alünit	Ozacar and Sengil, 2003
	Reaktif Siyahı 5	Aktif karbon	Heibati et.al., 2014
	Reaktif Sarısı 86 Reaktif Kırmızısı 2	Ag–Kolemanit(sulu Ca–B) kompoziti	Yola et.al., 2014
	Reaktif Mavisi 2 Reaktif Kırmızısı 4 Reaktif Sarısı 2	Aktif karbon	Al–Degs et.al., 2008
	Reaktif Kırmızısı 22	Aktif sepiolit	Uğurlu, 2009

BÖLÜM 4

BİYOSORPSİYON

Biyolojik kökenli materyaller kullanılarak sulu ortamdan çeşitli kirleticilerin uzaklaştırılmasını sağlayan biyosorpsiyon, atıksu arıtımı için umut verici bir alternatiftir (Mack et.al., 2007; Fomina and Gadd, 2014). Biyokütle olarak maya, alg, bakteri, mantar gibi mikroorganizmaların kullanılabilirdiği bu yöntemde, birçok bitkisel, hayvansal ve biyolojik tabanlı çeşitli endüstriyel atıktan da yararlanılabilmektedir. Bu yöntem kullanılarak atıksulardan boyarmadde, ağır metal, lantanit, aktinit, pestisit, radyoizotop element ve fenol bileşikleri gibi kirleticiler uzaklaştırılabilmektedir (Tsezos, 2001; Volesky, 2007; Gadd, 2009).

Biyosorpsiyon, kirleticiye ait moleküllerin mikrobiyal hücre yüzeyine difüzyonu ile başlar, aktif-pasif taşınım ile devam eder ve bu moleküllerin kendisine karşı afinitesi olan alanlara bağlanmasıyla son bulur. Bu esnada, adsorpsiyon, iyon değişimi, koordinasyon kompleksleşme ve mikro-çökeltme gibi pasif birikim olayları meydana gelir. Bu tür sorpsiyon süreci hızlı ve tersinir olarak gerçekleşir. Bunu, moleküllerin daha yavaş ve tersinmez olarak bağlandığı başka bir süreç izler. Burada, kovalent bağlanma, redoks tepkimeleri, hücre yüzeyinde kristalizasyon ve/veya hücre içi proteinlerine bağlanma gibi mekanizmaların gerçekleştiği düşünülmektedir (Veglio and Beolchini, 1997; Otero et.al., 2003).

Biyosorpsiyonda kirletici giderimi, kirliliğe neden olan moleküller ile biyosorban yüzeyinde bulunan karboksil, hidroksil, tiyol, sülfat, amino, imidazol, fosfat gibi fonksiyonel gruplar arasında gerçekleşen etkileşimlerle biyosorpsiyon çalışmalarında kullanılan çeşitli biyosorban örnekleri Çizelge 4.1’de sunulmuştur (Volesky, 1999).

Çizelge 4.1. Literatürde metal ve boyarmadde gideriminde kullanılan biyosorbanlar

Biyosorban	Kirletici	Referans
Bitkisel kökenli materyaller		
<i>Musa cavendishii</i> (Muz) kabuğu	Fenol Kurşun (II), Kadmiyum (II) Metilen Mavisi	Achak et.al., 2009 Anwar et.al., 2010 Amela et.al., 2012
<i>Citrus sinensis</i> (Portakal) kabuğu	Kobalt (II), Nikel (II), Çinko (II), Kadmiyum (II) Kurşun (II)	Li et.al., 2008 Liang et.al., 2009
<i>Gossypium hirsutum</i> (Pamuk)	Bakır (II) Asit Moru 17, Direkt Kırmızısı 80 Kurşun (II) Asit Kırmızısı 9	Ozsoy and Kambur, 2006 Saleem et.al., 2007 Riaz et.al., 2009 Sivarajasekar and Baskar, 2014
<i>Corylus avellana</i> (Fındık) kabuğu	Krom (IV) Kadmiyum (II), Çinko(II), Nikel (II) Bakır (II) Kurşun (II)	Cimino et.al., 2000 Bulut and Tez, 2007; Demirbaş et.al., 2008a; Pehlivan et.al., 2009
<i>Zea mays</i> (Mısır) koçanı	Kurşun (II), Kadmiyum (II), Nikel (II), Krom (III) Arsenik (III), Arsenik (V)	Goyal and Srivastava, 2009 Raj et.al., 2013
<i>Triticum aestivum</i> (Buğday) kepeği	Kurşun (II) Direkt Mavisi 71 Bazik Sarısı 21 Krom (IV)	Basci et. al., 2004 Bulut et.al., 2007 Sulak et.al., 2007 Singh et.al., 2009
<i>Juglans regia</i> (Ceviz) kabuğu	Krom (IV) Sezyum (I) Reaktif Kırmızısı 24	Wang et.al., 2009 Ding et.al., 2013; Cao et.al., 2014
<i>Saccharum officinarum</i> (Şeker kamışı)	Bazik Moru 10, Bazik Yeşili 4 Direkt Kırmızısı 28 Nikel (II) Krom (III), Krom (IV)	Ho et.al., 2005 Zhang et.al., 2011 Alomá et.al., 2012 Ullah et.al., 2013
<i>Capsicum anuum</i> (Salça biberi) tohumu	Bakır (II) Reaktif Mavisi 49	Özcan et.al., 2005 Tunali Akar et.al., 2011
<i>Pyracantha coccinea</i> (Ateş diken) meyveleri	Metilen Mavisi	Akar et.al., 2009
Pirinç kabuğu	Metilen Mavisi Bakır (II)	Vadivelan and Kumar, 2005 Wang and Qin, 2005
Ağaç kabuğu	Bazik Mavisi 69, Asit Mavisi 25 Metil Mavisi, Metil Moru Direkt Kahverengisi	Ho and McKay, 1998 Ofomaja, 2008 Dulman and Cucu-Man, 2009

Çizelge 4.1. Literatürde metal ve boyarmadde gideriminde kullanılan biyosorbanlar (devamı)

Biyosorban	Kirletici	Referans
Hayvansal kökenli materyaller		
Kemik	Bakır (II), Çinko (II) Krom (III) Kobalt (II)	Cheung et.al., 2000 Chojnacka, 2005 Pan et.al., 2009
Yumurta kabuğu	Au (I), Au (III) Metilen Mavisi Kadmiyum (II)	Ishikawa et.al., 2002 Tsai et.al., 2006 Flores–Cano et.al., 2013
Tavuk tüyü	Bakır (II), Çinko (II) Bazik Yeşili 4	Al–Asheh et.al., 2003 Mittal, 2006
Kitosan	Bakır (II), Nikel (II), Çinko (II) Asit Yeşili 25 Bazik Yeşili 4 Reaktif Siyahı 5	Juang and Shao, 2002 Hu et.al., 2006 Bekçi et.al. 2008 Lazaridis and Keenan, 2010
Yengeç kabuğu	Nikel (II) Krom (IV) Mangan (II), Çinko (II)	Pradhan et.al., 2005 Niu and Volesky, 2006; Vijayaraghavan et.al., 2011
Saç	Bakır (II), Mangan (II), Çinko (II), Arsenik (III) Metilen Mavisi	Fergusson et.al., 1983 Mckay et.al., 1999
Mikrobiyal kökenli materyaller		
Maya		
<i>Candida tropicalis</i>	Reaktif Mavisi 19 Krom (VI), Nikel (II)	Aksu and Dönmez, 2003 Yin et.al., 2008
<i>Candida utilis</i>	Reaktif Mavisi 19 Bakır (II)	Aksu and Dönmez, 2003 Zu et.al., 2006
<i>Kluyveromyces marxianus</i>	Reaktif Siyahı 5, Reaktif Sarısı 17, Reaktif Mavisi 21 Reaktif Siyahı 5	Bustard et.al., 1998 Meehan et.al., 2000
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	Kurşun (II), Bakır (II), Çinko (II), Kadmiyum (II) Krom (III) Gümüş (I)	Engl and Kunz, 1995 Ferraz et.al., 2004 Chen et.al., 2014
<i>Schizosaccharomyces pombe</i>	Reaktif Mavisi 19	Aksu and Dönmez, 2003
Alg		
<i>Ascophyllum nodosum</i>	Kobalt (II) Kadmiyum (II) Bakır (II)	Kuyucak and Volesky, 1988 Lodeiro et.al., 2005 Feritas et.al., 2009
<i>Chlorella vulgaris</i>	Cu (II) Nikel (II) Krom (VI)	Mehta and Gaur, 2001 Aksu, 2002 Xie et.al., 2014
<i>Cystoseira indica</i>	Nikel (II) Asit Siyahı 1	Pahlavanzadeh et.al., 2010 Kousha et.al., 2012
<i>Fucus vesiculosus</i>	Kadmiyum (II), Kurşun (II) Altın (III) Bakır (II)	Mata et.al., 2008 Mata et.al., 2009a Ahmady–Asbchin and Mohammadi, 2011
<i>Sargassum filipendula</i>	Kurşun (II) Kadmiyum (II), Çinko (II)	Vieira et.al., 2007 Luna et.al., 2010

Çizelge 4.1. Literatürde metal ve boyarmadde gideriminde kullanılan biyosorbanlar (devamı)

Biyosorban	Kirletici	Referans
Mikrobiyal kökenli materyaller		
Alg		
<i>Sargassum sp.</i>	Kurşun (II), Kadmiyum (II), Çinko (II), Bakır (II), Nikel (II) Krom (VI)	Sheng et.al., 2004 Vieira et.al., 2008
<i>Spirogyra sp.</i>	Bakır (II) Kurşun (II) Asit Turuncusu 7, Bazik Kırmızısı 46, Bazik Mavisi 3	Rajfur et.al., 2012 Gupta and Rastogia, 2008 Khataee et.al., 2013
Bakteri		
<i>Bacillus cereus</i>	Arsenik (III) Gümüş (I) Kadmiyum (II)	Giri et.al., 2011 Li et.al., 2011b Huang et.al., 2013
<i>Bacillus subtilis</i>	Demir (III) Demir (II) Reaktif Mavisi 4 Civa (II)	Daughney et.al., 2001 Châtellier and Fortin, 2004 Binupriya et.al., 2010 Wang et.al., 2010
<i>Corynebacterium glutamicum</i>	Reaktif Siyahı 5 Reaktif Turuncusu 16	Won et.al., 2006 Won et.al., 2009
<i>Pseudomonas fluorescens</i>	Nikel (II) Krom (VI), Nikel (II) Sezyum (I)	Lopez et.al., 2000 Uzel and Ozdemir, 2009 Mao et.al., 2011
<i>Pseudomonas luteola</i>	Asit Sarısı 72 Reaktif Kırmızısı 22	Chen, 2002 Lin and Leu, 2008
<i>Pseudomonas putida</i>	Bakır (II), Çinko (II) Direkt Kırmızısı	Chen et.al., 2005 Deepa et.al., 2013
<i>Streptomyces ciscaucasicus</i>	Çinko (II)	Li et.al., 2010
<i>Streptomyces rimosus</i>	Kurşun (II) Bakır (II), Çinko (II), Krom (VI)	Selatnia et.al., 2004 Chergui et.al., 2007
Mantar		
<i>Agaricus bisporus</i>	Krom (VI) Bakır (II) Kadmiyum (II), Kurşun (II)	Ertugay and Bayhan, 2008 Ertugay and Bayhan, 2010 Vimala and Das, 2009
<i>Aspergillus flavus</i>	Kurşun (II), Bakır (II) Krom (VI)	Akar and Tunali, 2006 Deepa et.al., 2006
<i>Aspergillus niger</i>	Kadmiyum (II) Krom (VI) Bakır (II)	Amini et.al., 2009 Khambhaty et.al., 2009 Tsekova et.al., 2010
<i>Citrobacter sp.</i>	Kurşun (II), Çinko (II)	Puranik et.al., 1999
<i>Mucor rouxii</i>	Kadmiyum (II), Çinko (II) Kurşun (II)	Yan and Viraraghavan, 2001 Majumdar et.al., 2010
<i>Neurospora crassa</i>	Krom (VI) Asit Kırmızısı 57	Tunali et.al., 2005 Akar et.al., 2006
<i>Penicillium cyclopium</i>	Kobalt (II) Bakır (II)	Tsekova et.al., 2006 Ianis et.al., 2014
<i>Penicillium sp.</i>	Çinko (II)	Mishra and Chaudhury, 1996
<i>Rhizopus arrhizus</i>	Reaktif Kırmızısı 4, Reaktif Mavisi 19 Asit Sarısı 194	O'Mahony et.al., 2002 Aksu and Balibek, 2010

Çizelge 4.1. Literatürde metal ve boyarmadde gideriminde kullanılan biyosorbanlar (devamı)

Biyosorban	Kirletici	Referans
Mikrobiyal kökenli materyaller		
Mantar		
<i>Agaricus bisporus/Thuja orientalis</i> <i>Agaricus bisporus</i> (modifiye edilmiş)	Reaktif Mavisi 49 Reaktif Kırmızısı 2	Tunali Akar et.al., 2009 Akar and Divriklioglu, 2010
<i>Aspergillus foetus</i>	Remazol Kırmızısı Remazol Parlak Turuncusu	Sumathi and Phatak, 1999
<i>Aspergillus fumigatus</i>	Metilen Mavisi	Kabbout and Taha, 2014
<i>Aspergillus niger</i>	Kongo Kırmızısı Direkt Mavisi 199	Fu and Viraraghavan, 2002b Xiong et.al., 2010
<i>Aspergillus oryzae</i> (doğal ve modifiye edilmiş)	Asit Mavisi 25 Asit Kırmızısı 337	Yang et.al., 2011a
<i>Botrytis cinerea</i>	Reaktif Mavisi 19	Polman and Breckenridge, 1996
<i>Corynebacterium glutamicum</i>	Reaktif Siyahı 5	Vijayaraghavan and Yun, 2007
<i>Cunninghamella elegans</i>	Direkt Kırmızısı 80 Reaktif Mavisi 214	Prigione et.al., 2008
<i>Penicillium sp.</i>	Asit Moru	Anjaneya et.al., 2009
<i>Phanerochaete chrysosporium</i> (doğal ve modifiye)	Reaktif Mavisi 4	Bayramoğlu et.al., 2006a
<i>Rhizopus arrhizus</i>	Reaktif Turuncusu 16 Asit Sarısı 194	O'Mahony et.al., 2002 Aksu and Balibek, 2010
<i>Rhizopus nigricans</i>	Krom (VI) Kurşun (II)	Bai and Abraham, 2002 Kogej and Pavko, 2004
<i>Thamnidium elegans</i>	Reaktif Kırmızısı 198	Akar et.al., 2013a
<i>Trametes versicolor</i> (aktif karbon ile kompoziti)	Civa (II) Bakır (II), Kurşun (II), Çinko (II) Asit Moru 7 Kongo Kırmızısı	Arica et.al., 2003 Bayramoğlu et.al., 2003 Zhang and Yu, 2000 Ramsay and Nguyen, 2002

Sulu ortamdaki kirleticilerin uzaklaştırılmasında canlı ve ölü hücrelerden yararlanılmaktadır. Canlı hücrelerin kullanıldığı ve biyobirikim olarak tanımlanan işlemde giderim hücre metabolizmasına bağlıdır. Biyobirikimde kirletici hücre duvarına bağlanabilir ve/veya hücre içinde birikebilir (Singh and Tripathi, 2007). Etkin bir giderim için proses sırasında hücrenin canlılığını sürdürebilmesi önemli bir faktördür. Bu nedenle sürekli besiyeri ihtiyacı karşılanmalıdır. Uzaklaştırılmak istenen kirleticinin toksik olması durumunda kullanılan hücre zarar görebilir. Bu durum hücrenin yapısal işlevini bozduğu gibi arıtımı da olumsuz yönde etkilemektedir (Vijayaraghavan and Yun, 2008; Chojnacka, 2010).

Genellikle ölü hücrelerin kullanıldığı biyosorpsiyon yöntemi hücre metabolizmasından bağımsız olduğundan proses daha hızlı gerçekleşir fakat buna rağmen kolay kontrol edilebilir. Buna ek olarak ölü hücreler besiyeri ihtiyacı duymazlar, uzun süre depolanabilirler, kirleticinin toksisitesinden ve ortam şartlarından etkilenmezler. Diğer taraftan canlı hücre kullanımında ortama metabolik ürünler salınabilmektedir. Bu da arıtmak istenen suda yeni kirliliklerin oluşması demektir (Wase and Forster, 1997). Biyosorpsiyon için seçilen bazı ölü hücrelerin tekrar tekrar kullanılma olasılığı vardır. Ayrıca çeşitli kimyasal ön işlemler yapılarak ölü hücrelerin giderim kapasiteleri arttırılabilir (Tieng, 2000; Chojnacka, 2010). Yapılan çalışmalar, zirai ve endüstriyel kökenli bazı atıklardan biyosorban olarak yararlanılabileceğini göstermiştir. Böylece hem bu tür biyolojik atıkların geri dönüşümü sağlanarak çevreye verilen zarar minimuma indirilmiş olmakta, hem de biyosorban olarak farklı alternatifler elde edilmektedir (Vijayaraghavan and Yun, 2008; He and Chen, 2014).

Kullanılan biyosorbanın zirai veya endüstriyel bir faaliyetin atığı olması, maliyeti düşürdüğü için uygulama açısından oldukça avantajlıdır. Bu amaçla araştırmacılar tarafından en çok kullanılan atıklardan biri de çay yapraklarıdır. Çay dünyada ve ülkemizde ticari değeri yüksek olan bir üründür. Mei ve arkadaşları tarafından yapılan bir araştırmaya göre; 2007 yılında dünyadaki çay üretimi yaklaşık $3,6 \times 10^6$ tondur (Mei et.al., 2009). Bu kadar yüksek üretim ve sonrasında tüketime sahip olan çay yaprakları, kullanıldıktan sonra atık niteliği taşımaktadır. Son yıllarda bu organik atık, birçok araştırmacı tarafından yeniden değerlendirilmek üzere incelenmektedir. Böylece hem bu atıkların oluşturduğu çevre kirliliği önlenmiş olmakta, hem de ekolojik dengenin korunması konusunda biyoteknolojik araştırmalara fayda sağlanmaktadır (Demirbaş, 2008b; Wasewar et.al., 2009; Hegazi, 2013).

Atık çay yaprakları, yapısında bulunan lignoselüloz sayesinde kompostlaştırılarak tarımsal alanlarda organik gübre olarak değerlendirilmektedir (Mangwandi et.al., 2014). Bunun dışında, kafein üretiminde ve pellet haline getirilip yakıt olarak kullanılabilen atık çay yaprakları, ayrıca sahip olduğu fonksiyonel gruplar ve yüzey yapısı sayesinde atıksu arıtımında biyokütle olarak da kullanılabilmektedir

(Gürü and İçen, 2004; National Institute of Industrial Research, 2nd Edition; Liu et.al., 2009; Wasewar et.al., 2009; Uzun et.al., 2010).

Çay yapraklarının biyosorban olarak kullanıldığı literatürde bulunan bazı çalışmalar aşağıda sıralanmıştır.

Malkoc ve Nuhoglu, çay fabrikası atığı ile nikel (II) iyonlarının sorpsiyon kapasitesinin $15,26 \text{ mg g}^{-1}$ olduğunu bildirmişlerdir (Malkoc and Nuhoglu, 2005). Aynı araştırmacılar başka bir çalışmalarında, sürekli sistemde yine aynı atık materyal ile krom (VI) gideriminin en yüksek giderim kapasitesini $55,65 \text{ mg g}^{-1}$ olarak belirtmişlerdir (Malkoc and Nuhoglu, 2006).

Amarasinghe ve Williams atık çay ile bakır (II) ve kurşun (II) iyonları gideriminde, en uygun pH değeri olarak 5,0–6,0 aralığını vermişler ve maksimum giderim kapasitelerini sırasıyla 48 ve 65 mg g^{-1} olarak belirtmişlerdir (Amarasinghe and Williams, 2007).

Bir çalışmada, Tl–201 radyonüklidinin giderimi için, atık çay lifleri kullanılmış ve adsorpsiyon 10 dk’da yaklaşık %98 verimle dengeye ulaşmıştır (Eroğlu et.al., 2009).

Gupta ve ekibi, çeşitli biyolojik kökenli atık ile sulu ortamdan kurşun (II) iyonlarının giderimini incelemiş ve bu çalışmada yer alan atık çay yapraklarının biyosorpsiyon kapasitesini $35,89 \text{ mg g}^{-1}$ olarak tayin etmişlerdir (Gupta et.al., 2009).

Uddin ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, yıkayıp kurutulan çay atığı ile Metil Mavisi biyosorpsiyonu incelenmiş ve maksimum sorpsiyon kapasitesi $85,16 \text{ mg g}^{-1}$ olarak bulunmuştur (Uddin et.al., 2009).

Wasewar ve ekibi, fabrika atığı olarak topladıkları çay yaprakları ile çinko (II) iyonlarının sulu ortamdan giderimini araştırmışlardır. Bu sorban ile maksimum giderim kapasitesinin $8,9 \text{ mg g}^{-1}$ olduğu bildirilmiştir (Wasewar et.al., 2009).

Mondal atık çay yapraklarından aktif karbon hazırlayarak, sulu ortamdan kurşun (II) iyonlarının giderimini incelediği çalışmasında, hazırlanan biyomateryalin sorpsiyon kapasitesinin sürekli sistemde dört döngü sonra bile azalmadan devam ettiğini bildirmiştir (Mondal, 2009).

⁶⁷Ga radyonüklid giderimi için çay fabrikası atıkları kullanılan bir çalışmada, bu biyokütle kullanılarak %77,4 verim sağlanmıştır (Eroğlu et.al., 2010).

Başka bir çalışmada potasyum asetat kullanılarak aktif karbona dönüştürülen çay atığının, sulu ortamdan Asit Mavisi 25 boyarmaddesinin gideriminde 203,34 mg g⁻¹ adsorpsiyon kapasitesine ulaştığı bildirilmiştir (Auta and Hameed, 2011a)

Aynı araştırmacıların yine aynı biyomateryal ile aktif karbon oluşturdukları farklı bir çalışmada, Metil Mavisi ve Asit Mavisi 29 boyarmaddelerinin sorpsiyonları incelenmiş ve maksimum kapasiteler sırasıyla 554,30 ve 453,12 mg g⁻¹ olarak bulunmuştur. Her iki boyarmaddenin sorpsiyon verilerinin Freundlich izoterm modeli ve yalancı ikinci derece kinetik modeli ile uyumlu olduğu görülmüştür (Auta and Hameed, 2011b).

Nasuha ve Hameed, çay atığını NaOH ile ön işlemden geçirerek, elde ettikleri biyomateryal ile sulu ortamdan Metilen Mavisi'nin giderim koşullarını araştırmışlardır. Araştırmacılar, sorpsiyon çalışması verilerinin yalancı ikinci derece kinetik modeline uyum sağladığını ve Langmuir izoterm modelinden maksimum giderim kapasitesinin 242,11 mg g⁻¹ olarak hesaplandığını bildirmişlerdir (Nasuha and Hameed, 2011).

Duran ve ekibi tarafından, çay fabrikası atığından aktif karbon elde edilmiş ve bu materyal ile sulu ortamdan krom iyonları giderilmesi amaçlanmıştır. Krom (VI) gideriminde etkili olmadığı görülen materyalin, %95'in üzerinde krom (III) giderimi sağladığı belirtilmiştir (Duran et.al., 2011).

700°C'de ZnCl₂ kullanılarak aktif karbona dönüştürülen çay fabrikası atığının BET analizi ile yüzey alanı değerlendirilmesi yapılmıştır. 35,2 m² g⁻¹ yüzey alanına

sahip atık materyale ön işlem uygulanması sonucunda yüzey alanının $1141 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 'ye kadar yükseldiği tespit edilmiş ve bu geniş yüzey alanı sayesinde elde edilen biyomateryalin atıksu arıtımında etkili olabileceği bildirilmiştir (Gundogdu et.al., 2013).

Aktif karbon haline getirilen atık çay yaprakları ile Bazik Yeşili 4 giderimi incelenen bir başka çalışmada, bu sorbanın %94 giderim sağladığı ve $256,4 \text{ mg g}^{-1}$ adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu bildirilmiştir (Akar et.al., 2013b).

Weng ve ekibi tarafından NaOH ile muamele edilen atık çay yapraklarının, bakır (II) iyonlarını adsorplama kapasitesi, Langmuir izoterm modelinden $43,18 \text{ mg g}^{-1}$ olarak hesaplanmış ve %90 giderim sağlandığı belirtilmiştir (Weng et.al., 2014).

4.1. Biyosorpsiyonun Tarihçesi

Biyosorpsiyon çalışmaları 1980'lerde hız kazanmıştır. Bu dönemde çeşitli doğal biyokütlenin biyosorpsiyon yeteneği araştırılırken, ilerleyen zamanlarda immobilize biyokütleler geliştirilmiştir. 1980–1990 yılları arasında ABD ve Kanada'da uranyum elementinin sulu ortamdan uzaklaştırılması amacıyla bir araştırma merkezi kurulmuştur (He and Chen, 2014).

Çevre bilincinin 1990'lı yıllarda oluşmasıyla birlikte sorbatın maddenin geri alımı ve anaerobik arıtım önem kazanmaya başlamıştır. Bu yıllarda çalışmalar genellikle seçilen sorban ile tek bir metalin uzaklaştırılmasına dayanmaktadır. Sorbanın tekrar kullanılabilmesi için asidik kimyasallardan yararlanılmakta ve çözeltideki metalin geri kazanımı da elektrokimyasal yöntemler ile sağlanmaktadır. Kullanılan sorban bir atık niteliğinde ise son aşamada yakılarak ortadan kaldırılmaktadır. İlerleyen zamanla ile birlikte çözelti ortamında bulunan birkaç metalin bu yöntem ile giderilip giderilemeyeceği ilgi çekmeye başlamıştır. Bununla birlikte araştırılması gereken diğer parametreler ortaya çıkmıştır. Bunlar: Bir atıksu üzerinde birden fazla sorpsiyon işleminin uygulanabilirliğinin mümkün olup olmaması ve sorbanın rejenerasyonunun

sağlanması ile maliyeti oldukça etkileyecek önemli konulardır (Wase and Forster, 1997).

Görüldüğü gibi 30 yılı aşkın bir süreden günümüze kadar birçok araştırmacı tarafından biyosorpsiyonda kullanılmak üzere farklı biyokütleler incelenmiş ve halen var olan biyokütlelere alternatif geliştirilmesi çalışmalarına hızla devam edilmektedir.

4.2. Funguslar ve Biyosorpsiyon

Çizelge 4.1'in son bölümünde bazı örnekleri verilen fungal (mantar) kökenli biyosorbanların atıksulardan boyarmadde ve ağır metal gideriminde kullanımı birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir. Bu tür biyokütleler basit fermentasyon yöntemleri ve ekonomik besiyer ile yüksek üretim potansiyeline ulaşabilirler. Ayrıca funguslar aktif karbon, iyon değiştirici reçine gibi diğer geleneksel adsorbanlara nazaran daha yüksek biyosorpsiyon kapasitesine sahip materyallerdir. Biyosorpsiyonda kullanılan fungal biyokütleler bu işlem için özel olarak üretilebildikleri gibi *Aspergillus niger*, *Rhizopus arrhizus*, *Rhizopus nigricans*, *Saccharomyces cerevisiae* gibi kimya, ilaç ve fermentasyon, içecek endüstrisi atığı olan birçok fungus türü de bu alanda değerlendirilebilmektedir (Wase and Forster, 1997; Aksu, 2005; Lo et.al., 2009).

Fungusların hücre duvarını oluşturan polisakkarit, lipit, polifosfat ve inorganik iyonlar gibi fonksiyonel grupları ile kirliliğe neden olan madde arasında etkileşim söz konusudur. Fungal hücre duvar bileşenlerinden kitin, biyosorpsiyonda etkin rol oynamaktadır. Kitin, N-asetilglukozamin içeren bir polisakkarittir. Kitin ve kitin türevi olan kitosan da biyosorpsiyonda başlı başına kullanılabilen etkili biyosorbanlar arasındadır (Fu and Viraraghavan, 2002a; Wang and Chen, 2009).

4.3. *Neurospora sitophila* ve Biyoteknolojik Kullanımı

Çalışmamızda kullanılan *N. sitophila*, daha önce araştırma grubumuzca pirina biyokütlesi üzerine immobilize edilerek serbest ve immobilize formdaki bu fungal biyosorbanlar ile sulu ortamdan Reaktif Sarısı 2 (RS2) boyarmaddesi ve Cd (II) iyonlarının giderimi incelenmiştir. Kesikli sistemde serbest hücrenin RS2 biyosorpsiyon verimi %91,48, Cd (II) biyosorpsiyon verimi %84,16 olarak tespit edilmiştir. Aynı sistemde immobilize biyosorbanın RS2 biyosorpsiyon veriminin %93,54, Cd (II) biyosorpsiyon veriminin ise %76,24 olduğu belirlenmiştir. Sürekli sistemde her iki tür kirletici için de %90'ların üzerinde giderim sağlayan immobilize biyosorban, atıksu arıtımında kullanılabilecek yeni bir alternatif olarak sunulmuştur (Kaynak, 2011).

Yine araştırma grubumuzca aynı fungal kültürün *Zea mays* (mısır) püskülü üzerine immobilize edilmesiyle yeni bir biyosorban geliştirilmiş ve bu biyosorbanın sulu ortamdan Reaktif Mavisi 49 boyarmaddesinin giderim koşulları araştırılmıştır. En iyi giderimin pH 2,0'de olduğu görülen çalışmada, maksimum biyosorpsiyon kapasitesi 105,33 mg g⁻¹ olarak belirlenmiştir. Kinetik incelemeler sonucu sürecin endotermik olduğu ve denge verilerinin Langmuir izoterm modeline uyum sağladığı gözlenmiştir. Sürekli sistemde gerçekleştirilen on ardışık biyosorpsiyon–desorpsiyon döngüsü sonunda biyosorpsiyon veriminin yaklaşık %70 değerinde olması, geliştirilen bu immobilize biyosorbanın tekrar kullanım avantajına da sahip olduğu belirlenmiştir (Akar and Çelik, 2011; Çelik, 2011).

Literatürde biyosorpsiyon alanında, yukarıda sözü edilen çalışmalar dışında yer almayan *N. sitophila* fungusu, başka araştırmacılar tarafından farklı biyoteknolojik araştırmalarda kullanılmıştır.

Neurospora biyokimyasal genetik, moleküler biyoloji ve biyoteknolojik alanların çeşitli uygulamalarında yer alan bir fungustur. Bu filamentli fungus, enzim baskılama işlemlerinde ve biyofilm yapımında kullanılabilmektedir (Li et.al., 2013).

N. sitophila, insan ve hayvan besinlerinin proteince zenginleştirilmesinde kullanılabilirliği araştırılan bir kültürdür. Bu amaçla gerçekleştirilen bir çalışmada, fungal biyokütlenin bazik çözeltiyle muamelesinin ve tanecik boyutunun, protein üretimine etkisi incelenmiştir. Çalışma sonucunda küçük tanecik boyutlu, NaOH ile ön işlem görmüş fungal biyokütle tarafından yaklaşık %90 civarında selüloz tüketimiyle protein miktarında %50'nin üzerinde artış sağlandığı bildirilmiştir (Banerjee et.al., 1995).

Çeşitli araştırmacılar yine aynı fungusu kullanarak katı faz fermentasyonu yoluyla, şeker pancarı küspesi, mısır küspesi, buğday kepeği ve turunçgil atığının protein içeriğinin zenginleştirilmesini araştırmışlardır. Bahsedilen atıkların yüksek miktarda selüloz içerdiği fakat proteince fakir oldukları görülmüştür. Selüloz parçalama kapasitesi oldukça yüksek olan *N. sitophila*, aynı zamanda hızlı büyüdüğünden, yem olarak kullanılan atık materyallerin proteince zenginleştirilmesinde kullanılabilmektedir (Moo-Young et.al., 1992; Oguntimein et.al., 1992; Shojaosadati et.al., 1999).

4.4. Ticari Biyosorbanlar

Evsel ve endüstriyel atıksu arıtımında etkin ve ucuz materyal araştırmaları sonucu elde edilen bazı biyosorbanlar piyasada yer almaktadır. Bunlardan AlgaSORB biyosorbanı, *Chlorella vulgaris* ve *Spirogyra* gibi alg türlerinin silikajele immobilize edilmesiyle oluşturulan biyofilmdir (Fomina and Gadd, 2014). Sulu ortamdan ağır metal giderimi üzerinde etkili olduğu iddia edilen ürün Biorecovery Systems şirketi tarafından üretilmektedir. Her biri biyosorban içeren iki kolondan oluşan sistemin, en iyi arıtımı $0,5 \text{ L dk}^{-1}$ akış hızında gerçekleştirdiği ve 100'den fazla biyosorpsiyon-desorpsiyon döngüsünü başarıyla gerçekleştirdiği belirtilmektedir (Barkley, 1991; Volesky, 1990; Singh and Prasad, 2000; Maier et.al., 2008; Chojnacka, 2010).

AMT-CLAIM ticari biyosorbanı ise *Bacillus subtilis* gibi endüstriyel fermentasyon ürünlerinden elde edilmektedir. Bu malzemenin üretim aşamasında,

bakteri NaOH ile muamele edildikten sonra PEI veya gluteraldehite immobilizasyonu sağlanmaktadır. Bu biyomateryalin kullanımıyla özellikle gümüş, kadmiyum, bakır, kurşun ve çinko metallerinin atıksu ortamından gideriminde %99 üzerinde verim sağlamaktadır. Ayrıca bu ürünün altının geri kazanımında da kullanılabileceği bildirilmiştir (Brierley, 1990; Atkinson et.al., 1998; Metcalfe and Rochelle, 1999; Maier et.al., 2008; Michalak et.al., 2013).

Piyasada BIOFIX adıyla tanınan ürün yosun, alg, maya ve bakterilerin polisülfona immobilizasyonu ile elde edilmektedir. 200 biyosorpsiyon-desorpsiyon döngüsünden sonra bile %9'un üzerinde metal sorpsiyon kapasitesine sahip olması uzun süre kullanılabileceğini göstermektedir (Chojnacka, 2010; Michalak et.al., 2013).

Yukarıda bahsi geçen biyosorbanlar dışında MetaGene ve RACHO biyoboncuklar adıyla anılan, atıksu arıtımına yönelik iki biyoteknolojik ürün daha bulunmaktadır. Laboratuvar ve saha denemelerinde bu iki materyalin de ağır metal gideriminde etkili olduğu görülmüştür (Swalaha et.al., 2002).

Biyosorpsiyon çalışmalarıyla ünlü araştırmacı Bohumil Volesky, BV-SORBEX adındaki şirket aracılığıyla metal sorpsiyon kapasitesine sahip birçok ticari sorban sunmaktadır. Bu sorbanlar toz veya 0,1 ila 3 mm boyutundaki taneciklerden oluşan doğal veya endüstriyel (fermentasyon) yan ürünlerdir (www.bvsorbex.net; Michalak et.al., 2013).

4.5. Biyosorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Biyosorpsiyon biyosorbanın ve uzaklaştırılması istenilen kirleticinin özelliklerine bağlı bazı parametrelerden etkilenmektedir (Fomina and Gadd, 2014). Bu parametreler aşağıdaki gibi sıralanabilir:

➤ **Çözelti pH'sı:** Hem biyosorbana ait fonksiyonel grupların aktifliği ve hem de kirleticinin kimyasal yapısı ortam pH'sına göre değişiklik gösterdiğinden, aralarındaki

etkileşim de bu durumdan etkilenmektedir. Örneğin asidik boyarmaddeler düşük pH değerlerinde, bazik boyarmaddeler ise yüksek pH değerlerinde daha iyi adsorbe olmaktadır. Ortam pH değerinin yükselmesi metallerde çökelmeye neden olduğundan işlem zorlaşmaktadır (Vijayaraghavan and Yun, 2008; Fomina and Gadd, 2014).

➤ **Sıcaklık:** Her biyosorpsiyon mekanizması sıcaklıktan etkilenmemekle birlikte sıcaklıkla kapasitesi artan ya da azalan biyosorpsiyon türleri de mevcuttur. Biyosorpsiyonda artan sıcaklık ile birlikte kapasitede artış gözleniyorsa süreç endotermik, azalıyorsa ekzotermiktir (Das, 2010).

➤ **Karıştırma hızı:** Karıştırma hızı ile biyosorpsiyon kapasitesi genellikle belli bir noktaya kadar artmaktadır. Biyosorpsiyon olayının gerçekleşebilmesi için kirletici maddenin biyosorbanın yüzeyindeki çözücü film tabakasını aşması gerekmektedir (film difüzyonu). Karıştırma hızı arttıkça bu film tabakasının kalınlığı incelendiğinden etkileşim kolaylaşır, dolayısıyla biyosorpsiyon kapasitesi de artar (Das, 2010).

➤ **Başlangıç sorbat derişimi:** Başlangıç sorbat derişimi arttığında biyosorbana bağlanabilecek kirletici molekül sayısı da arttığından, belli bir noktaya kadar biyosorbanın biyosorpsiyon kapasitesi artmaktadır. Biyosorban maksimum kapasiteye ulaştıktan sonra ise sorbat derişiminin arttırılması doygunluğa ulaşmış biyosorbanın kapasitesini etkilememektedir (Kumari and Abraham, 2007).

➤ **Tanecik boyutu ve biyokütle miktarı:** Biyosorpsiyonu etkileyen bir diğer faktör tanecik boyutudur. Biyosorbanın tanecik boyutu küçüldükçe toplam yüzey alanı arttığından, çözelti içerisindeki kirleticinin bağlanabileceği bölge artar ve biyosorban ile kirletici daha fazla etkileşime girebilir. Böylece, biyosorpsiyon verimi biyokütle doygunluğa ulaşana kadar artar (Chu and Chen, 2002; Das and Das, 2013).

➤ **Ön işlem:** Biyosorbanlara çeşitli kimyasal maddeler ile muamele (modifikasyon), kurutma ve otoklavlama gibi ön işlemler uygulanabilir. Bu işlemler biyokütle üzerindeki bağlanma bölgelerinin arttırılmasını, fonksiyonel grupların daha çok aktive olmasını ve/veya varolan bağlanma bölgelerinin ortaya çıkmasını sağlamaktadır.

Böylece biyokütle ile kirletici arasında daha fazla etkileşim sağlanmakta ve biyokütlenin biyosorpsiyon verimi artmaktadır (Aksu, 2005).

4.6. İmmobilize Biyosorbanlar

Biyosorpsiyon yönteminde kullanılan biyosorbanların genellikle toz halinde bulunması, düşük yoğunluklu, mekanik kararlılığı az olan materyaller olması işlem sırasında ve sonrasında bazı zorluklara yol açabilmektedir. Bu tip biyoküteller sürekli sistemde tıkanmaya neden olabilmekte, kolon içerisinden çözeltinin akışı güçleşmekte ve işlem sonrasında biyosorbanın çözeltilerden ayrılması zor olabilmektedir. Bu nedenle özellikle büyük ölçekli çalışmalarda bu tip sıkıntıların bertaraf edilmesi amacıyla, immobilize biyoküteller tercih edilmektedir (Veglio and Beolchini, 1997; Vijayaraghavan et.al., 2007; Wang and Hu, 2008).

Hücrelerin organik veya inorganik materyaller ile tutuklanması işlemine immobilizasyon denilmektedir. Önceleri bakteriyel hücrelerin immobilizasyonu yapılırken günümüzde mantar ve maya hücrelerinin de immobilizasyonları yapılmaktadır. Immobilizasyon işlemi sayesinde düşük hücre yoğunluğuna sahip biyosorbanların yoğunluğu arttırılmış olur. Ayrıca immobilize hücreler sıcaklık, pH ve toksisite gibi ortam şartlarına daha az duyarlıdır. Bu yöntem sayesinde biyosorbanlar daha dayanıklı hale getirildiğinden tekrar tekrar kullanılma imkanları da artar (Vijayaraghavan et.al., 2007; Zhang et.al., 2007; Mata et.al., 2009b). Tüm bunlarla birlikte hücre immobilizasyonu ile enzim aktivasyonu ve kirlilik oluşturma riski azaltılabilir (Couto, 2009).

Hücre veya enzimlerin tutuklanması ile gerçekleştirilen immobilizasyon teknikleri, biyoteknoloji, eczacılık, yiyecek endüstrisi, biyosensör uygulamaları ve çevre ile ilgili çalışmalarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Mundra et.al., 2007).

Sentetik polimerler, mekanik kararlılıkları ve dayanıklılıkları yüksek materyaller olmasına rağmen mikroorganizmalara karşı genellikle toksik etki gösterirler (Zhang

et.al., 2007; Saeed et.al., 2009). Örneğin poliakrilamid, hücre immobilizasyonunda ilk kullanılan polimerdir ancak polimerizasyon sürecinde serbest radikaller ürettiğinden hem mikroorganizmalar hem de insanlar için toksik etkisi bulunmaktadır. Aljinat, karregen, agar gibi doğal polisakkaritler hücre immobilizasyon işlemlerinde sıklıkla kullanılmaktadır (Zhang et.al., 2007; Yahaya et.al., 2009). Özellikle laboratuvar ortamında kolay hazırlanma imkanından dolayı aljinat, biyosorpsiyon çalışmalarında birçok araştırmacı tarafından tercih edilmiştir. Aljinat, β -D-mannuronik ve α -L-glukronik asit içeren doğrusal yapılı bir polisakkarittir. Bu yapılar karboksil gruplarınca zengin olduklarından biyosorpsiyonda etkin rol oynarlar (Mata et.al., 2009b). Bu destek materyallerinin mikroorganizmalara karşı toksik etkilerinin olmamasına karşın, suda kolay çözünen yarışmal ı iyonlara sahip olmaları ve zayıf mekanik kararlılıkları nedeniyle gerçek atıksu uygulamalarında kullanımları sınırlıdır (Khoo and Ting, 2001; Sheng et.al., 2008). Tutuklama işlemlerinde jel kullanımında, hem maliyetin yüksek olabilmesi ve jel içerisine difüzyonunun sınırlı kalabilmesi gibi dezavantajlar mevcuttur (Akhtar et.al., 2004; Iqbal and Edyvean, 2004).

Yüzeye adsorpsiyon, kovalent bağlama, çapraz bağlama, mikrokapsülleme ve inert bir destek ile tutuklama immobilizasyonda kullanılan yöntemlerdir (Lopez et.al., 1997).

a) Yüzeye adsorpsiyon: Mikroorganizma ile destek materyal yüzeyi arasında zayıf etkileşimler söz konusudur. Destek maddesi olarak kil, lif, kum gibi organik materyaller ile köpük, naylon, sünger gibi inorganik materyaller kullanılmaktadır (Veglio and Beolchini, 1997; Moreno-Garrido, 2008).

b) Kovalent bağlama: Hücre ile destek materyal arasında tersinmez kovalent bağlar oluşur. Kovalent bağlar adsorpsiyon kuvvetlerine göre daha güçlüdür. Hücre yüzeyindeki karboksil gruplarını aktifleştirmek için ortama karboimit gibi çeşitli kimyasallar eklenmektedir. Bu tür kimyasalların toksik özelliğinden dolayı enzim aktivitesi azalmaktadır (Veglio and Beolchini, 1997).

c) Çapraz bağlama: Fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki tür çapraz bağlama vardır. Kimyasal çapraz bağlamada, hücreler amin ve aldehit içeren kimyasallar ile birbirine bağlanır. Kullanılan bu bağlayıcıların çevreye toksik etkileri vardır. Fiziksel çapraz bağlamada ise, çöktürme ve küçük boyutlarda tabakalaşma gerçekleşir. Her iki türde de bağlama tersinmezdir (Veglio and Beolchini, 1997; Fomina and Gadd, 2014).

d) Mikrokapsülleme: Hücreler yarı geçirgen bir zar içerisine hapsedilir. Bu sistemin prensibi zarın seçici-geçirgenliğine dayanmaktadır. Zarın gözenek hacminden daha büyük olan hücre molekülleri zar dışına çıkamazlar. Bu işlemde kullanılan mikrokapsüller genellikle küresel yapıdadır (Bakır, 2006).

e) İnert bir destek ile tutuklama: Bu yöntemde hücreler iyonik yük değişimi, çöktürme, kovalent ve çapraz bağlama gibi çeşitli teknikler kullanılarak destek maddesi içerisine hapsedilirler. Bu yöntemde poliakrilamid, agar, kollajen, aljinat, karregen, metal hidroksitler gibi maddelerle jel oluşturulabilmekte veya hücre katı bir destek maddesine tutuklanmaktadır (Veglio and Beolchini, 1997; Couto, 2009).

Bunun dışında daha genel olarak immobilizasyon, aktif ve pasif immobilizasyon olmak üzere iki kısımda incelemektedir.

i. Pasif immobilizasyon: Çoğu mikroorganizma bir yüzeye tutunma ve bu yüzeyde büyüme eğilimi gösterdiğinden, yüzeye adsorpsiyon yoluyla bu yöntem gerçekleşmektedir. Burada hücrelerin yerleşeceği destek maddesi doğal ya da sentetik maddeler olabilmektedir. Bunlar genellikle sünger, kum, kil, lif, naylon gibi toksik olmayan, reaktivitesi düşük, mekanik kararlılığı yüksek, ucuz ve uzun süre stabil kalabilen materyallerdir.

ii. Aktif immobilizasyon: Hücrelerin bir yumaklaştırma ajanı içine hapsedilmesi işlemidir. Burada aljinat, akrilamid, poliüretan, jelatin, kollojen, karragen, polisülfon, yumurta akı ve epoksi reçine gibi materyaller hapsedici ajan olarak kullanılmaktadır.

Çizelge 4.3'te ağır metal ve boyarmadde biyosorpsiyonunda kullanılan immobilizasyon destek materyalleri ile bu maddelere tutuklanan mikrobiyal hücreler verilmiştir.

Çizelge 4.2. Farklı ağır metallerin biyosorpsiyonunda kullanılan immobilizasyon materyalleri ile mikrobiyal hücreler

Metal	İmmobilizasyon materyali	Organizma	Referans
Kadmiyum	Aljinat	<i>Oscillatoria sp.</i>	Katircioğlu et.al., 2008
	Karragen	<i>Chlorella vulgaris</i> , <i>Scenedesmus acutus</i>	Travieso et.al., 1999
	Silikajel	<i>Spirulina platensis</i>	Rangasayatorn et.al., 2004
Krom	Agar	<i>Anacytis nidulans</i>	Khattar et.al., 1999
	Poliüretan	<i>Chlorella vulgaris</i> , <i>Scenedesmus acutus</i>	Travieso et.al., 1999
Kobalt	Poliüretan	<i>Scenedesmus obliquus</i>	Travieso et.al., 2002
Bakır	Aljinat	<i>Anabaena doliolum</i>	Bayramoğlu and Arica, 2009
Demir	Aljinat	<i>Anabaena doliolum</i>	Rai and Mallick, 1992
Kurşun	Aljinat	<i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	Bayramoğlu et.al., 2006b
	<i>Luffa cylindrica</i> (sünger)	<i>Chlorella sorokiniana</i>	Akhtar et.al., 2004
Civa	Silikajel	<i>Chlorella vulgaris</i>	Tajes–Martinez et.al., 2006
	Aljinat	<i>Chlamydomonas reinhardtii</i> , <i>Chlorella emersonii</i>	Wilkinson et.al., 1990
	Agaroz		
Nikel	Aljinat	<i>Anabaena doliolum</i>	Bayramoğlu and Arica, 2009
Çinko	Aljinat	<i>Nannochloropsis gaditana</i> , <i>Scenedesmus acutus</i>	Moreno–Garrido et.al., 2002; Tam et.al., 2009
	Karragen, poliüretan	<i>Chlorella vulgaris</i> , <i>Scenedesmus acutus</i>	Travieso et.al., 1999
Boyarmadde	İmmobilizasyon materyali	Organizma	Referans
Reaktif Mavisi 19	Sünger Aljinat	<i>Phanerochaete chrysosporium</i> <i>Scenedesmus quadricauda</i>	Iqbal and Saeed, 2007 Ergene et.al., 2009
Metilen Mavisi	Sünger Polisülfon	<i>Trichoderma viride</i> <i>Corynebacterium glutamicum</i>	Saeed et.al., 2009 Vijayaraghavan et.al., 2008
Reaktif Kırmızısı 22	Kalsiyum aljinat	<i>Pseudomonas luteola</i>	Chang et.al., 2001
Reaktif Sarısı 42, Reaktif Kırmızısı 45	Kalsiyum aljinat	<i>Citrus sinensis</i>	Asgher and Bhatti, 2010
Reaktif Kırmızısı 24	Karboksilmetil selüloz	<i>Aspergillus fumigatus</i>	Wang et. al., 2008b
Reaktif Mavisi 49 Reaktif Sarısı 2	Mısır püskülü Pirina	<i>Neurospora sitophila</i>	Akar and Çelik, 2011 Kaynak, 2011

Aktif immobilizasyonda kullanılan hapsedici ajanlar, pasif immobilizasyonda kullanılan doğal destek maddelerine göre daha pahalı ve toksik olabilmektedir (Moreno–Garrido, 2008; Couto, 2009).

4.7. Manyetik Sorbanlar

Sorpsiyon işlemlerinde kullanılan materyalin proses sonrasında çözelti ortamından ayrılması için santrifüj ve süzme gibi ek işlemlere gerek duyulduğundan, arıtım işlemi zahmetli ve uzun sürebilmektedir. Manyetik özellik taşıyan sorbanlar ise mıknatısla ortamdan kolayca uzaklaştırılabildiğinden diğer materyallere göre hem işlem kolaylığı, hem de ekonomik açıdan üstünlük sağlamaktadır (Fan et.al., 2012; Sivashankar et.al., 2014).

Kısa sürede büyük miktardaki atıksuyun arıtımında yüksek verim sağlanması ve hiçbir ek kirletici üretilmemesi, arıtımda manyetik sorban kullanımının önemli avantajlarıdır (Lim et.al., 2009; Obeid et.al., 2014).

Manyetik materyallerin yüzeyi inorganik bileşikler (silika, alümina) veya organik moleküllerle (polimer, yüzey aktif madde) kaplanarak kimyasal kararlılığı artırılabilir ve oksidasyonları engellenebilmektedir (Giakisikli and Anthemidis, 2013).

Manyetik ayırma yönteminin, mikrobiyoloji, hücre biyolojisi, moleküler biyoloji, biyokimya, analitik kimya, biyokimya ve çevre teknolojisi alanlarında çeşitli uygulamaları vardır (Safarikövä and Safarik, 1999). Manyetik sorbanlar, biyoteknoloji ve eczacılıkta ortamdaki hücre, izole protein, enzim ve peptidlerin ayrılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Günümüzde bu materyallerden, eser metal analizlerinde ve metal iyonlarının ön deriştirmesinde yararlanılmaktadır (Giakisikli and Anthemidis, 2013; Reddy and Lee, 2013).

Manyetik materyallerden ilaç sektöründe ilaç taşıyıcısı olarak faydalanılmaktadır. Nanopartiküllere tutturulan ilaç dokuya enjekte edilerek bu partiküllerin rehberliğinde istenilen bölgeye dışarıdan manyetik alan uygulanarak taşınmaktadır (Kaş and Eldem, 2002; Chen et.al., 2010).

Ayrıca, manyetik nanopartiküller, manyetik özelliğe sahip demir, nikel, kobalt elementlerinden ve bunların bileşiklerden oluşur. Su arıtım sistemleri için geliştirilmiş Fe_3O_4 (manyetit), $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemit), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematit) gibi metal oksitler, yapısal özelliklerine göre sulu ortamdan ağır metal ve boyarmadde gideriminde yüksek performans göstermektedir (Giakisikli and Anthemidis, 2013).

Manyetik ayırma ilk kez 1973’de Robinson ve arkadaşları tarafından immobilize enzim reaktörlerinde kullanılmış ve manyetik özellik kazandırılmamış enzime göre manyetik enzimin ortamdan daha kolay ayrıldığı bildirilmiştir (Robinson et.al., 1973).

Safarikövä ve Safarik 1999’da ilk kez manyetik materyalleri analitik amaçla kullanmışlardır. Manyetik özellik kazandırdıkları iki farklı sorbanı sulu ortamdan Reaktif Mavisi 27 ve Bazik Moru 3 boyarmaddelerinin giderimi için kullanmışlar ve proses sonrasında ayırmanın oldukça kolay olduğunu belirtmişlerdir (Safarikövä and Safarik, 1999).

Katı faz ekstraksiyonunda sağladığı kolaylıktan dolayı manyetik sorbanların kullanılması son yıllarda oldukça artmıştır.

Manyetik *Saccharomyces cerevisiae* ile C.I. 42755 (Anilin Mavisi), Direkt Kırmızısı 28, Bazik Moru 3, C.I. 50240 (Safranin O), Asit Siyahı 1 boyarmaddelerinin biyosorpsiyonlarının incelendiği bir araştırma, etilendiamin ile modifiye edilen manyetik kitosan üzerine Asit Turuncusu 7 ve Asit Turuncusu 10 boyarmaddelerinin biyosorpsiyonu, manyetik kitosan/PVA kompoziti ile Kongo Kırmızısı giderimi, manyetik Mn_3O_4 kullanarak sulu ortamdan arsenik (III) iyonlarının giderimi, kurşun (II) iyonlarının giderimi için manyetik aljinat boncukları kullanımı, %10 magnezyum (II) eklenen $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanokristalleri ile arsenik (III) iyonları giderimi, tiyol grupları

modifiye edilen $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ sorbenti yardımıyla, civa (I) iyonlarının giderimi, manyetik özellik kazandırılan aktif çamur ile sulu ortamdan Reaktif Kırmızı 2 ve Metil Mavisi boyarmaddelerinin giderimi, manyetik karbon nanokompozitleri ile Asit Kırmızısı 88 boyarmaddesinin sulu ortamdan giderimi, manyetik özellik kazandırılan aktif karbon ile sulu ortamdan Asit Sarısı 17 giderimi ve CTAB ile modifiye edilen çinko ferit nanopartikülleri üzerine Direkt Kırmızısı 23, Direkt Kırmızısı 31 ve Direkt Yeşili 6 boyarmaddelerinin giderimi, literatürde yer alan manyetik sorban sistemleri ile gerçekleştirilen çeşitli sorpsiyon çalışmalarıdır (Safariköva et.al., 2005; Min et.al., 2011; Idris et.al., 2012; Silva et.al., 2012; Zhu et.al., 2012; Hu and Hu, 2013; Konicki et.al., 2013; Tang et.al., 2013; Zhang et.al., 2013a; Mahmoodi et.al., 2014; Ranjithkumar et.al., 2014).

Literatürde bulunan bu manyetik sorbanlara alternatif olarak, çalışmamızda yüksek biyokütle üretim potansiyeline sahip bir kültür olan *N. sitophila*'nın serbest ve immobilize formlarına manyetik özellik kazandırılarak hazırlanan biyosorbanların renk giderim potansiyelleri araştırılmıştır.

4.8. Biyosorpsiyon Kinetiği

Biyosorpsiyonun kontrol mekanizması ve dinamiğini anlamak için sürecin hız belirleme basamağı oldukça önemlidir. Kinetik parametrelerin analizi, biyosorpsiyon hızına etki eden faktörlerin aydınlatılması için gereklidir (He and Chen, 2014). Biyosorpsiyon, bimateriyallerle yapılan adsorpsiyon işlemi olduğundan, adsorpsiyon sürecindeki adımlar burada da görülmektedir.

Bu sürecin dört temel adımda gerçekleştiği kabul edilmektedir:

I. Çözeltide bulunan sorbat, sorbanı kaplayan film tabakası sınırını çevreler. Bu adım, süreç içerisinde karıştırma işlemi bulunduğundan genellikle ihmal edilmektedir (dış difüzyon).

II. Film tabakasında toplanan sorbat buradaki durgun bölgeden geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru harekete geçer (dış difüzyon).

III. Sorbat, materyal üzerinde bulunan gözeneklerde hareket ederek sorpsiyonun gerçekleşeceği yüzeye doğru yönelir (tanecik içi difüzyon).

IV. Sorbat, adsorbanın gözenek yüzeyine tutunur ve süreç tamamlanır.

Bu süreçte çözelti ortamında karıştırma hızı etkin bir şekilde sağlanırsa, ilk iki adım oldukça hızlı gerçekleşir. Dördüncü adım hızlı bir şekilde meydana geliyorsa, hız belirleyen adımın tanecik içi difüzyon olduğu kabul edilir (Vijayaraghavan, 2007; Vijayaraghavan and Yun, 2008).

Biyosorpsiyon hızını belirlemede birçok kinetik modeli bulunmakla birlikte genellikle Lagergren yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden kinetik modeller ve tanecik içi difüzyon modelleri kullanılmaktadır.

4.8.1. Lagergren yalancı birinci dereceden kinetik modeli

Lagergren yalancı birinci dereceden kinetik modeli, sıvı-katı sorpsiyon sisteminde, katının kapasitesini temel alır (Lagergren, 1898; Ho et.al., 2011).

Lagergren yalancı birinci dereceden kinetik modeli aşağıdaki eşitlikle ifade edilmektedir:

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (4.1)$$

Burada;

t : Zaman (dk),

k_1 : Yalancı birinci derece kinetik hız sabiti (dk^{-1}),

q_e : Dengedeki sorpsiyon kapasitesi (mg g^{-1}),

q_t : Herhangi bir zamandaki adsorbe olan madde miktarını (mg g^{-1}) göstermektedir.

4.8.2. Yalancı ikinci dereceden kinetik modeli

Bu kinetik modeline göre, sorpsiyon sürecinin hız belirleyici basamağında, sorban ile sorbat arasındaki kimyasal etkileşim ön plandadır (Ho and McKay, 1998; Aksu and Balibek, 2007).

Yalancı ikinci derece kinetik modeli aşağıdaki eşitlikle ifade edilmektedir:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_2^2} + \frac{1}{q_2} t \quad (4.2)$$

Burada;

t : Zaman (dk),

k_2 : Yalancı ikinci derece hız sabiti ($\text{g mg}^{-1} \text{dk}^{-1}$),

q_2 : Maksimum sorpsiyon kapasitesi (mg g^{-1}),

q_t : Herhangi bir zamandaki adsorbe olan madde miktarıdır (mg g^{-1})

4.8.3. Tanecik içi difüzyon modeli

Biyosorpsiyon işleminde karıştırmanın çok iyi olduğu durumlarda, taneciği saran sınır tabakası oldukça incelmektedir. Bu modelde, q_t değerlerinin $t^{1/2}$ 'ye karşı grafiği çizilir. Elde edilen grafiğin doğrusal olması, tanecikler arası difüzyonun sorpsiyon sistemi içerisinde yer aldığını gösterir. Bu modelde önemli olan, biyosorpsiyon hızını belirleyen adımın, tanecik içi difüzyon adımı olup olmadığıdır (Weber and Morris, 1963; Wu and Yu, 2006).

Tanecik içi difüzyon modeli;

$$q_t = k_p t^{1/2} + C \quad (4.3)$$

şeklinde ifade edilmektedir. Burada;

C: Kesim noktası,

q_t : t zamanda birim sorban üzerine adsorplanan miktar (mg g^{-1}),

k_p : Tanecik içi difüzyon hız sabiti ($\text{mg g}^{-1} \text{dk}^{-1/2}$),

$t^{1/2}$: Yarılanma süresi ($\text{dk}^{1/2}$).

4.9. Biyosorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi sürecin tanımlanmasında ve optimizasyonunda, katı-sıvı faz arasındaki ilişkiyi anlamada ve biyosorpsiyon mekanizmasını belirlemede kullanılmaktadır (Allen et. al., 2004). Biyosorpsiyon çalışmalarının değerlendirilmesinde birçok izoterm modeli bulunmaktadır. Bunlar arasında en yaygın olanları Langmuir, Freundlich ve Dubinin–Radushkevich (D–R) izoterm modelleridir.

4.9.1. Langmuir izoterm modeli

Bu model, çözelti ortamında bulunan sorbat moleküllerinin katı yüzeyini tek tabakalı ve homojen bir şekilde kaplamasıyla sürecin gerçekleştiğini ileri sürmektedir.

Bu izoterm modelinde sorpsiyon, sorbatın başlangıç derişimi ile doğrusal olarak artmaktadır. Maksimum doyma noktasında erişildiğinde, tek tabaka ile kaplanan yüzeye adsorbe olan madde miktarı sabit kalır ve süreç tamamlanır. Burada sürecin gerçekleşme hızı; ortamdaki sıvı derişimi ile katı yüzeyinde bulunan boşluk sayısına bağlıdır. Langmuir izoterm modeline ait eşitlik aşağıda verilmektedir (Langmuir, 1918; Ho et.al., 2005);

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{mak}} + \left(\frac{1}{q_{mak} K_L} \right) \frac{1}{C_e} \quad (4.4)$$

Burada;

q_e : Dengedeki birim katı üzerine adsorplanan madde miktarı (mg g^{-1}),

q_{mak} : Maksimum tek tabakalı sorpsiyon kapasitesi (mg g^{-1}),

K_L : Langmuir izoterm sabiti (L mg^{-1}),

C_e : Dengede çözültide kalan maddenin derişimidir (mg L^{-1}),

Sürecin istemli olup olmadığı, ayırma faktörü olarak tanımlanan ve aşağıdaki eşitlikte verilen R_L değerinin analizi ile anlaşılmaktadır (Hall et.al., 1966).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (4.5)$$

Burada;

C_0 : Ortamdaki sorbatın başlangıç derişimi (mg L^{-1}),

K_L : Langmuir izoterm sabitini (L mg^{-1}) göstermektedir.

Bu eşitlik ile hesaplanan R_L değerleri aşağıdaki önermelere göre yorumlanmaktadır.

$R_L > 1$ ise istemsiz

$R_L = 1$ ise doğrusal

$0 < R_L < 1$ ise istemli

$R_L = 0$ ise tersinmezdir (Hall et.al., 1966).

4.9.2. Freundlich izoterm modeli

Freundlich izoterm modeli, katı yüzeyinde bulunan sorpsiyon bölgelerinin heterojen yapıda olduğunu ilerlediğini öne sürmektedir. Modelleme aşağıdaki eşitlik ile verilir (Freundlich, 1906; He and Chen, 2014).

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4.6)$$

Burada;

q_e : Birim katı üzerine sorplanan madde miktarı (mg g^{-1}),

C_e : Denge halinde çözeltide kalan maddenin derişimi (mg L^{-1}),

K_F : Sorpsiyon şiddetini (L g^{-1}),

n : Çözelti derişimi ile sorpsiyon arasında doğrusal olmayan dereceyi ifade eden (birimsiz) Freundlich izoterm sabitidir.

4.9.3. Dubinin–Radushkevich (D–R) izoterm modeli

D–R izoterm modeli, sorpsiyon olayının heterojen katı yüzeyinde, fiziksel ya da yoksa kimyasal olması hakkında fikir verir. Bu model aşağıdaki eşitlikle verilmektedir (Dubinin–Radushkevich, 1947).

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (4.7)$$

Burada;

β : Sorbatın 1 molü başına sorpsiyon ortalama serbest enerjisiyle ilgili sabit ($\text{mol}^2 \text{J}^{-2}$),

q_e : Dengedeki sorplanan madde miktarı (mol g^{-1}),

q_m : Teorik doyunluk kapasitesi (mol g^{-1}),

ε : Polanyi potansiyelidir (mol kJ^{-1})

Polanyi potansiyeli, aşağıdaki eşitlikten hesaplanmaktadır.

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (4.8)$$

Bu formülde,

R: İdeal gaz sabiti ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$),

T: Mutlak sıcaklıktır (K).

Bu modellemede β , her bir sorbat molekülünde gerçekleşen sorpsiyonun ortalama serbest enerjisini E (kJ mol^{-1}) hesaplamada kullanılmaktadır. Bu iki parametre arasındaki ilişki aşağıdaki eşitlikte verilmektedir (Hasany and Chaudhary, 1996).

$$E = \frac{1}{(2\beta)^{\frac{1}{2}}} \quad (4.9)$$

Buradaki E değerinin büyüklüğü, sorpsiyon süresince hangi mekanizmanın (kimyasal iyon değişimi veya fiziksel) etkin olduğunu gösterir. Eğer E değeri $8-16 \text{ kJ mol}^{-1}$ arasında ise kimyasal iyon değişimi, $8-16 \text{ kJ mol}^{-1}$ 'den daha küçük ise fiziksel mekanizma ön plandadır (Yang et.al., 2011b).

BÖLÜM 5

MATERYAL VE METOD

5.1. *Neurospora sitophila* Biyokütlesinin Hazırlanması

Biyokütle üretiminde kullanılan *N.sitophila* (ATCC 36935), Potato Dekstroz Agar (PDA) yatık besiyerinde +4°C’de muhafaza edilmiştir. Sıvı besiyerine aşılama için PDA yatık besiyerinde 26°C’de 7 gün inkübe edilen kültür kullanılmıştır.

N. sitophila kültüründen biyokütle üretimi için kullanılan besiyeri bileşenleri Çizelge 5.1’de verilmektedir. Besiyerinin pH değeri, 0,1 mol L⁻¹ HCl ile pH 5,5’e ayarlanmıştır. 250 mL’lik erlenlere hazırlanan besiyerinden 100’er mL konulmuş ve erlenlerin ağızları pamukla kapatılıp, alüminyum folyo ile sarılmıştır. Besiyeri 121°C’de 20 dk otoklavlanarak (Hirayama HV–50L) sterilize edilmiştir.

Çizelge 5.1. *N. sitophila* kültürünün sıvı besiyeri bileşenleri ve miktarları (Shojaosadati et.al., 1999)

Besiyeri bileşenleri	Miktar
Glikoz (Fluka)	10 g
Maya özütü (Fluka)	2 g
(NH ₄) ₂ SO ₄ (Merck)	0,47 g
Üre (Merck)	0,86 g
KH ₂ PO ₄ (Merck)	0,714 g
MgSO ₄ .H ₂ O (Sigma)	0,2 g
CaCl ₂ (Merck)	0,2 g
FeCl ₃ (Merck)	3,2 mg
ZnSO ₄ .7H ₂ O (Merck)	4,4 mg
CuSO ₄ .5H ₂ O (Sigma)	0,78 mg
MnCl ₂ .4H ₂ O (Merck)	0,144 mg
Distile su	1L

PDA yatık besiyerinde *N. sitophila* aşı kültürüne 10 mL steril saf su ilave edilerek öze yardımıyla bir süspansiyonu hazırlanmıştır. Bu süspansiyon besiyerini içeren sterilize edilmiş erlenlere eşit miktarlarda (1 mL) aseptik koşullarda aktarılmıştır. Sıvı besiyerine aşılana kültürler çalkalamalı etüvde 26°C’de 7 gün boyunca inkübasyona bırakılmıştır.

Erlenlerde inkübasyon süreci sonunda oluşan biyokütleler sıvı besiyerinden vakumda süzülerek ayrılmıştır. Deiyonize su ile yıkanan biyokütleler petrilere yayılmış ve 60°C’ye ayarlanmış etüvde (Nüve FN 500) kurutulmuştur. Sonrasında laboratuvar değirmeninde (IKA A11) öğütülen biyokütleler 212 µm boyutundaki elekten geçirilmiş ve deneysel aşamalarda kullanıma hazır olarak kapalı cam şişede saklanmıştır.

5.2. İmmobilize Biyosorbanın Hazırlanması

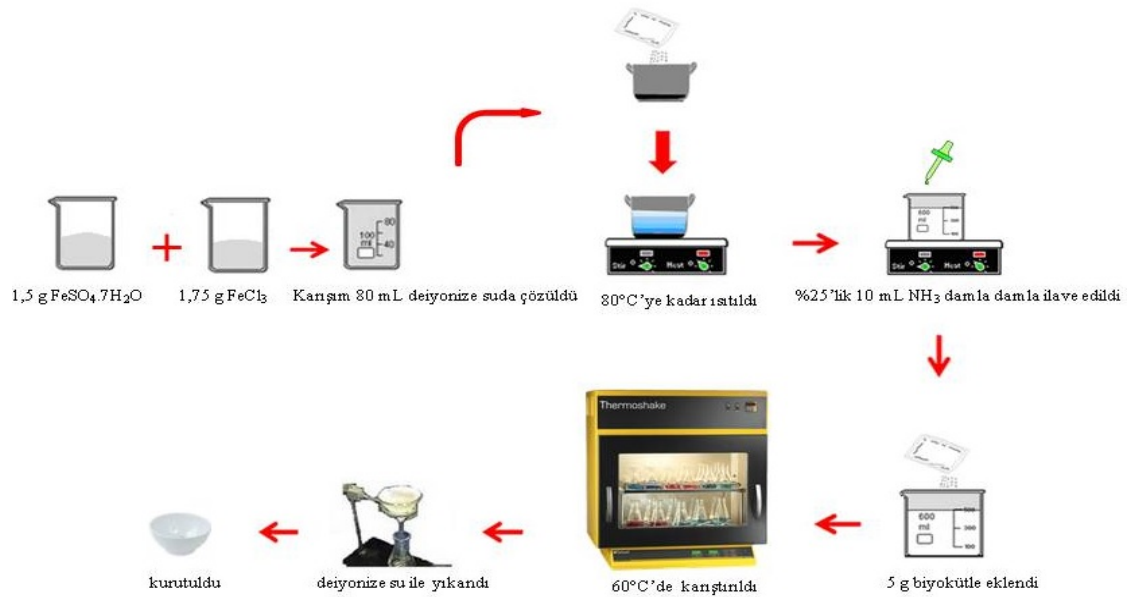
Demlendikten sonra arta kalan çay yaprakları biriktirilip, deiyonize su ile yıkanarak etüvde 60°C’de kurutulmuştur. Kuruyan atık materyal laboratuvar değirmeni (IKA A 11) öğütüldükten sonra, immobilizasyon destek maddesi olarak kullanılmak üzere 212 µm’lik elekten geçirilerek ekim için hazır hale getirilmiştir.

N. sitophila kültürünün atık çay yaprakları üzerine pasif immobilizasyonu amacıyla; 250 mL’lik erlenlere Çizelge 5.1’de bileşenleri verilen ve pH’sı 5,5 olan 100 mL sıvı besiyeri konulmuştur. Her bir erlene 1,0 g atık materyal ilave edildikten sonra oluşan karışım sterilize edilip, bu işlemten sonra kültürün sıvı besiyerine ekimi ve biyokütlenin ayrılması için uygulanan tüm adımlar tekrar edilmiştir. Böylece hazırlanan immobilize *N. sitophila* (İNS) belirtilen kurutma, öğütme ve eleme aşamalarından sonra kullanıma hazırlanmıştır.

5.3. Manyetik Biyosorbanların Hazırlanması

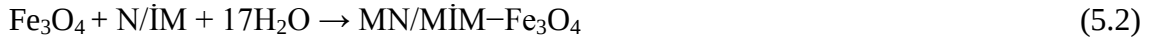
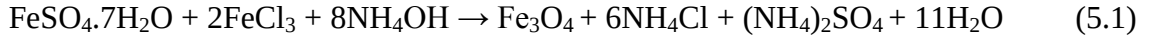
Manyetik *N. sitophila* (MNS) ve manyetik immobilize *N. sitophila* (MİNS) Panneerselvam ve arkadaşları tarafından geliştirilen yöntemle göre hazırlanmıştır (Panneerselvam et.al., 2011).

Öncelikle 1,5g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ve 1,75 g FeCl_3 kimyasalları tartılıp karıştırılarak 80 mL deiyonize suda çözülmüştür. Karışım ısıtıcıda 80°C 'ye kadar ısıtılarak elde edilen çözeltiye %25'lik 10 mL NH_3 damla damla ilave edilmiştir. Hazırlanan çözeltiye 5 g *N. sitophila* eklenip 60°C 'de çalkalamalı inkubatörde 30 dk karıştırılmıştır. Çözeltiden süzülerek ayrılan biyosorbent deiyonize su ile yıkanmıştır. Bu işlem sonrasında oda sıcaklığında kurutulan MNS $212\ \mu\text{m}$ 'lik elekten geçirilerek ağzı kapalı cam şişelerde muhafaza edilmiştir. MİNS hazırlanmasında, MNS için kullanılan tüm basamaklar izlenmiş, biyokütle olarak *N. sitophila* yerine İNS kullanılmıştır (Şekil 5.1).



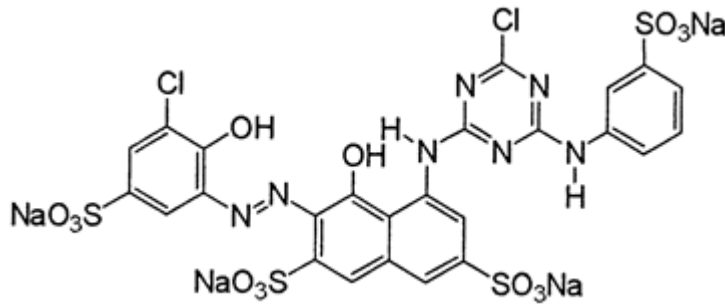
Şekil 5.1. Manyetik biyokütlenin hazırlanışı

Manyetik reaksiyonun gerçekleşmesi aşağıda görülmektedir (Panneerselvam et.al., 2011).



5.4. Kullanılan Kimyasallar ve Çözeltiler

Fungal kültür için katı, sıvı besiyeri hazırlanmasında ve diğer deneysel aşamalarda kullanılan kimyasallar Merck, Sigma Aldrich ve Fluka ticari ürünlerdir. Tekstil boyarmaddesi RV1 bir tekstil fabrikasından temin edilmiş ve herhangi bir saflaştırma işlemi uygulamaksızın kullanılmıştır. Boyarmaddenin kullanılan tüm derişimlerinin hazırlanmasında 1 g L^{-1} stok boyarmadde çözeltisinden yararlanılmıştır. Farklı pH değerlerinde yapılan çalışmalarda çözelti pH'ları $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ derişiminde HCl ve NaOH çözeltileri ile istenilen değerlere ayarlanmıştır.



Şekil 5.2. Sentetik RV1 boyarmaddesinin kimyasal yapısı

KOI deneyinde kullanılan çözeltilerin hazırlanışı aşağıda görüldüğü gibidir.

H₂SO₄ Reaktifi: 22 g Ag₂SO₄, 4 L derişik H₂SO₄ ile asit şişesinde karıştırılıp, oluşan çözelti 1–2 gün Ag₂SO₄'ün çözünmesi için bekletildikten sonra cam şişede muhafaza edilmiştir.

0,25 N Standart K₂Cr₂O₇ çözeltisi: 103°C'de 2 saat kurutulan 12,259 g K₂Cr₂O₇ 1000 ml distile suda çözülerek cam şişede saklanmıştır.

0,25 N Standart Fe(NH₄)₂(SO₄)₂.6H₂O titrasyon çözeltisi: 98 g Fe(NH₄)₂(SO₄)₂.6H₂O üzerine 20 ml H₂SO₄ eklenip, distile su ile 1000 ml'ye tamamlandıktan sonra hazırlanan çözelti günlük olarak standart K₂Cr₂O₇ çözeltisine karşı standardize edilmiştir.

5.5. Kesikli Sistemde Renk Giderim Çalışmaları

Farklı formlarda geliştirilen biyosorbanların kesikli sistemde renk giderim özellikleri, çözeltinin başlangıç pH'sı, kullanılan biyosorban miktarı, boyarmadde–biyosorban etkileşim süresi, boyarmaddenin başlangıç derişimi ve sıcaklık parametrelerinin optimizasyonu ile değerlendirilmiştir. Kesikli sistem biyosorpsiyon çalışmalarında 100 mL'lik erlenler içerisine konulmuş 25 mL boyarmadde çözeltileri kullanılmış ve çalışmalar 200 devir dk⁻¹ karıştırma hızına ayarlanmış dijital çoklu manyetik karıştırıcı üzerinde gerçekleştirilmiştir.

Biyosorpsiyona başlangıç çözelti pH'sı etkisi, boyarmadde çözeltilerinin pH değerleri pH 1,0–10,0 arasında değiştirilerek incelenmiştir. En uygun pH değerinin belirlenmesi çalışmalarında 0,05 g biyosorban ve 100 mg L⁻¹ derişimli boyarmadde çözeltileri kullanılmıştır. Biyosorpsiyon 20°C sıcaklıkta 60 dk süreyle izlenmiştir.

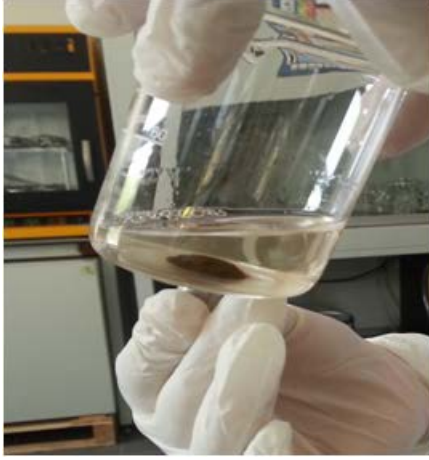
Renk giderimi üzerine biyosorban miktarının etkisinin incelenmesi amacıyla, kullanılan biyosorban miktarı 0,4–0,6 g L⁻¹ aralığında değiştirilmiş ve biyosorpsiyon yine aynı sıcaklık ve sürede gerçekleştirilmiştir.

Biyosorpsiyon denge süresi 20, 30 ve 40°C sıcaklıklarda 5–90 dk arasında incelenmiştir. Bu aşamada, optimize edilen pH ve biyosorban miktarları kullanılmıştır.

Çalışmanın biyosorpsiyona başlangıç boyarmadde derişimi etkisinin araştırılması kısmında ise, RV1 derişimi 50–1500 mg L⁻¹ aralığında değiştirilmiş, biyosorpsiyon belirlenen en uygun pH, biyosorban miktarı ile gerekli denge süresi parametreleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Tekstil endüstrisinde boyama prosesinde tuz kullanılmakta ve kullanılan bu tuz tekstil endüstrisi atıksularının karakteristik özellikleri arasında yer almaktadır. Atıksuda bulunan tuz ise, sorbat–sorban arasındaki elektrostatik ve elektrostatik olmayan etkileşimleri ve dolayısıyla sorban materyalin sorpsiyon kapasitesini etkilemektedir. NaCl ise boyama prosesinde kullanılan bir tuzdur (Han et.al., 2007; Aksu and Balibek, 2010). Bu nedenle çalışmamızda biyosorpsiyonu etkileyen ve şimdiye kadar bahsedilen ana parametrelerin yanında, biyosorpsiyon ortamındaki tuz derişiminin biyosorpsiyona etkisi belirlenen en uygun koşullarda, NaCl derişimi 0,02–1,0 mol L⁻¹ aralığında incelenmiştir.

Biyosorpsiyon uygulamalarını takiben manyetik özellik kazandırılan biyosorbanlar (MNS, MİNS) çözeltiden mıknatıs yardımıyla ayrılırken (Şekil 5.3), manyetik özellik taşımayan biyosorbanların (NS, İNS) biyosorpsiyon ortamından ayrılmasında 4500 devir dk⁻¹'da 5 dk santrifüjleme (MPW 350R) yolu izlenmiştir.



Şekil 5.3. Manyetik biyosorbanların mıknatıs yardımıyla ayrılması

Boyarmaddenin çözeltideki tayinleri, boyarmadde için maksimum dalga boyu olan 585 nm’de Shimadzu UV 2550 model UV spektrofotometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

5.6. Sürekli Akış Sisteminde Renk Giderim Çalışmaları

Sürekli akış sistemi çalışmaları laboratuvar ölçeğinden geniş ölçekte su arıtımı uygulamalarına geçişte oldukça önemlidir. Çalışmamızda sürekli akış sisteminde biyosorpsiyon çalışmaları 10 mm iç çaplı silindirik cam kolonlarda gerçekleştirilmiştir.

Biyosorbanların cam yünleri arasında sıkıştırılmasıyla hazırlanan kolonlarda, sürekli akış sistemine yönelik akış hızı (0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 mL dk⁻¹) ve kolona yüklenen biyosorban miktarı (1,0; 1,2; 1,6; 2,0; 2,4; 3,2; 4,0; 4,8; 6,0; 7,2 ve 8,0 g L⁻¹) parametreleri incelenmiştir. Bu amaçla 25 mL, 100 mg L⁻¹ ve pH’sı 2,0 değerine ayarlanmış RV1 çözeltileri kullanılmıştır. Sürekli sistem düzeneğinde tygon tüp bağlantılarından yararlanılmış ve aşağı akış yönü tercih edilmiştir. Boyarmadde çözeltileri kolonlardan bir peristaltik pompa (Ismatec Ecoline) yardımıyla geçirilmiştir.

Biyosorban paketlenmiş kolon sistemlerinin tekrar kullanım çalışmalarında kolonlardan 25 mL 0,005 mol L⁻¹ NaOH çözeltisi geçirilerek boyarmaddenin geri alınması sağlanmış, biyosorpsiyon–desorpsiyon süreci elli kez tekrarlanmıştır.



Şekil 5.4. İmmobilize biyosorban ile RV1 boyarmaddesinin sürekli sistemde biyosorpsiyon–desorpsiyon çalışması

Ayrıca 1,0 g biyosorbanın paketlenildiği kolonlardan pH 2,0 değerinde RV1 çözeltisi geçirilmiş ve biyosorpsiyon sürecinde kolon sistemlerinden çıkan boyarmadde derişimleri düzenli aralıklarla belirlenerek kırılma ve doyma noktaları incelenmiş, geçen süre ve kolona verilen çözelti hacmi kaydedilmiştir. Daha sonra, sürekli sistem için belirlenen optimum koşullar altında, geliştirilen biyosorbanların RV1 boyarmaddesi içeren gerçek atıksudaki performansları incelenmiş ve KOİ değerleri tayin edilmiştir.

Kesikli ve sürekli sistemlerde biyosorpsiyon çalışmalarımıza ait veriler üç bağımsız deneyden elde edilen sonuçların aritmetik ortalaması olarak verilmiş ve istatistiksel değerlendirmelerde SPSS 10.0 programı kullanılmıştır.

5.7. Atıksu Ortamında Renk Giderim Çalışmaları

RV1 boyarmaddesi için önerilen biyosorbanların biyosorpsiyon performansları sentetik atıksu ve gerçek atıksu örneklerinde araştırılmıştır. Atıksu uygulamaları için biyosorban sistemleri, sürekli akış sisteminde belirlenen optimum koşullarda kolonlar içerisine paketlenmiştir. Gerçek atıksu örnekleri yerel lokomotif ve kağıt fabrikalarından sağlanmıştır. Çalışmamızda kullanılan gerçek ve sentetik atıksu içerikleri Çizelge 5.2, Çizelge 5.3 ve Çizelge 5.4’de verilmiştir. Bu atıksulara RV1 boyarmaddesinden eklenerek, atıksu çözelti derişimlerinin 100 mg L^{-1} olması sağlanmıştır.

Çizelge 5.2. Sentetik atıksu bileşenleri (Mohan et.al., 2007)

Bileşen	Miktar (g L^{-1})
Glukoz	1,00
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,22
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,50
$\text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,02
NaHCO_3	5,00
NH_4Cl	1,30
KH_2PO_4	0,05
CaCl_2	0,06
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,02
MnCl_2	0,01
ZnCl_2	0,04
$\text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,04
$\text{NaBO}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	0,01
RV1	0,10

Çizelge 5.3. Lokomotif sanayi gerçek atıksu bileşenleri (Gerçek atıksu-I)

Bileşen	Miktar (g L ⁻¹)
Cd ²⁺	0,09
Ni ²⁺	0,02
Mn ²⁺	1,13
Cu ²⁺	4,28
Zn ²⁺	5,11
Pb ²⁺	0,51
Toplam Fe	0,75
Na ⁺	327,95
K ⁺	34,39
Ca ²⁺	10,11
Mg ²⁺	77,50

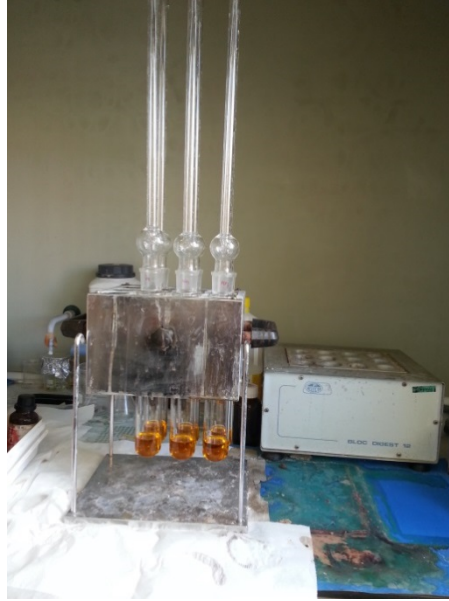
Çizelge 5.4. Kağıt sanayi gerçek atıksu bileşenleri (Gerçek atıksu-II)

Bileşen	Miktar (g L ⁻¹)
Cd ²⁺	0,71
Mn ²⁺	0,21
K ⁺	10,00
Ca ²⁺	187,30
Mg ²⁺	35,44

5.8. KOİ Tayini

RV1 boyarmaddesinin sulu ortamdan giderimi için çalışmamızda geliştirilen biyosorbanların, gerçek atıksu ortamının KOİ değeri üzerinde ne kadar etkili olduğu araştırılmıştır. Geliştirilen biyosorbanlar ile RV1 boyarmaddesi ilave edilmiş, bir fabrikanın metal işleme ünitesinden alınan atıksuda, sürekli sistem biyosorpsiyon uygulaması sonrasında, elde edilen çözeltilerin KOİ değerleri tayin edilmiştir. Bu çalışmada daha önce sürekli sistem için belirlenen optimum koşullar kullanılmıştır.

Dört adet KOİ balonuna 50'şer mL atıksu örnekleri ayrı ayrı konulmuştur. Bu atıksu örnekleri, geliştirilen biyosorbanlar ile RV1 biyosorpsiyonu sonrası renk giderimi sağlanan çözeltilerden 1/5 oranında distile su ile seyreltilerek elde edilmiştir. Başka bir KOİ balonuna da şahit örnek olarak yine 50 mL distile su eklenmiştir. Herbir balon üzerine 1 g HgSO_4 eklenip karıştırıldıktan sonra, 5 mL H_2SO_4 reaktifi ilave edilip HgSO_4 çözünene kadar iyice karıştırılıp çözeltiler soğuyana kadar beklenmiştir. Soğuyan balonların herbirine önce 25 mL 0,25 N $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ çözeltisi, daha sonra da 70 mL H_2SO_4 çözeltisi ilave edilerek herbir balon geri soğutucuya bağlanıp burada 148°C 'de 2 saat bekletilmiştir. Süre bitiminde soğutulan KOİ balonlarına çözelti hacimleri iki katına çıkana kadar distile su ilave edilmiş ve sonrasında herbirine 2–3 damla ferroin indikatörü (Merck 1.09161) damlatılmıştır. Sonraki aşamada, çözeltiler $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ile titre edilmiş, titrasyon dönüm noktası mavi–yeşilden kırmızı–kahverengiye doğru ilk renk değişiminin olduğu an esas alınarak belirlenmiştir.



Şekil 5.5. KOİ deney düzeneği

5.9. Biyosorpsiyon İçin Kullanılan Kinetik Modelleri

Önerilen biyosorbanlar ile kesikli sistemde RV1 boyarmaddesinin biyosorpsiyon çalışmalarının değerlendirilmesinde Lagergren'in yalancı birinci derece kinetik modeli, yalancı ikinci derece kinetik modeli ve tanecik içi difüzyon modelinden yararlanılmıştır.

5.10. Biyosorpsiyon İçin Kullanılan İzoterm Modelleri

RV1 boyarmaddesinin biyosorpsiyonu için izoterm parametrelerinin değerlendirilmesi amacıyla Langmuir, Freundlich ve Dubinin–Radushkevich (D–R) izoterm modelleri kullanılmıştır.

5.11. KOİ Değerlerinin Hesaplanması

Geliştirilen biyosorbanlar ile gerçekleştirilen süreç sonrasında KOİ değerleri aşağıdaki denklem esas alınarak hesaplanmıştır (Özdemir ve Eltem, 1998).

$$KOİ \text{ (mg L}^{-1}\text{)} = \frac{(a - b).N.8.1000}{V_{\text{örnek}}} \quad (5.3)$$

Burada,

a: Şahit örnek için kullanılan $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2.6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi miktarı (mL),

b: Örnek için kullanılan $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2.6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi miktarı (mL),

N: $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2.6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinin normalitesi

$V_{\text{örnek}}$: Örnek çözelti hacmi (mL)

5.12. Zeta Potansiyeli, SEM ve FTIR Analizleri

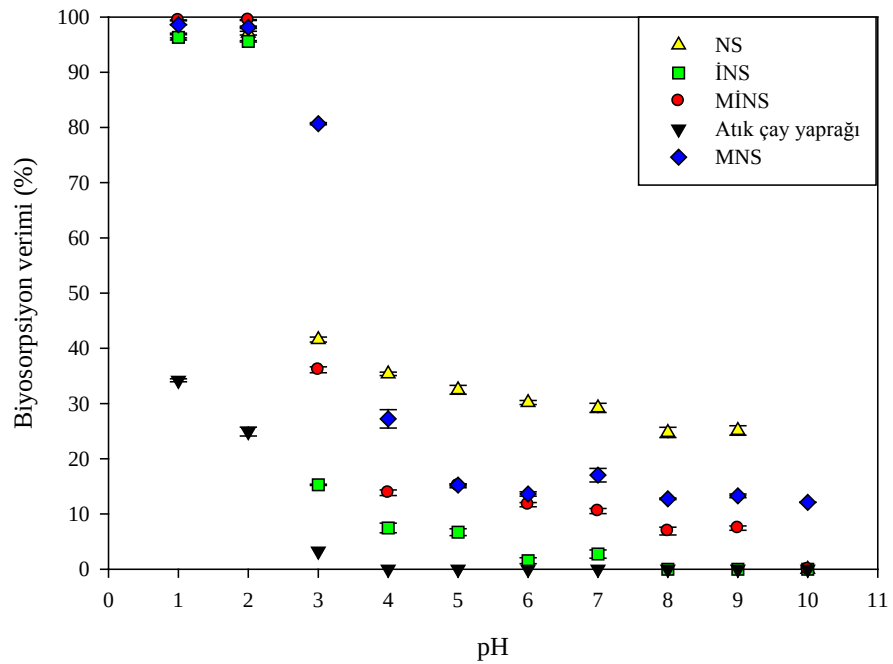
Zeta potansiyeli ölçümleri yapılarak, biyosorbanların farklı pH değerlerindeki yüzey yükleri saptanmıştır. Sürecin bu kısmındaki analizler Malvern Zetasizer cihazı ile yapılmıştır. Geliştirilen biyosorbanların yüzeylerinde bulunan ve RV1 biyosorpsiyonunda etkili olabilecek olası fonksiyonel gruplar Perkin–Elmer Spectrum 100 spektrofotometresi ile analiz edilmiştir. Biyosorbanların sorpsiyon sürecinden önceki ve sonraki FTIR spektrumları $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ aralığında alınmış ve süreçteki değişiklikler tartışılmıştır. İncelenen biyosorbentlerin yüzeyi taramalı elektron mikroskobu (JEOL 560 LV SEM) ile 1500 kat büyütülerek görüntülenmiştir.

BÖLÜM 6

DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

6.1. Biyosorpsiyona pH Etkisi

Çözelti pH değeri, hem biyosorbanın yüzey yükünü hem de boyarmaddenin sulu çözeltideki karakterini etkilediği için biyosorpsiyon sürecinde önemli bir parametredir (Vijayaraghavan and Yun, 2008a). Çalışmalarımızda kullanılan beş biyosorbanın, farklı pH'lara sahip çözeltilerdeki biyosorpsiyon verimleri Şekil 6.1'de sunulmaktadır.

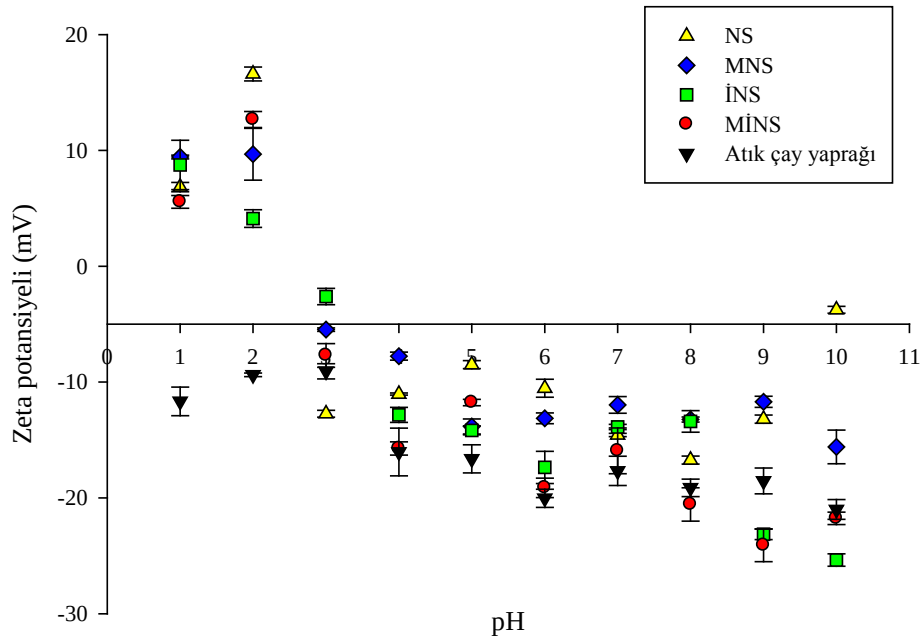


Şekil 6.1. RV1 biyosorpsiyon verimi üzerine pH etkisi
(C_0 : 100 mg L⁻¹; m: 2 g L⁻¹; V:25 mL; t:60 dk; T:20°C)

Şekil 6.1’de görüldüğü gibi pH 1,0 ve 2,0’den sonra artan pH ile birlikte biyosorbentlerin biyosorpsiyon verimleri önemli ölçüde azalmaktadır.

pH değerinin azalmasıyla birlikte biyosorbanların biyosorpsiyon verimlerinde gözlenen artışın, negatif yüklü boyarmadde molekülleriyle biyosorbanlara ait pozitif yüklerle yüklenmiş bağlanma bölgeleri arasındaki etkileşimden kaynaklandığı düşünülmektedir. Çözeltilerin pH değerlerinin arttırılması durumunda ise, ortamda OH^- iyonları artması sebebiyle negatif yüklenen biyosorban yüzeyleri ile anyonik boyarmadde molekülleri arasında meydana gelen itme kuvvetleri sonucu, biyosorbanların biyosorpsiyon verimleri azalmaktadır (Dulman and Cucu–Man, 2009).

Aşağıdaki şekilde, çalışmamızda kullanılan biyosorbanların farklı pH’lardaki zeta potansiyel değerleri sunulmuştur. Şekil incelendiğinde atık çay yaprağı dışındaki biyosorbanların izoelektrik noktalarının pH 2,0–3,0 aralığında olduğu görülmektedir.



Şekil 6.2. Biyosorbanların farklı pH’lardaki zeta potansiyel değerleri

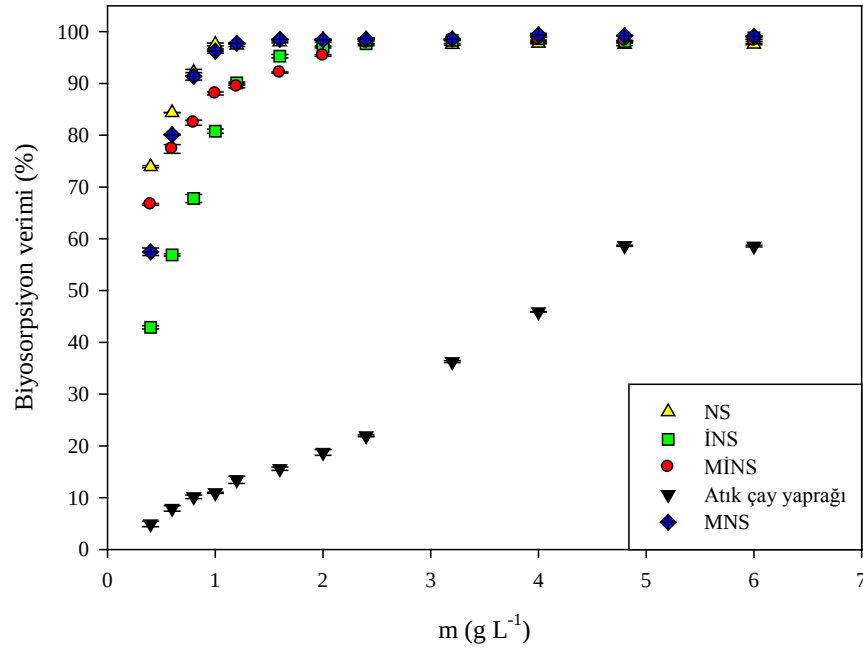
Zeta potansiyel analizi ile birlikte, literatürde bulunan anyonik karakterli boyarmaddelerin biyosorpsiyonu da süreç için belirlediğimiz pH değerini doğrular niteliktedir. Örneğin Kongo Kırmızısı boyarmaddesinin sulu ortamdan uzaklaştırılması için bir zirai atık olan *Zizyphus maruritiana* biyokütlesinin kullanılabilirliğinin araştırıldığı bir çalışmada, biyosorpsiyon için en uygun pH değeri 2,0 olarak tespit edilmiş ve bu pH'da 55,56 mg g⁻¹ maksimum kapasiteye ulaşılmıştır (Reddy et.al., 2012).

Aralarında Asit Kırmızısı 27'nin de bulunduğu üç farklı anyonik boyarmaddenin biyosorpsiyonu için materyal olarak fıstık kabuğunun kullanıldığı bir araştırmada, üç farklı sorbat için de en uygun pH 2,0 olarak belirlenmiştir (Gong et.al., 2005).

Çözelti ortamından Reaktif Kırmızısı 2 boyarmaddesinin uzaklaştırılması için manyetik özellik kazandırılan kitosanın süreç performansını inceleyen Cao ve ekibi, biyosorpsiyon için optimum pH değerinin 2,0 ve bu noktadaki maksimum sorpsiyon kapasitesinin 476,8 mg g⁻¹ olduğunu bildirmişlerdir (Cao et.al., 2014).

6.2. Biyosorpsiyona Biyosorban Miktarının Etkisi

Serbest *N. sitophila*, immobilize *N. sitophila*, manyetik *N. sitophila*, manyetik immobilize *N. sitophila* ve immobilizasyon destek maddesi olarak kullanılan atık çay yaprağı ile RV1 biyosorpsiyon verimlerinin biyokütle miktarı ile değişimleri Şekil 6.3'te görülmektedir.



Şekil 6.3. RV1 biyosorpsiyonu üzerine biyosorban miktarının etkisi
(C_0 : 100 mg L⁻¹; pH: 2,0; V: 25 mL; t:60 dk; T:20°C)

Şekil 6.3'te görüldüğü gibi beş biyosorbanın biyosorpsiyon verimleri, belirli noktalara kadar miktarlarının artırılması ile artmaktadır ($p>0,05$). Elde edilen bu sonuç, artan biyosorban miktarı ile boyarmadde molekülünün bağlanabileceği yüzey alanının artması ve belirli bir noktadan sonra da biyosorbanın sorbat moleküllerine doygunluğu ile izah edilebilir (Özer et.al., 2005; Das and Das, 2013).

Atık çay yaprağı dışındaki dört biyosorbanın biyosorpsiyon verimleri %95'in üzerine çıkarken, bitkisel destek materyalinin biyosorpsiyon veriminin %58'lerde kaldığı gözlenmiştir. Serbest *N. sitophila* (NS)'nin 1,0 g L⁻¹ ile yüksek verime ulaşması çalışmada kullanılan diğer biyosorbanlara göre üstünlük gibi görünse de, diğer biyosorbanları kullanmanın avantajları daha fazladır. Örneğin; 2,0 g L⁻¹ İNS ve 2,4 g L⁻¹ MİNS'de bulunan *N. sitophila* hücreleri miktarı daha az olduğundan daha az serbest fungal hücre kullanılarak yine istenilen verime ulaşılmıştır.

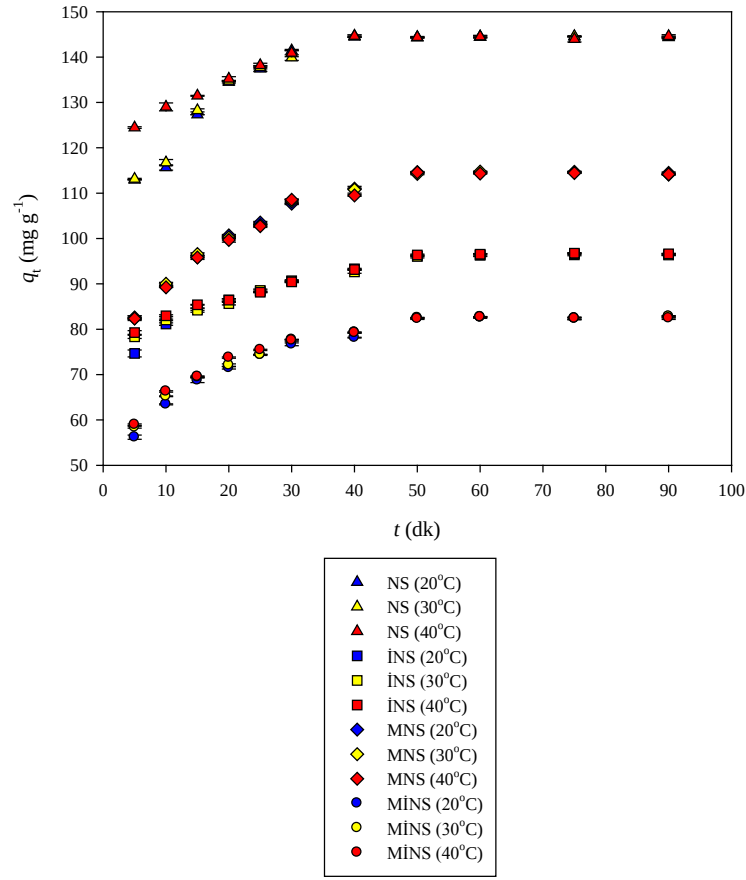
Atık çay yaprağının biyosorpsiyon verimi çok düşük kaldığı için, bu biyokütlenin serbest halde kullanımı avantajlı görülmemektedir. Bu nedenle bundan sonraki kesikli sistem çalışmalarına bitkisel destek materyali dışındaki biyosorban sistemleri ile devam edilmiştir. NS 1,0 g L⁻¹, İNS 2,0 g L⁻¹, MİNS 2,4 g L⁻¹ ve MNS 1,2 g L⁻¹ biyokütle miktarlarında en yüksek biyosorpsiyon verimlerine ulaşıldığından, bundan sonraki çalışmalara bu değerler kullanılarak devam edilmiştir.

Sorban miktarının biyosorpsiyon üzerindeki etkisi bu alanda çalışan birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir. *Aspergillus niger* fungusunu kullanarak sulu ortamdan Reaktif Mavisi 221 boyarmaddesinin uzaklaştırılması hedeflenen bir denemede, sorban miktarı 4,00–12,00 mg L⁻¹ aralığında değiştirilerek biyosorpsiyon verimi gözlemlenmiştir. Bu proseste en yüksek verim 8,00 mg L⁻¹ madde miktarı ile %80 olarak elde edilmiştir (Khalaf, 2008).

Bir mavi yeşil alg olan *Anabaena sphaerica* ile kadmiyum (II) ve kurşun (II) biyosorpsiyon koşullarının araştırıldığı bir çalışmada, her iki metal için de 0,25–2,5 g L⁻¹ madde miktar aralığı incelenmiştir. Kadmiyum (II) için 2 g L⁻¹, kurşun (II) için 1,00 g L⁻¹ sorban miktarının üzerine çıkılması, bu miktarlar ile elde edilen biyosorpsiyon verimlerinde dikkate değer bir değişikliğe neden olmamıştır (Abdel-Aty et.al., 2013).

6.3. Biyosorpsiyona Denge Süresi ve Sıcaklığın Etkisi

Geliştirilen biyosorbanlar ile RV1 boyarmaddesi biyosorpsiyonunun farklı sıcaklıklardaki (20, 30, 40°C) zamanla değişimi Şekil 6.4'te sunulmaktadır.



Şekil 6.4. RV1 biyosorpsiyonunun farklı sıcaklıklarda zamana karşı değişimi
 $(C_0: 200 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH}: 2,0$; $V: 25 \text{ mL}$; $m_{\text{MNS}}: 1,2 \text{ g L}^{-1}$; $m_{\text{NS}}: 1 \text{ g L}^{-1}$;
 $m_{\text{İNS}}: 2,0 \text{ g L}^{-1}$; $m_{\text{MİNS}}: 2,4 \text{ g L}^{-1})$

Yukarıdaki şekilde de görüldüğü gibi biyosorban sistemlerinin her üç sıcaklıktaki biyosorpsiyon kapasitesi zamanla artmıştır. Bununla birlikte, her biyosorbanın farklı sıcaklıklardaki denge süreleri aynıdır. Doğal biyosorban her üç sıcaklıkta da 40 dk dengeye ulaşırken, diğer biyosorbanların aynı sıcaklıklarda 50 dk'da dengeye ulaştığı görülmüştür. Tespit edilen bu sürelerden sonra biyosorbanların biyosorpsiyon kapasitelerinde dikkate değer bir değişiklik olmamıştır ($p > 0,05$). Bu durum denge sürelerine kadar biyosorban yüzeylerinde bulunan bağlanma bölgelerinin boyarmadde molekülleri ile doldurulduğunu ifade etmektedir (Das and Das, 2013).

Değişen sıcaklıklarda biyosorbanların kapasitelerinde önemli bir değişiklik olmayışı ($p>0,05$), çalışılan biyosorbanlar ile RV1 biyosorpsiyonunun sıcaklıktan bağımsız olarak gerçekleştiğini göstermektedir. Bu nedenle, izoterm çalışmalarına 20°C ortam sıcaklığında devam edilmiştir.

Literatürde farklı sıcaklıklarda yapılan biyosorpsiyon çalışmaları incelendiğinde, artan sıcaklıkla kapasitesi artan, azalan veya değişmeyen birçok sorban bulunduğu görülmektedir.

Sulu ortamdan Pb (II) iyonlarının giderimi için materyal olarak fıstık kabuğunun kullanıldığı bir çalışmada, sıcaklığın 20°C'den 40°C'ye çıkarılmasının sorbanın kapasitesini 33 mg g⁻¹'dan 26 mg g⁻¹'a düşürdüğü bildirilmiştir (Taşar et.al., 2014).

Başka bir çalışmada bir bitkisel atık ile çözelti ortamından Pb (II) iyonlarının uzaklaştırılması üzerine sıcaklık farkı incelendiğinde, ortam sıcaklığının 20°C'e üzerine çıkarılması materyalin sorpsiyon kapasitesini yaklaşık 23 mg g⁻¹ birim arttırdığından sürecin endotermik olarak ilerlediği kaydedilmiştir (Tunali Akar et.al., 2012).

PVA'e immobilize edilen *Escherichia coli* ile Cd (II) iyonlarının biyosorpsiyon koşullarının araştırıldığı bir çalışmada, sürece sıcaklık farkının önemli bir etkisi olmadığı vurgulanmıştır (Kao et.al., 2009).

Daha önce bu konuda yapılmış çalışmalar ve bu çalışma, denge süreleri açısından karşılaştırılacak olursa, tespit ettiğimiz denge sürelerinin makul olduğu söylenebilir.

Aljinat yardımıyla çözelti ortamından Cu (II) ve Cd (II) iyonlarının uzaklaştırılmasının incelendiği bir çalışmada, Cu (II) iyonları için denge süresinin 386 dk, Cd (II) iyonları için denge süresinin 382 dk olduğu gözlenmiştir (Deze et.al., 2012).

Sulu ortamdan Metilen Mavisi boyarmaddesinin gideriminde sorban olarak oksalik asitle modifiye edilen bir bitkisel materyalin kullanıldığı bir araştırmada, 50, 75,

100 mg L⁻¹ başlangıç çözeltilerinin hepsi için denge süresi 30 dk olarak belirlenmiştir (Lee and Ong, 2014).

TTAB katyonik yüzey aktif maddesinin aktif karbona immobilize edilmesi sonucu oluşan materyal kullanılarak, Reaktif Siyahı 5 boyarmaddesinin biyosorpsiyon koşulları incelendiğinde, 30 mg L⁻¹ başlangıç boyarmadde miktarına sahip çözeltinin 5 dk içinde %99,14 gideriminin sağlandığı bildirilmiştir (Nabil et.al., 2014).

6.4. Biyosorpsiyonun Kinetik Değerlendirilmesi

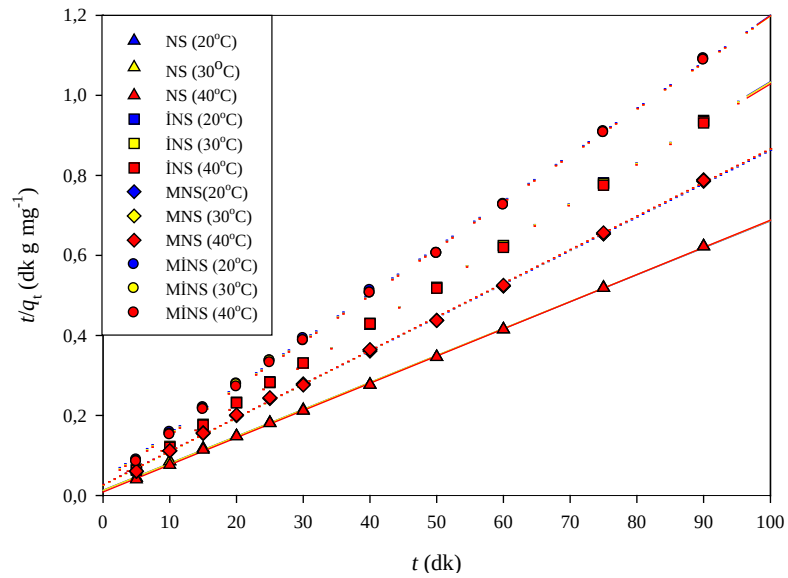
Çalışılan biyosorbanlar ile RV1 boyarmaddesinin farklı sıcaklıklardaki biyosorpsiyonuna ait veriler, Lagergren yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve tanecik içi difüzyon modellerine uygulanarak, sürecin kontrol mekanizması araştırılmıştır.

İncelenen kinetik modellerin parametreleri ve elde edilen R^2 değerleri Çizelge 6.1’de görülmektedir.

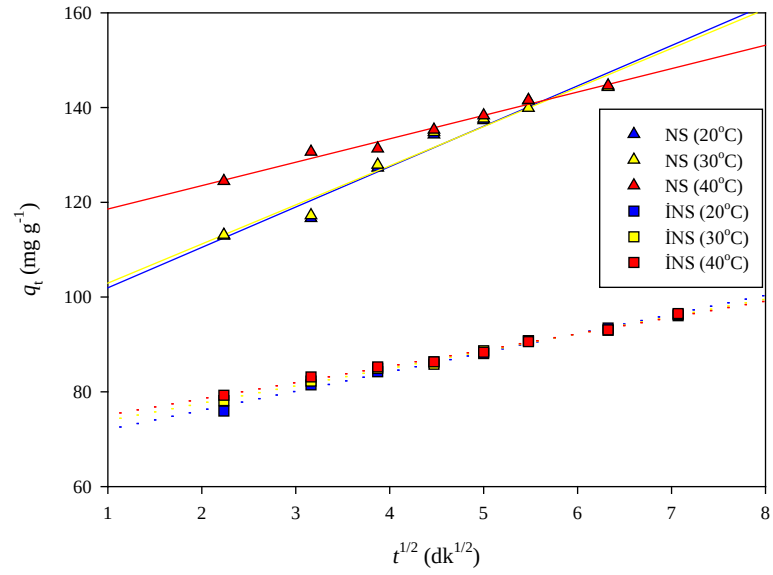
Çizelge 6.1. RV1 boyarmaddesinin kesikli sistem biyosorpsiyonuna ait kinetik parametreler

	T (°C)	Yalancı birinci derece kinetik modeli			Yalancı ikinci derece kinetik modeli					Tanecik içi difüzyon modeli		
		k_1 (dk ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	R_1^2	k_2 (g mg ⁻¹ dk ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	q_d (mg g ⁻¹)	h (mg g ⁻¹ dk ⁻¹)	R_2^2	k_p (mg g ⁻¹ dk ^{-1/2})	C (mg g ⁻¹)	R_p^2
NS	20	0,092	33,089	0,890	3,480x10 ⁻³	148,488	144,450	76,729	0,999	8,525	93,439	0,961
	30	0,046	22,690	0,780	3,533 x10 ⁻³	148,310	144,320	77,711	0,999	8,257	94,695	0,959
	40	0,076	28,655	0,913	5,244 x10 ⁻³	147,192	144,670	113,614	0,999	4,939	113,643	0,983
İNS	20	0,079	44,522	0,935	4,336 x10 ⁻³	98,936	96,050	42,443	0,999	4,051	67,996	0,991
	30	0,048	22,948	0,926	4,400 x10 ⁻³	99,042	96,330	43,160	0,999	3,660	70,278	0,993
	40	0,040	18,466	0,878	4,280 x10 ⁻³	99,524	96,510	42,386	0,999	3,434	71,657	0,993
MNS	20	0,048	31,327	0,875	2,594 x10 ⁻³	119,592	114,390	37,098	0,999	6,646	69,314	0,986
	30	0,067	49,000	0,935	2,731 x10 ⁻³	119,009	114,090	38,708	0,999	6,413	70,541	0,974
	40	0,076	57,143	0,879	2,617 x10 ⁻³	119,122	114,330	37,134	0,999	6,665	68,897	0,975
MINS	20	0,066	37,879	0,924	3,252 x10 ⁻³	86,297	82,440	24,221	0,999	5,209	46,877	0,968
	30	0,043	21,709	0,874	3,571 x10 ⁻³	86,173	82,580	26,517	0,999	4,833	49,628	0,976
	40	0,042	20,416	0,876	3,846 x10 ⁻³	85,940	82,630	28,404	0,999	4,651	51,015	0,963

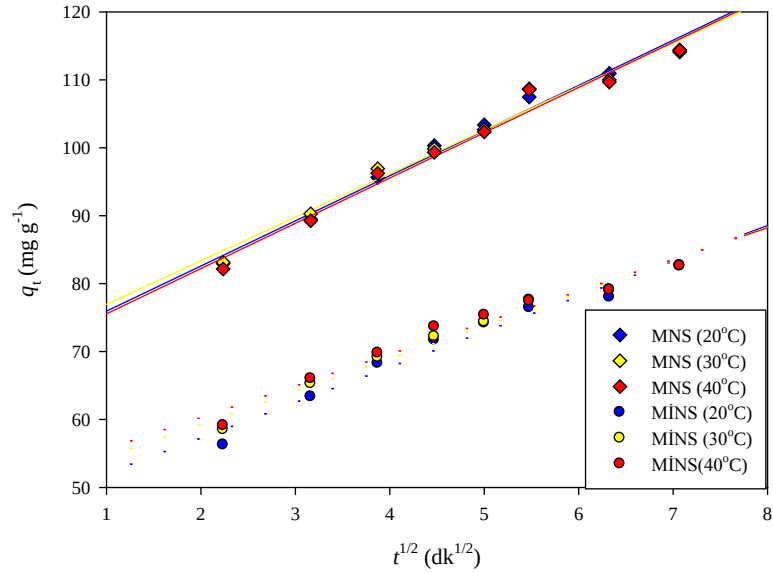
Kullanılan biyosorbanlar ile RV1 biyosorpsiyonu sonucu elde edilen R^2 değerleri karşılaştırıldığında, bu sürecin en çok yalancı ikinci derece kinetik modeli ile uyumlu olarak gerçekleştiği sonucuna varılmaktadır. Bununla birlikte bu modelden hesaplanan teorik biyosorpsiyon kapasitesi değerlerinin, deneysel olarak elde edilen değerlerle oldukça yakın oldukları dikkati çekmektedir. Yalancı ikinci derece kinetik modeliyle olan uyum, proste hız belirleyen basamağın kimyasal sorpsiyon olabileceğini düşündürmektedir.



Şekil 6.5. RV1 biyosorpsiyonu için farklı sıcaklıklardaki yalancı ikinci derece kinetik grafiği



Şekil 6.6. Serbest ve immobilize NS'nın farklı sıcaklıklardaki RV1 biyosorpsiyonu için tanecik içi difüzyon grafiği



Şekil 6.7. Manyetik özellikteki biyosorbanların farklı sıcaklıklardaki RV1 biyosorpsiyonu için tanecik içi difüzyon grafiği

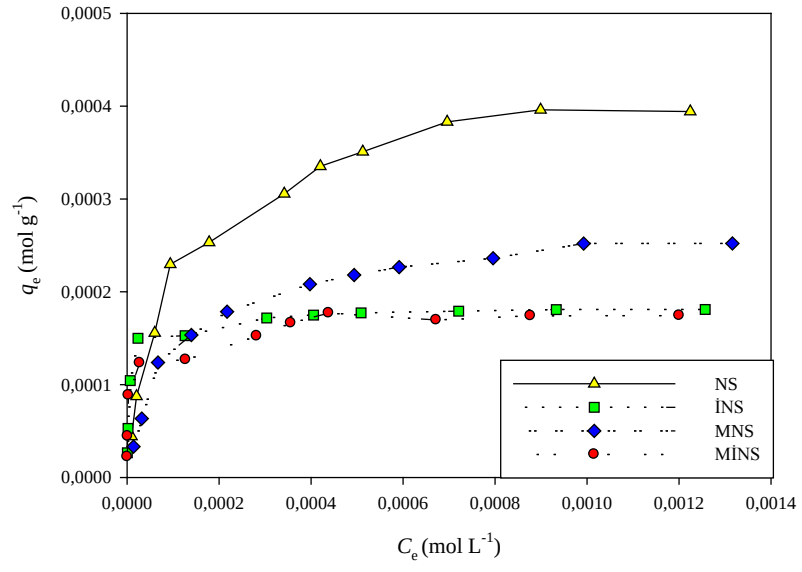
Bu konuda yapılmış hali hazırda bulunan diğer çalışmalara göz atılacak olursa, incelediğimiz kinetik modellerine uyum sağlayan birçok çalışmanın mevcut olduğu görülecektir. Örneğin, bir turuncgil atığı kullanarak sulu ortamdan Ni (II) ve Cd (II) iyonlarının uzaklaştırılması çalışmasında kinetik faktör incelendiğinde, her iki metal türü ile elde edilen verilerin yalancı ikinci kinetik modeline uyduğu bildirilmiştir (Torab–Mostaedi et.al., 2013).

Bazik Moru 10 boyarmaddesinin bitkisel bir materyal kullanılarak biyosorpsiyonun araştırıldığı bir çalışmada, deneysel sonuçların hem yalancı birinci dereceden kinetik modeline, hem de yalancı ikinci dereceden kinetik modeliyle uyumlu olduğu görülmüştür (Zamouche and Hamdaoui, 2012).

Fosforik asitle pirinç kamışını modifiye eden Gong ve ekibi, elde ettikleri biyosorbanla sulu ortamdan Bazik Mavisi 9 ve Bazik Kırmızısı 5 boyarmaddelerinin biyosorpsiyon koşullarını incelemiştir. Çıkan sonuçları değerlendirdiklerinde, her iki boyarmadde için gerçekleştirilen sürecin yalancı birinci derece kinetik modeline uyduğunu gözlemlemişlerdir (Gong et.al., 2007).

6.5. Biyosorpsiyon İzotermlerinin Değerlendirilmesi

RV1 biyosorpsiyon denge verilerine Langmuir, Freundlich ve Dubinin–Radushkevich (D–R) izoterm modelleri uygulanmıştır. Buradan elde edilen parametreler Çizelge 6.2’de görülmektedir.

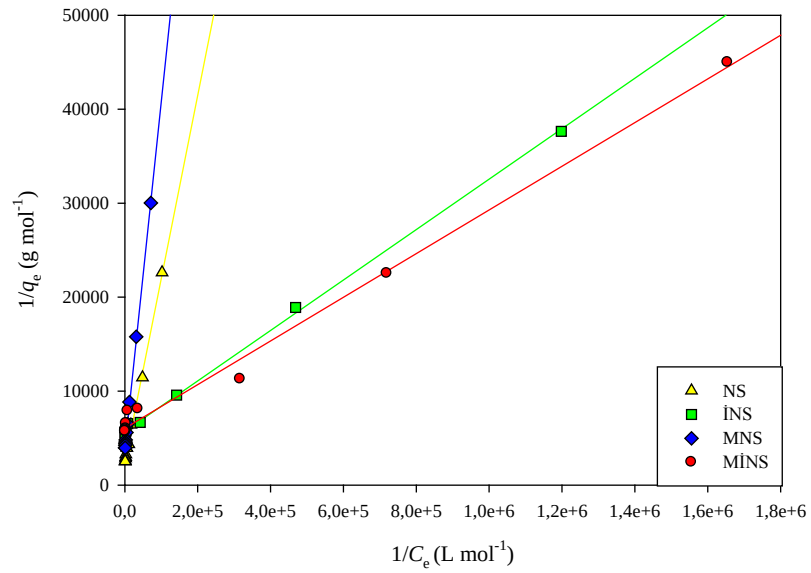


Şekil 6.8. RV1 biyosorpsiyonu için genel izoterm grafiği

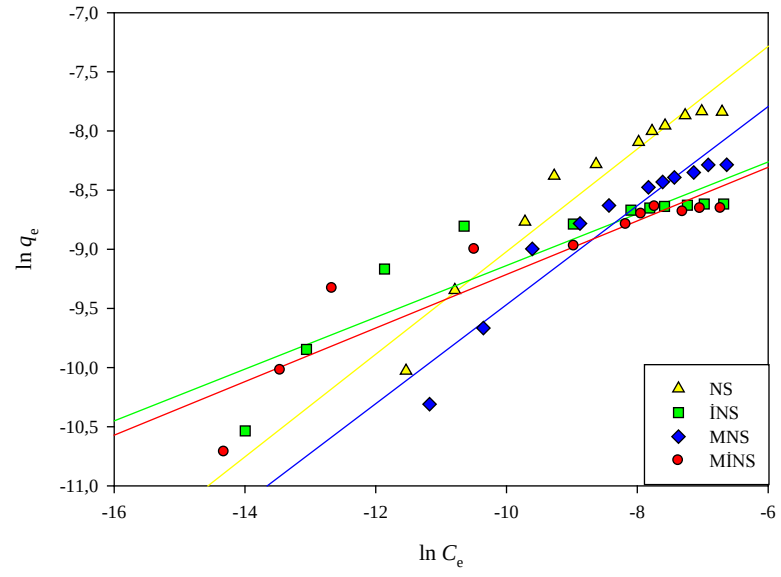
Çizelge 6.2. Kesikli sistemde RV1 biyosorpsiyonu için izoterm parametreleri

	Langmuir izoterm modeli				Freundlich izoterm modeli			Dubinin–Radushkevich izoterm modeli(D-R)			
	q_{mak} (mol g ⁻¹)	K_L (L mol ⁻¹)	R_L^2	R_L	n	K_F (L g ⁻¹)	R_F^2	q_{mak} (mol g ⁻¹)	B (mol ² kJ ⁻²)	R^2_{D-R}	E (kJ mol ⁻¹)
NS	3,97x10 ⁻⁴	1,30 x10 ⁴	0,997	4,57 x10 ⁻²	2,306	9,26 x10 ⁻³	0,933	1,41 x10 ⁻³	2,02 x10 ⁻³	0,963	15,731
İNS	1,75 x10 ⁻⁴	2,13 x10 ⁵	0,999	2,89 x10 ⁻³	4,570	9,60 x10 ⁻⁴	0,816	3,49 x10 ⁻⁴	1,28 x10 ⁻³	0,871	19,790
MNS	2,59 x10 ⁻⁴	1,04 x10 ⁴	0,999	5,60 x10 ⁻²	2,388	5,09 x10 ⁻³	0,911	8,68 x10 ⁻⁴	2,01 x10 ⁻³	0,945	15,758
MİNS	1,65 x10 ⁻⁴	2,60 x10 ⁵	0,993	2,37 x10 ⁻³	4,416	9,60 x10 ⁻⁴	0,852	3,27 x10 ⁻⁴	1,32 x10 ⁻³	0,893	19,474

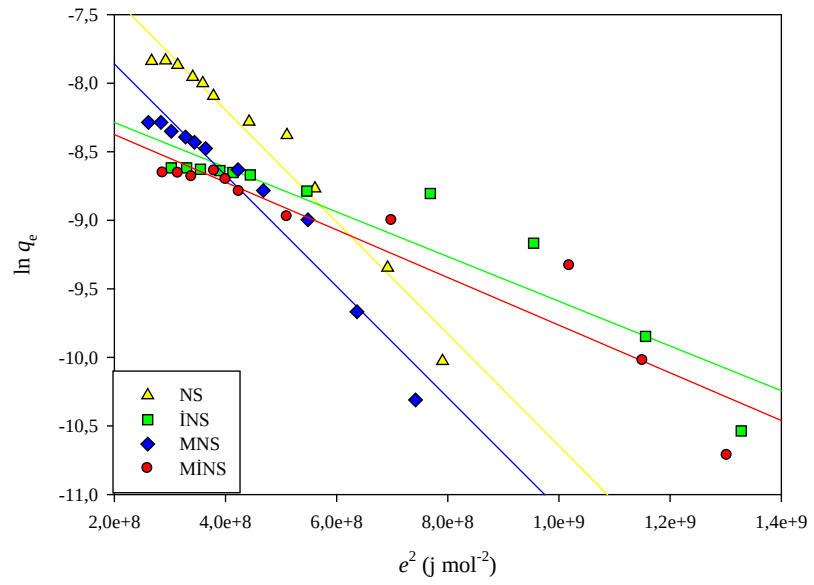
Modellemelere ait R^2 değerleri incelendiğinde, tüm denge verilerinin Langmuir izoterm modeline uyum sağladığı görülmektedir. Biyosorpsiyon sürecinin Langmuir izoterm modeline uygunluk göstermesi ise, biyosorpsiyonun homojen biyosorban yüzeyinde ve tek tabakalı olarak gerçekleştiğini ortaya koymaktadır. Bununla birlikte modellemeye ait ayırma katsayısının $0 < R_L < 1$ önermesine uyması, sürecin istemli olarak gerçekleştiğini ortaya koymaktadır.



Şekil 6.9. RV1 biyosorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği



Şekil 6.10. RV1 biyosorpsiyonu için Freundlich izoterm grafiği



Şekil 6.11. RV1 biyosorpsiyonu için D-R izoterm grafiği

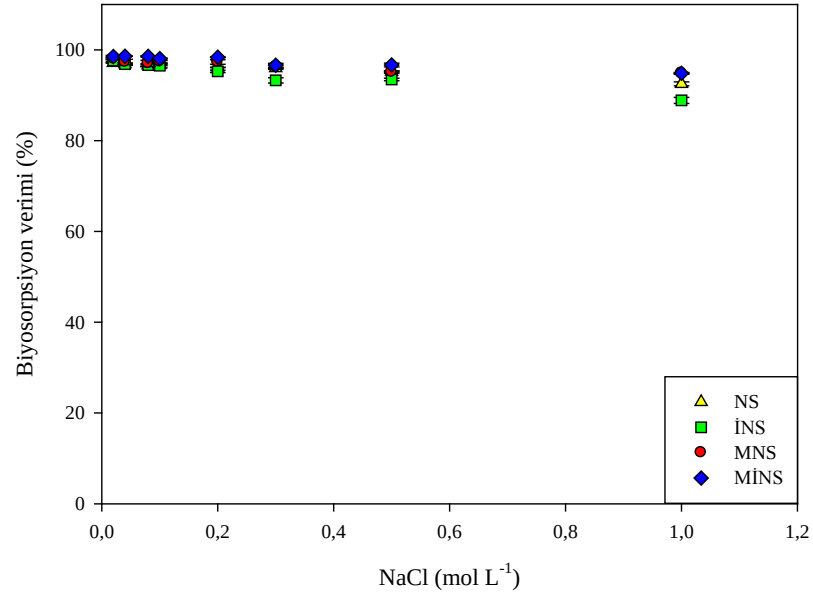
Çizelge 6.3. Reaktif boyarmaddelerin giderimi amacıyla yapılmış çalışmalar ve elde edilen kapasite değerleri

Sorban	Boyarmadde	Sorpsiyon kapasitesi (mg g ⁻¹)	Referans
Aktif karbon (kakao kabuğundan)	Reaktif Viyole 5	76,92	Bello et.al., 2012
Ticari aktif karbon Aktif karbon (kakao kabuğundan, HCl ile ön işlem görmüş)	Reaktif Viyole 5	517,1 603,3	Ribas et.al., 2014
Aktif çamur	Reaktif Sarısı 2	333,3	Aksu, 2001
Kalsine alünit	Reaktif Sarısı 64 Reaktif Mavisi 114	236,00 170,70	Ozacar and Sengil, 2003
Zeolit (HTAB ile modifiye edilmiş)	Reaktif Siyahı 5	60,50	Ozdemir et.al., 2004
Uçucu kül	Reaktif Siyahı 5 Reaktif Sarısı 176	4,38 3,65	Pengthamkeerati et.al., 2008
Manyetik aktif çamur	Reaktif Kırmızısı 2	47,19	Hu and Hu, 2013
Manyetik atık çay yaprağı	Reaktif Mavisi 19	87,72	Madrakian et.al., 2012
Kitosan (kimyasal çapraz bağlayıcı ile muamele edilmiş)	Reaktif Mavisi 2 Reaktif Kırmızısı 2 Reaktif Sarısı 2 Reaktif Sarısı 86	2498,00 2422,00 2436,00 1911,00	Chiou et.al., 2004
Kitosan (yengeç kabuğundan) Kitosan (istakoz kabuğundan)	Reaktif Kırmızısı 222	1106,00 1037,00	Wu et.al., 2000
<i>Aspergillus foetidus</i> (NaOH ile ön işlem görmüş)	Reaktif Siyahı 5	106	Patel and Suresh, 2008
<i>Bacillus subtilis</i>	Reaktif Mavisi 4	36,28	Binupriya et.al., 2010
<i>Chara contraria</i>	Reaktif Kırmızısı 120	102,90	Çelekli et.al., 2012
<i>Chlorella vulgaris</i>	Reaktif Siyahı B	555,60	Aksu and Tezer, 2000
<i>Citrus sinensis</i> (doğal) (immobilize) (Asetik asit ile muamele edilmiş)	Reaktif Sarısı 42	36,36 51,47 106,38	Asgher and Bhatti, 2010
<i>L. saju-caju</i> (NaOH ile ön işlem görmüş)	Reaktif Kırmızısı 120	57,22	Arıca and Bayramoglu, 2007
<i>Rhizopus arrhizus</i>	Reaktif Kırmızısı 4	150,00	O'Mahony et.al., 2002
<i>N. sitophila</i> (immobilize)	Reaktif Mavisi 49	105,33	Akar and Celik, 2011
<i>Phanerochaete chrysosporium</i> (immobilize)	Reaktif Mavisi 19	85,21	Iqbal and Saeed, 2007
Pirinç kabuğu (EDA ile modifiye edilmiş)	Reaktif Turuncusu 16	60,24	Ong et.al., 2007
Zeytin posası	Reaktif Kırmızısı 198	41,38	Akar et.al., 2009
NS İNS MNS MİNS	Reaktif Viyole 1	367,84 162,14 239,97 152,88	Bu çalışma

Çizelgede görüldüğü gibi, çalışmamızda kullanılan ve geliştirilen biyosorban sistemlerine ait en yüksek biyosorpsiyon kapasitesi değerleri ile literatürdeki çeşitli sorban maddelerin reaktif boyarmadde giderimine ait kapasite değerleri karşılaştırılabilir düzeydedir.

6.6. Biyosorpsiyona İyonik Şiddetin Etkisi

Tekstil atıksuları genellikle yüksek derişimde tuz içermektedir. Bu nedenle, çalıştığımız biyosorbanın gerçek atıksularda RV1 biyosorpsiyonu için kullanılabilirliğini görmek amacıyla, kesikli sistemde tespit edilen en uygun koşullarda iyon şiddetinin etkisi incelenmiştir. Bu amaçla boyarmadde çözeltilerine $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ ile 1 mol L^{-1} arasında farklı derişimlerde NaCl çözeltileri ilave edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 6.12’de sunulmaktadır.



Şekil 6.12. RV1 boyarmaddesi biyosorpsiyonuna iyon şiddetinin etkisi
 $(C_0: 200 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH}: 2,0$; $m_{\text{NS}}: 1,0 \text{ g L}^{-1}$; $m_{\text{İNS}}: 2,0 \text{ g L}^{-1}$;
 $m_{\text{MNS}}: 1,2 \text{ g L}^{-1}$; $m_{\text{MİNS}}: 2,4 \text{ g L}^{-1}$; $V: 25 \text{ mL}$; $T: 20^\circ\text{C}$)

Şekilde görüldüğü gibi ortamdaki tuz derişiminin 0,02 mol L⁻¹'den 1 mol L⁻¹ değerine çıkartılması, NS'nin biyosorpsiyon verimini %97,12'den %92,51'e, İNS'in biyosorpsiyon verimini %97,66'dan %88,86'ya, MNS'nin biyosorpsiyon verimini %98,02'den %94,83'e ve MİNS'in biyosorpsiyon verimini %98,54'den %94,82'ye düşürmüştür. Bu durumun, sorbent yüzeylerine ait bağlanma bölgeleri ile etkileşime geçebilmek için anyonik karakterli boyarmadde molekülleri ile Cl⁻ anyonları arasındaki yarışmadan kaynaklandığı söylenebilir. Biyosorpsiyon mekanizması ve dolayısıyla prosesin verimi ortamdaki artan tuz derişimi ile farklılık gösterebilmektedir. Bununla birlikte, biyosorpsiyon verimlerindeki düşüşün ihmal edilebilir düzeyde olması, ortamda bulunan Cl⁻ iyonları ile boyarmaddeye ait negatif yüklü grupların bağlanma bölgeleri için önemli sayılabilecek bir yarışmaya girmemiş olduklarını düşündürmektedir. Bu nedenle, biyosorbent sistemleri ile RV1 biyosorpsiyonunda, iyon değişim mekanizmasının önemli ölçüde etkili olmadığı söylenebilir.

Biyosorpsiyon üzerine tuz etkisi, prosesi etkileyen önemli bir faktör olduğundan, literatürde bununla ilgili birçok çalışmada bulunmaktadır.

Dönmez ve Aksu bu konuda yaptıkları bir araştırmada, biyokütle olarak tuzlu sularda yaşayan *Dunaliella sp.* algini seçip, sulu ortamda NaCl varlığında Cr (VI) iyonlarının giderimi üzerine çalışmışlardır. 50 mg L⁻¹ başlangıç metal derişiminde ortama %20 NaCl eklendiğinde, giderim kapasitesinin 37,7 mg g⁻¹'den 13,4 mg g⁻¹'a düştüğü gözlenmiştir. Bu durum, biyokütlenin %0,2 tuz varlığına kadar tolarensinin olmasıyla birlikte, tuz miktarının bu seviyenin üzerine çıkartılmasının biyokütle hücresine zarar verdiği sonucuna ulaşılmıştır. Aynı zamanda bu düşüş Cr (VI) iyonlarının sorbent yüzeyindeki bağlanma bölgelerine Cl⁻ iyonlarının bağlanmak için yarışmaya girmesiyle açıklanmıştır (Dönmez and Aksu, 2002).

Başka bir çalışmada, 0,5 L 100 mg L⁻¹ Cd (II) iyonlarının çözelti ortamından gideriminde 2 g bitkisel sorban kullanılmasında tuz etkisinin süreci nasıl etkilediği incelenmiştir. Başlangıçta 9,48 mg g⁻¹ olan sorpsiyon kapasitesi, ortama 10 g L⁻¹ Na₂SO₄ tuzu eklendiğinde 2,93 mg g⁻¹'e düşmüştür. Bu düşüşün nedeni yine ortamdaki iyonik güç olarak gösterilmektedir (Ghodbane et.al., 2008).

Bir araştırmada, Au (III) iyonlarının biyosorpsiyonuna tuz etkisini araştırmak amacıyla NaCl, NaBr, NaI ve NaCN metal çözeltilisine ayrı ayrı ilave edilerek, elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır. 0,01 mg L⁻¹ ile 0,1 mg L⁻¹ arasında değişen derişimlerde tuzların metal çözeltilisine eklenmesi, sürecin verimini belirli oranlarda azaltmıştır. Bu değişim sırasıyla Cl⁻<Br⁻<I⁻<CN⁻ olarak belirlenmiştir (Ishikawa et.al., 2002).

6.7. Sürekli Sistemde Biyosorpsiyon

Sürekli sistem biyosorpsiyon çalışmaları, incelenen biyosorbanın endüstriyel alandaki uygulanabilirliğini görmek açısından önemlidir. Kolonlara biyokütlelerin sıkıştırılmasıyla yapılan sürekli sistem biyosorpsiyon çalışmaları biyosorbanın etkili, ekonomik ve kullanıma uygun olup olmadığını belirlemektedir (Saeed and Iqbal, 2003; Chu, 2004). Bu nedenle, çalışmamızda kullanılan biyosorbanların sürekli sistemdeki biyosorpsiyon koşulları da araştırılmış ve sonuçlar tartışılmıştır.

Çizelge 6.4. Biyosorbanların sürekli sistemdeki biyorpsiyon verimlerine biyokütle miktarının etkisi
(pH:2,0; kolon genişliği: 10 mm; akış hızı: 1,0 ml dk⁻¹)

N	Biyosorban miktarı (g L ⁻¹)	1,0	1,2	1,6	2,0	2,4	3,2	4,0	4,8	6,0	7,2	8,0
	Biyosorpsiyon verimi (%)	54,99	70,52	71,17	78,98	81,06	81,92	80,98	84,58	85,65	86,26	88,91
İM	Biyosorban miktarı (g L ⁻¹)	1,0	1,2	1,6	2,0	2,4	3,2	4,0	4,8	6,0	7,2	8,0
	Biyosorpsiyon verimi (%)	26,66	29,75	34,58	48,64	53,36	74,26	91,66	94,63	95,45	95,64	96,21
MN	Biyosorban miktarı (g L ⁻¹)	1,0	1,2	1,6	2,0	2,4	3,2	4,0	4,8	6,0	7,2	8,0
	Biyosorpsiyon verimi (%)	48,84	50,84	55,10	65,01	74,35	77,93	83,58	87,06	91,72	96,55	96,35
MİM	Biyosorban miktarı (g L ⁻¹)	1,0	1,2	1,6	2,0	2,4	3,2	4,0	4,8	6,0	7,2	8,0
	Biyosorpsiyon verimi (%)	47,10	55,10	67,81	78,24	89,49	90,87	93,70	93,76	94,45	94,70	94,81

Geliştirilen biyosorbanların sürekli akış sisteminde biyosorpsiyon verimleri kolonlara değişen miktarlarda (1,0 ile 8,0 g L⁻¹ arasında) biyosorbanlar paketlenerek oluşturulan farklı yatak yüksekliklerinde incelenmiş ve kaydedilen sonuçlar Çizelge 6.4'te verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, kolona yüklenen miktarlarının NS, MNS, İNS ve MİNS için 1,0 g L⁻¹'den sırasıyla 4,8 g L⁻¹, 7,2 g L⁻¹, 4,0 g L⁻¹ ve 4,0 g L⁻¹ değerlerine çıkartılması, bu biyosorbanların sürekli sistem biyosorpsiyon performansını önemli ölçüde arttırmaktadır (p<0,05). Bu noktalardan sonra artan biyosorban miktarı, biyosorpsiyon verimlerini önemli ölçüde değiştirmemiştir (p>0,05). Bu durum biyosorbanların boyarmadde bağlayan fonksiyonel gruplarının ortamda belli derişimde bulunan RV1 molekülleriyle doygunluğa ulaşması ile açıklanabilir.

Çizelge 6.5. Biyosorbanların biyosorpsiyon verimi üzerine akış hızı etkisi

Akış hızı (ml dk ⁻¹)		0,5	1,0	2,0	3,0	4,0
NS	Biyosorpsiyon verimi (%)	99,20	84,58	82,95	76,12	53,64
İNS	Biyosorpsiyon verimi (%)	99,03	94,63	93,80	89,73	74,35
MNS	Biyosorpsiyon verimi (%)	99,05	94,30	89,80	83,45	69,78
MİNS	Biyosorpsiyon verimi (%)	99,40	93,76	93,54	84,69	65,99

Yukarıdaki çizelgede RV1 boyarmaddesinin sulu çözeltilerden giderimi için seçilen biyosorban sistemlerinin, farklı akış hızlarında (0,5–4,0 ml dk⁻¹) biyosorpsiyon verimleri görülmektedir. Bu sonuçlar değerlendirildiğinde, incelenen tüm biyosorbanlar ile en düşük akış hızı olan 0,5 ml dk⁻¹'de yüksek biyosorpsiyon verimi elde edildiği, artan akış hızlarıyla birlikte biyosorpsiyon verimlerinin ciddi oranda azaldığı görülmektedir. Artan akış hızıyla birlikte, biyokütle ile boyarmaddenin temas süresi azaldığından, boyarmaddenin biyosorban yüzeyine tutunması zorlaşmıştır. Bu nedenle de biyosorpsiyon verimi azalmıştır. Bu yüzden RV1 boyarmaddesinin sürekli sistemdeki biyosorpsiyonu için en uygun akış hızı 0,5 ml dk⁻¹ olarak belirlenmiş ve bundan sonraki kolon çalışmaları bu akış hızında değerlendirilmiştir.

6.8. Atıksu Ortamında Biyosorpsiyon Uygulamaları

Biyosorban sistemlerinin gerçek ve sentetik atıksulardaki RV1 biyosorpsiyon verimleri Çizelge 6.6’da görüldüğü gibidir.

Çizelge 6.6. Biyosorban sistemleri ile RV1 içeren atıksularda biyosorpsiyon verimleri

		Gerçek atıksu-I	Gerçek atıksu-II	Sentetik Atıksu
NS	Biyosorpsiyon verimi (%)	98,66	97,21	97,40
İNS	Biyosorpsiyon verimi (%)	98,30	97,90	97,93
MNS	Biyosorpsiyon verimi (%)	96,29	97,78	97,43
MİNS	Biyosorpsiyon verimi (%)	94,95	97,28	92,85

Çizelgeden görüldüğü gibi incelenen biyosorbanların atıksu ortamında, biyosorpsiyon verimlerinde az miktarda da olsa düşüş gözlenmektedir. Biyosorpsiyon verimlerindeki bu düşüşlerin nedeni, atıksu ortamında bulunan pozitif ve negatif yüklü bileşenlerin biyosorbanların bağlanma bölgelerine bağlanarak, sorbat moleküllerinin bağlanabileceği bölgeleri azaltması olarak gösterilebilir. En çok MİNS biyosorbanı ile gerçekleştirilen biyosorpsiyon veriminde düşüş gözlenmesi, bu biyosorbanın bağlanma bölgelerinde bulunan fonksiyonel grupların boyarmadde moleküllerinden çok atıksuların içeriğindeki anyonik ve katyonik bileşenlere afinitesi olabileceğini düşündürmektedir.

Atıksular ile gerçekleştirilen çalışmamızda kullanılan biyosorbanların verimlerinde kayda değer bir düşüş olmadığı görülmektedir. Bu nedenle, bu biyosorbanların atıksulardaki RV1 boyarmaddesinin uzaklaştırılmasında etkili ve uygulanabilir olduğu düşünülmektedir.

6.9. KOİ Tayini

Çalışmamızda kullanılan gerçek atıksuyun KOİ değeri 340 mg L^{-1} olarak hesaplanmıştır. Biyosorbanlar ile RV1 giderimi sürekli sistemde gerçekleştirildikten sonra, KOİ giderim verimleri sırasıyla; NS için %10,40, İNS için %10,00, MNS için %40,80 ve MİNS için %30,80 olarak hesaplanmıştır. Çalışmamızda kullanılan biyosorbanlar karşılaştırıldığında KOİ giderim verimi olarak en iyi sonucun MNS biyosorbanı ile alındığı görülmektedir.

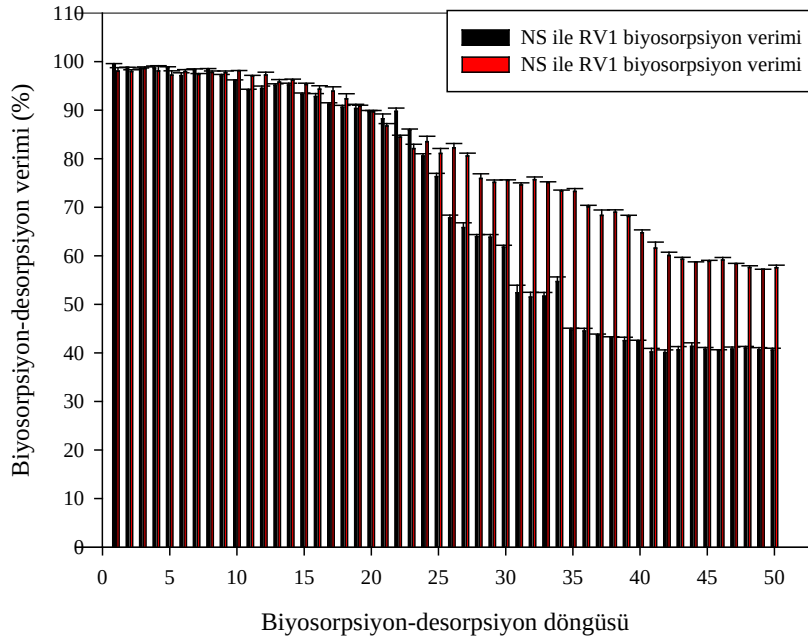
Literatürde biyosorpsiyon sonrası analizi yapılan KOİ değerlerine göz atılacak olursa, elde edilen giderim kabul edilebilir düzeydedir.

Reactofix Altın Sarısı 3 RFN kodlu boyarmadde içeren atıksuyun KOİ değerinin 1416 mg L^{-1} ölçüldüğü bir çalışmada, bu çözeltinin sorpsiyonunda materyal olarak buğday atığı kullanıldıktan sonra KOİ değeri 320 mg L^{-1} , aktif kömür kullanıldığında 220 mg L^{-1} olarak hesaplanmıştır. Buğday atığı ile gerçekleştirilen sürecin maksimum sorpsiyon kapasitesi $0,1158 \text{ mmol g}^{-1}$ olarak bildirilmiştir (Gupta et.al., 2007).

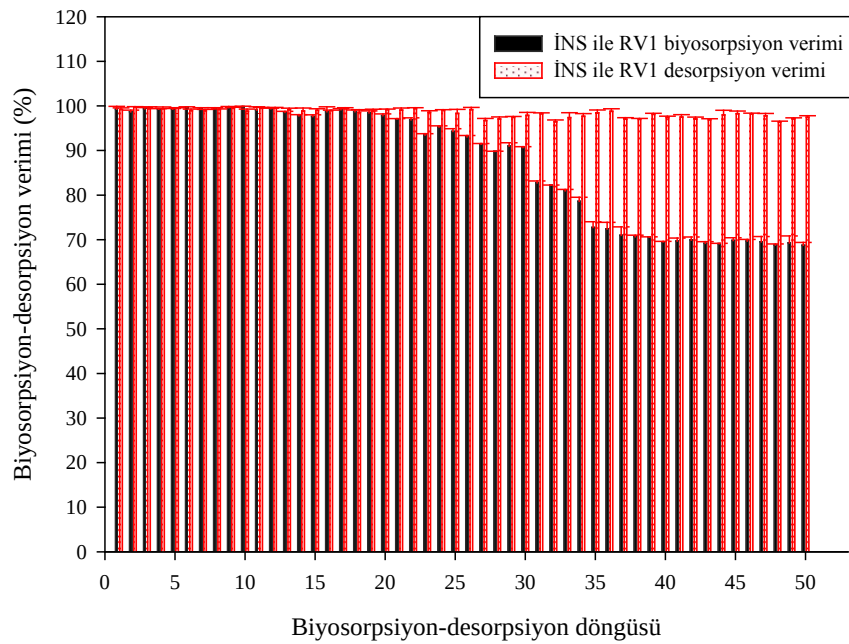
Başlangıç KOİ değeri $251,65 \text{ mg L}^{-1}$ olan renkli bir tekstil atık suyunun, $0,03 \text{ g L}^{-1}$ aktif karbon ile sorpsiyonunda, renk giderimi %91,84 verimle gerçekleşirken, KOİ değeri %75, 21 düşmüştür (Ahmad and Hameed, 2009).

6.10. Desorpsiyon ve Tekrar Kullanılabilirlik

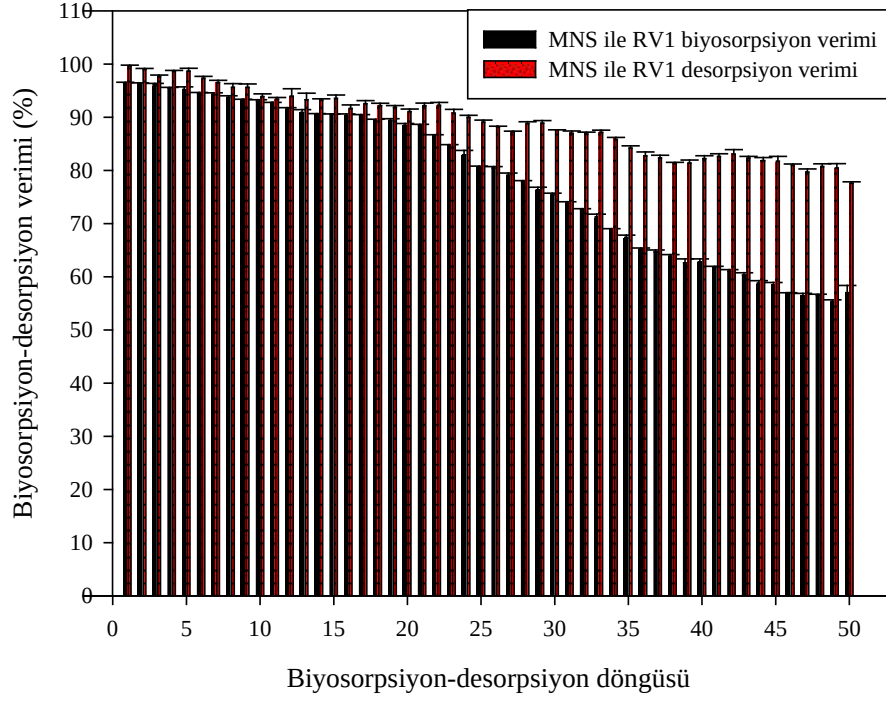
Biyosorbanların desorpsiyon verimlerinin yüksek olması ve biyosorpsiyon sonrası tekrar tekrar kullanılabilmesi maliyeti düşürdüğünden, arıtımda bu biyosorbanların tercih edilmesi için önemli bir etkidir. Bu döngülere ait veriler Şekil 6.13 ve Şekil 6.14, Şekil 6.15 ve Şekil 6.16'da sunulmuştur.



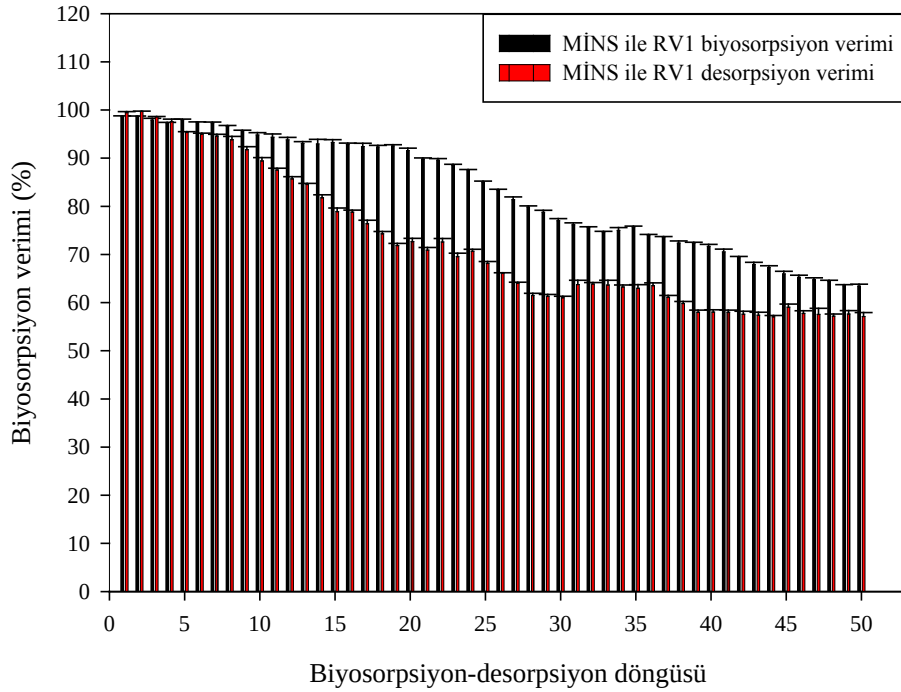
Şekil 6.13. NS ile RV1 boyarmaddesinin biyosorpsiyon–desorpsiyon döngüsü grafiği (pH: 2,0; akış hızı: 0,5 mL dk⁻¹; m_{NS}: 4,8 g L⁻¹; C_o: 100 mg L⁻¹)



Şekil 6.14. İNS ile RV1 boyarmaddesinin biyosorpsiyon–desorpsiyon döngüsü grafiği (pH: 2,0; akış hızı: 0,5 mL dk⁻¹; m_{İNS}: 4,0 g L⁻¹; C_o: 100 mg L⁻¹)



Şekil 6.15. MNS ile RV1 boyarmaddesinin biyosorpsiyon–desorpsiyon döngüsü grafiği
(pH: 2,0; akış hızı: 0,5 mL dk⁻¹; m_{MNS}: 7,2 g L⁻¹; C₀: 100 mg L⁻¹)



Şekil 6.16. MİNS ile RV1 boyarmaddesinin biyosorpsiyon–desorpsiyon döngüsü grafiği (pH: 2,0; akış hızı: 0,5 mL dk⁻¹; m_{MİNS}: 4,0 g L⁻¹; C₀: 100 mg L⁻¹)

Çalışmaya ait grafikler incelendiğinde, biyosorpsiyon–desorpsiyon döngüsünün 50 kez tekrarı sonucunda geliştirilen biyosorbanların biyosorpsiyon verimlerinin NS, İNS, MNS ve MİNS için sırasıyla %40,56, %68,73, %56,99 ve %63,41, desorpsiyon verimlerinin ise %57,55, %97,46, %77,54 ve %57,11 olduğu görülmüştür.

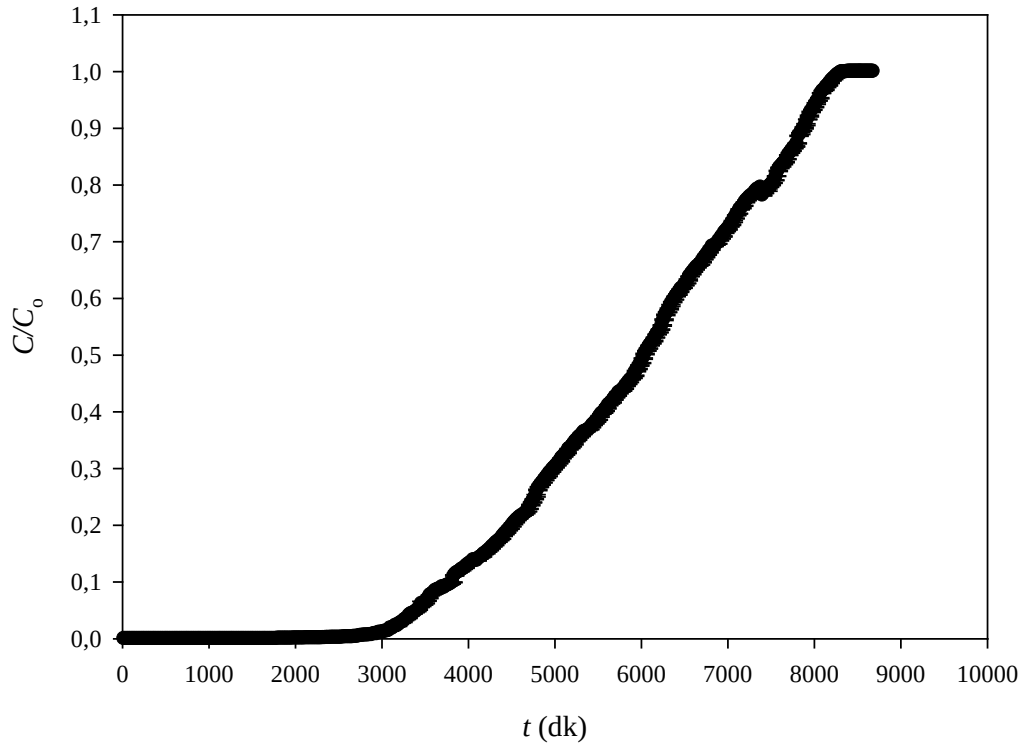
Bu çalışmada biyosorban sistemleri arasında en çok dikkat çeken İNS biyosorbanına ait biyosorpsiyon ve desorpsiyon veriminin 50. döngü sonunda bile oldukça yüksek oluşudur. Bu sonuç geliştirilen bu biyosorbanın sürekli sistemde tekrar tekrar kullanılabilirliğinin ne kadar iyi olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, İNS biyosorbanı dışında kullanılan diğer biyosorbanların da 50 tur sonunda hem biyosorpsiyon hem de desorpsiyon verimleri, literatürde bulunan çalışmalarla karşılaştırıldığında (Çizelge 6.7), bu biyosorbanların da oldukça önemli bir tekrar kullanım potansiyeline sahip olduğu söylenebilir.

Çizelge 6.7. Literatürde boyarmadde gideriminde kullanılan bazı adsorban ve biyosorbanlar

Materyal	Boyarmadde	Desorpsiyon verimi (%)	Desorpsiyon döngü sayısı	Referans
NS İNS MNS MİNS	Reaktif Viyole 1	<57,00 <96,00 <77,00 <57,00	50	Bu çalışma
<i>S. albus</i> (DTCB ile modifiye)	Asit Kırmızısı 45	<90,00	10	Kara et.al., 2012
<i>N. sitophila</i> (<i>Zea mays</i> 'a immobilize)	Reaktif Mavisi 49	<90,00	10	Akar and Celik et.al., 2011
Poliakrilik aside bağlı manyetik nanopartiküller	Metilen Mavisi	80,00	6	Mak and Chen, 2004
<i>Corynebacterium glutamicum</i> (polisülfona immobilize)	Metilen Mavisi	99,70	5	Vijayaraghavan et.al., 2008
<i>Rhizopus stolonifer</i> (NaOH ile ön işlem görmüş)	Bromofenol Mavisi	<90,00	5	Zeroual et.al., 2009
<i>Corynebacterium glutamicum</i> (HNO ₃ ile ön işlem görmüş)	Reaktif Siyahı 5	~80,00	5	Won et.al., 2006
<i>Trichoderma viride</i> (süngere immobilize)	Metilen Mavisi	79,00	5	Saeed et.al., 2009
<i>Corynebacterium glutamicum</i> (polisülfona immobilize)	Reaktif Siyahı 5	99,50	3	Vijayaraghavan and Yun, 2008b
Kitosan Kitosan (EDGE ile modifiye)	Asit Kırmızısı 37	80,70 83,60	3	Kamari et.al., 2009
Greyfurt kabuğu	Bazik Moru 3	81,00	3	Saeed et.al., 2010
Humin (silikaya immobilize)	Reaktif Turuncusu 16 Reaktif Kırmızısı 120	51,30 36,80	3	Jesus et.al., 2011
Aktif kül(yanmış kokainden) Yağı alınmış soya	Asit Sarısı 3	90,00 99,00	1	Gupta et.al., 2005
Kozalak	Asit Siyahı 26 Asit Yeşili 25 Asit Mavisi 7	93,00 97,00 94,50	1	Mahmoodi et.al., 2011
Mısır koçanı	Reaktif Kırmızısı 4	93,00	1	Robinson et.al., 2002

6.11. Kırılma Noktası Eğrisi

Geliştirilen biyosorbanların geniş ölçek uygulamalarındaki potansiyelini test etmek amacıyla kolonlara 1,0 g biyosorban yüklemesi yapılmış ve sürekli sistemden daha büyük hacimde RV1 çözeltisi geçirilmiştir. Çalışmalar sırasında NS, MNS ve İNS biyosorbanlarıyla paketlenmiş kolonlarda sırasıyla 150, 225 ve 450 mL boyarmadde çözeltisi geçişi sonrasında akış problemi yaşanmıştır. İMNS biyosorbanının paketlenildiği kolon sisteminde ise herhangi bir sorun yaşanmadan istenilen çalışma gerçekleştirilmiştir. Buradan elde edilen sonuç Şekil 6.17’de görüldüğü gibidir.

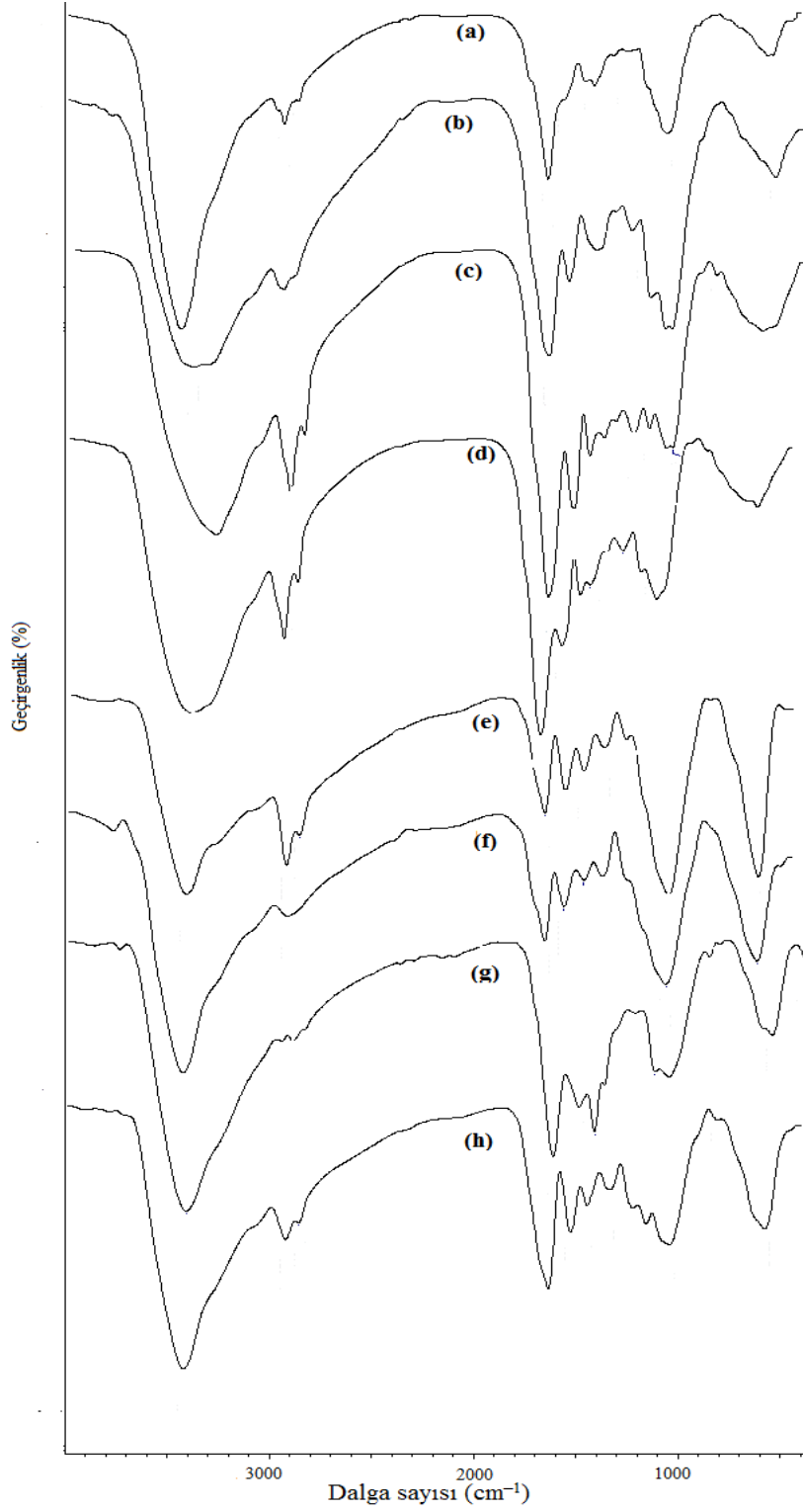


Şekil 6.17. MİNS ile RV1 boyarmaddesi biyosorpsiyonuna ait kırılma eğrisi grafiği
(C_0 :100 mg L⁻¹; pH:2,0; $m_{MİNS}$:1,0 g; akış hızı:0,5 ml dk⁻¹; t:20°C; kolon iç çapı: 10 mm)

Manyetik özellik kazandırılmış immobilize biyosorbana ait kırılma eğrisi incelendiğinde, sürekli akış sisteminde RV1 boyarmaddesi gideriminin ilk 3400 dk boyunca etkili bir biçimde sağlandığı dikkat çekmektedir. Bununla birlikte, 3420 dk civarında kırılma noktasının ortaya çıktığı ve biyosorban sisteminin yaklaşık 8060 dk sonra tamamen sorbat molekülleriyle doygunluğa (%95,00) ulaşmıştır. Elde edilen verilerden yola çıkarak, sürekli sistemde MİNS biyosorbanının biyosorpsiyon performansının yüksek olduğu ve daha büyük boyutlu kolon uygulamalarında etkili bir şekilde kullanılabileceği sonucuna ulaşılabilir.

6.12. FTIR Analizi

Araştırmamızda kullanılan sorbat materyalin serbest, immobilize, manyetik ve manyetik immobilize biyosorbanlar ile biyosorpsiyonu öncesi ve sonrası FTIR spektrumları alınarak, olası biyosorban–sorbit etkileşimleri açıklanmaya çalışılmıştır. Elde edilen FTIR spektrumları Şekil 6.18’de görülmektedir.



Şekil 6.18. (a) NS; (b) RV1 yüklenmiş NS; (c) İNS; (d) RV1 yüklenmiş İNS; (e) MNS; (f):RV1 yüklenmiş MNS; (g):MİNS; (h):RV1 yüklenmiş MİNS biyosorbanlarına ait FTIR spektrumu

Bu karakterizasyon çalışmasında NS biyokütlesine ait önemli kırmızı ötesi frekansları 3431 cm^{-1} , 2926 cm^{-1} , 2858 cm^{-1} , 1636 cm^{-1} , 1557 cm^{-1} , 1450 cm^{-1} , 1408 cm^{-1} , 1230 cm^{-1} ve 1053 cm^{-1} olarak kaydedilmiştir. Bu değerlerin sırasıyla, $-\text{OH}$, $-\text{NH}$ gerilme titreşimleri, $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2$ simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{N}$ (amid I) kaynaklı karbonil gerilme titreşimleri, $\text{C}-\text{N}$, $\text{C}-\text{H}$ (amid II) kaynaklı karbonil gerilme titreşimleri, $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2$ eğilme titreşimleri, $\text{C}-\text{N}$ gerilme titreşimleri, $\text{P}=\text{O}$, $\text{S}=\text{O}$ gerilme titreşimlerinden kaynaklanmış olabileceği bildirilmiştir (Kaynak, 2011). Bununla birlikte 3431 cm^{-1} , 2926 cm^{-1} , 1635 cm^{-1} , 1053 cm^{-1} 'de gözlenen piklerin RV1 biyosorpsiyonu sonrasında sırasıyla 3377 cm^{-1} , 2939 cm^{-1} , 1643 cm^{-1} ve 1043 cm^{-1} 'e kaydığı ve 3377 cm^{-1} 'deki pikin genişlediği görülmüştür. Ayrıca 1557 cm^{-1} 'deki pikin 1545 cm^{-1} 'e kayarak şiddetinin arttığı, 1408 cm^{-1} 'de bulunan pikin ise 1450 cm^{-1} 'deki pik ile birleşerek şiddetinin arttığı belirlenmiştir. Biyokütlenin boyarmadde yüklenmesi sonucunda 1236 cm^{-1} 'de verdiği pikin şiddetinin artmış olduğu ve 1148 cm^{-1} , 1074 cm^{-1} 'de yeni piklerin ortaya çıktığı görülmüş, kaydedilen bu değişikliklerin boyarmaddenin de yapısında bulunan $-\text{SO}_3$ gruplarının asimetrik gerilme titreşimleri ve $\text{C}-\text{N}$, $\text{C}-\text{O}$ gerilme titreşimleri nedeniyle ortaya çıkmış olabileceği düşünülmüştür.

NS hücrelerinin passive olarak atık çay yapraklarına immobilize edilmesi sonucunda biyosorbanın kızıl ötesi frekans değerlerinde farklılıklar gözlenmiştir. Serbest hücrede 3431 cm^{-1} 'de görülen pikin 3294 cm^{-1} 'e kayması ve şiddetinin azalması, 2926 cm^{-1} ve 1234 cm^{-1} 'de şiddet artışı, 1655 cm^{-1} , 1531 cm^{-1} , 1452 cm^{-1} 'de kayma ve şiddet artışı ile 1381 cm^{-1} ve 1043 cm^{-1} 'de kayma olduğu belirlenmiştir. Bu değişikliklere ek olarak immobilizasyon işlemi sonrası, 1157 cm^{-1} ve 1072 cm^{-1} 'deki yeni piklerin ortaya çıkması, çay yapraklarının yapısındaki $-\text{SO}_3$ ve $\text{C}-\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$ gruplarının gerilme titreşimlerine ait olabileceğini düşündürmektedir. Bu analiz sonuçları ile çay yaprakları kullanılarak yapılmış farklı çalışmalar değerlendirildiğinde ise benzer bulguların elde edildiği görülmüştür (Eroğlu et.al., 2006; Malkoc and Nuhoglu, 2006; Uddin et.al., 2009; Nasuha et.al., 2010; Shah et.al., 2012; Albadarin et.al., 2013). İNS biyokütlesinin RV1 biyosorpsiyonu sonrası kızıl ötesi frekans değerleri incelendiğinde, sorbat moleküllerinin biyosorpsiyonu öncesi 3294 cm^{-1} , 1531

cm^{-1} , 1157 cm^{-1} 'deki piklerin sırasıyla 3383 cm^{-1} , 1543 cm^{-1} ve 1149 cm^{-1} 'e kaydığı, 1543 cm^{-1} ile 1452 cm^{-1} 'deki piklerin ise şiddetlerinin azaldığı görülmüştür.

Yüzeyinin Fe_3O_4 ile kaplanmasıyla elde edilen MNS biyosorbanına ait kızıl ötesi frekans değerleri ile serbest hücreye ait değerler karşılaştırıldığında, NS ile yapılan analizde 3431 cm^{-1} , 1557 cm^{-1} , 1450 cm^{-1} ve 1408 cm^{-1} 'deki piklerin sırasıyla 3420 cm^{-1} , 1533 cm^{-1} , 1441 cm^{-1} ve 1339 cm^{-1} 'e kaydığı, ayrıca 3420 cm^{-1} 'deki pikin şiddetinin azaldığı, 2922 cm^{-1} , 1533 cm^{-1} , 1441 cm^{-1} ve 1339 cm^{-1} 'de piklerin şiddetlerinin artmış olduğu gözlenmiştir. Bunların dışında 573 cm^{-1} 'de yeni ve oldukça şiddetli bir pikin ortaya çıktığı dikkat çekmektedir. Bu pikin biyosorban yüzeyinde bulunan Fe–O bağlarının gerilme titreşimleri sonucu oluştuğu düşünülmüş ve benzer özellikte materyallerle yapılan çalışmalar ile karşılaştırılarak yapılan değerlendirmemiz doğrulanmıştır (Rao et.al., 2013; Zhang et.al., 2013b; Peng et.al., 2014; Sadeghi et.al., 2014; Venkateswarlu et.al., baskıda). MNS biyosorbanı ile boyarmadde biyosorpsiyonu sonrası kızıl ötesi frekans değerlerinde ise 3425 cm^{-1} ve 1342 cm^{-1} 'deki piklerin kaydığı ve şiddetlerinin arttığı, 2907 cm^{-1} 'de bulunan pikin kaydığı ve şiddetinin azaldığı, 1434 cm^{-1} ve 575 cm^{-1} 'deki piklerin şiddetlerinin azaldığı ve 1028 cm^{-1} 'deki pikin kaydığı belirlenmiştir.

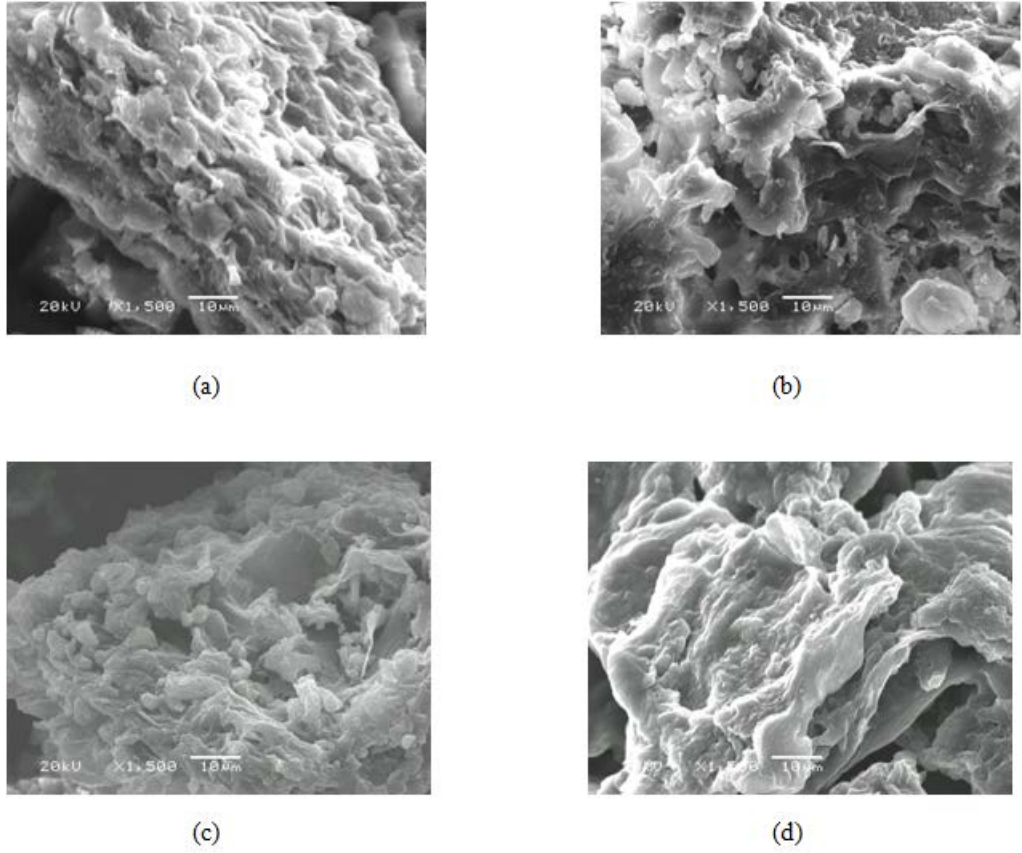
MİNS biyosorbanının 3421 cm^{-1} , 2903 cm^{-1} , 1638 cm^{-1} , 1512 cm^{-1} , 1437 cm^{-1} , 1238 cm^{-1} , 1143 cm^{-1} , 1074 cm^{-1} ve 575 cm^{-1} 'de pikler verdiği gözlenmiştir. 2903 cm^{-1} , 1512 cm^{-1} , 1074 cm^{-1} piklerinin RV1 biyosorpsiyonu sonrası sırasıyla, 2920 cm^{-1} , 1526 cm^{-1} ve 1042 cm^{-1} 'e kaydığı ve şiddetlerinin arttığı, 1437 cm^{-1} 'deki pikin 1445 cm^{-1} 'e kaydığı ve şiddetinin azaldığı, 1238 cm^{-1} ve 1143 cm^{-1} 'de bulunan piklerin ise sırasıyla 1221 cm^{-1} ve 1155 cm^{-1} 'e kaydığı belirlenmiştir. Tüm bu değişiklikler ile birlikte biyosorpsiyon sonrasında 1339 cm^{-1} 'de yeni bir pikin varlığı ise boyarmaddenin yapısındaki C–N, C–O, S=O gruplarının gerilme titreşimleri sonucunda ortaya çıktığını düşündürmüştür. Yüzeyi Fe_3O_4 ile kaplanan bu biyosorbanın Fe–O gerilme titreşimlerine ait pikleri süreç öncesi 575 cm^{-1} 'de, süreç sonrasında ise 577 cm^{-1} 'de kaydedilmiştir.

Biyosorbentlere ait tüm FTIR analizi göz önüne alındığında, biyosorpsiyon sonrasında bazı piklerin kayması, şiddetlerinin değişmesi veya tamamen kaybolması, biyosorbentlerin yüzeyinde bulunan fonksiyonel grupların, RV1 biyosorpsiyonunda etkili olduğunu düşündürmektedir. Biyokütle yüzeyinde bulunan selüloz, kitin, kitosan, protein, lignin, lipit ve nükleik asit gibi bileşenlerin sorbat molekülleri bağlama gibi özelliklere sahip olduğu bilinmekle birlikte, biyosorpsiyonda aktif olan fonksiyonel grupların kaynağı kesin olarak belirlenememektedir (Abdolali et.al., 2014; He and Chen, 2014; Bosso et.al., 2015).

Çalışmamızda serbest, immobilize, manyetik ve manyetik immobilize formlardaki biyosorbanlara ait FTIR spektrumları, biyosorpsiyon ve modifikasyon işlemleri öncesi ve sonrası olarak incelendiğinde ortaya çıkan pik kaymaları, şiddetlerinin ve frekanslarının değişmesi veya tamamen kaybolması, biyosorbanların yüzeyinde bulunan fonksiyonel grupların, RV1 biyosorpsiyonunda etkili olduğunu düşündürmektedir. Biyokütle yüzeyinde bulunan selüloz, kitin, kitosan, protein, lignin ve lipit gibi bileşenlerin sorbat molekülleri bağlama özelliklerine sahip olduğu bilinmekle birlikte, biyosorpsiyonda aktif olan fonksiyonel grupların kaynağı kesin olarak belirlenememektedir (Abdolali et.al., 2014; He and Chen, 2014; Bosso et.al., 2015).

6.13. SEM Analizi

Biyosorpsiyonda olası sorban–kirletici etkileşimlerini aydınlatabilmek için SEM analizi önemlidir. SEM görüntüleri biyosorban yüzeyi hakkında fikir vermektedir.



Şekil 6.19. (a):NS; (b):İNS; (c):MNS; (d):MİNS biyosorbanlarına ait SEM görüntüleri

NS'nin daha önce kaydedilen (Kaynak, 2011), bu çalışmamızda kaydedilen ve Şekil 6.19'da verilen yüzey görüntülerinden, biyosorban yüzeylerinin pürüzlü, kısmi gözenekli ve genel olarak düzensiz yapıda olduklarını söylemek mümkündür. Benzer yüzey görüntüleri literatürde *Penicillium citrinum* (Pang et.al., 2011), *Aspergillus fumigatus* (Bhainsa et.al., 2009), *Termitomyces clypeatus* (Das and Guha, 2007), *Spirogyra* sp. (Güler and Sarıoğlu, 2013), *Eichhornia crassipes* (Komy et.al., 2013), *Posidonia oceanica* (Alloucke et.al., 2011), kitosana immobilize edilmiş *Bacillus subtilis* (Liu et.al., 2013) ve daha birçok biyosorban ile yapılan çalışmalarda rapor edilmiştir.

BÖLÜM 7

SONUÇ

Bu çalışmada *N. sitophila* hücrelerinden serbest, immobilize, manyetik ve manyetik immobilize formlarda biyosorbanlar hazırlanmış ve bu biyomateriyallerin RV1 boyarmaddesine yönelik renk giderim koşulları araştırılmıştır.

NS, İNS, MNS ve MİNS biyosorbanlarının kesikli sistemdeki RV1 biyosorpsiyon verimleri sırasıyla %97,54, %97,04, %97,75 ve %97,90 olarak tespit edilmiştir. Yine bu biyosorbanların sürekli sistemdeki verimleri aynı sırayla %99,20, %99,03, %99,05 ve %99,40 olarak belirlenmiştir. Kaydedilen bu sonuçlar, kullanılan biyosorban sistemlerinin tümünün sulu ortamdan RV1 gideriminde etkili olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, bu biyosorbanların değişik tuz derişimlerine sahip sulu ortamda biyosorpsiyon potansiyellerinde önemli bir etkilene gözlenmemesi, geliştirilen biyosorban materyallerinin gerçek uygulamalarda etkili bir şekilde kullanılabilecekleri bir avantaj olarak değerlendirilebilir.

Fungal biyokütlenin atık çay yapraklarına immobilize edilmesi ile serbest biyokütleye göre daha az serbest hücre kullanılarak biyosorpsiyon işleminin maliyeti düşürülmüş, aynı zamanda atık materyalin de değerlendirilmesi sağlanmıştır. Buna ek olarak, immobilize biyosorbanın sürekli sistemde tekrar kullanılabilirliğinin daha fazla olduğu görülmüştür. Bununla birlikte, geliştirilen tüm biyosorbanların 50 biyosorpsiyon–desorpsiyon döngüsü sonrasındaki performansları literatürde bulunan çalışmalarla karşılaştırıldığında ise elde edilen verimlerin oldukça çarpıcı olduğunu söylemek mümkündür. Manyetik özellikteki fungal biyosorbanın işlem sonrası çözelti ortamından mıknatıs yardımıyla kolay ayrılma avantajı manyetik immobilize biyosorban için de geçerlidir. Ayrıca manyetik immobilize biyosorban, manyetik fungal biyosorbana göre daha az serbest hücreye sahip olduğundan daha ekonomik olarak elde edilebilmektedir.

Geliştirilen biyosorban sistemlerinin hem gerçek hem de sentetik atıksularda yüksek performansa sahip olması, bu materyallerin atıksu ortamında da etkin olabileceklerini göstermektedir. Sürekli sistemde kırılma noktası incelenen biyosorban sistemleri içerisinde MİNS biyomateryali, uzun sürede yüksek biyosorpsiyon verimini koruduğundan geliştirilen bu materyalin endüstriyel ölçekte kullanıma uygun olduğu düşünülmektedir.

Çalışmamızda elde edilen sonuçlar genel olarak değerlendirildiğinde, geliştirilen biyosorbanların sulu ortamdan RV1'den kaynaklı rengin gideriminde ucuz, etkili ve yüksek performanslı alternatifler olabileceği söylenebilir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Abdel-Aty, A.M., Ammar, N.S., Ghafar, H.H.A. and Ali, R.K., 2013, Biosorption of cadmium and lead from aqueous solution by fresh water alga *Anabaena sphaerica* biomass, *Journal of Advanced Research*, 4, 367–374.
- Abdolali, A., Guo, W.S., Ngo, H.H., Chen, S.S., Nguyen, N.C. and Tung, K.L., 2014, Typical lignocellulosic wastes and by-products for biosorption process in water and wastewater treatment: A critical review, *Bioresource Technology*, 160, 57–66.
- Abrams, L. and Corbin, D.R., 1991, Sorption properties of zeolite rho, *Journal of Catalysis*, 127, 9–21.
- Achak, M., Hafidi, A., Ouazzani, N., Sayadi, S. and Mandi, L., 2009, Low cost biosorbent “banana peel” for the removal of phenolic compounds from olive mill wastewater: Kinetic and equilibrium studies, *Journal of Hazardous Materials*, 166, 117–125.
- Acuner, E. and Dilek, F.B., 2004, Treatment of tectilon yellow 2G by *Chlorella vulgaris*, *Process Biochemistry*, 39, 623–631.
- Adamson, A.W., 1990, *Physical Chemistry of Surfaces*, Wiley, New York, 698p.
- Ahmad, A.A. and Hameed, B.H., 2009, Reduction of COD and color of dyeing effluent from a cotton textile mill by adsorption onto bamboo-based activated carbon, *Journal of Hazardous Materials*, 172, 1538–1543.
- Ahmady-Asbchin, S. and Mohammadi, M., 2011, Biosorption of copper ions by marine brown alga *Fucus vesiculosus*, *Journal of Biological & Environmental Sciences*, 5, 121–127.
- Ahmaruzzaman, Md., 2008, Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: A review, *Advances in Colloid and Interface Science*, 143, 48–67.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Ahuja, S.S., 2013, Green Chemistry and Other Novel Solutions to Water Pollution: Overview, 2013 American Chemical Society, ACS Symposium Series, Washington, DC.
- Akar, E., Altinişik, A. and Seki, Y., 2013b, Using of activated carbon produced from spent tea leaves for the removal of malachite green from aqueous solution, *Ecological Engineering*, 52, 19–27.
- Akar, T., Demir, T.A., Kiran, I., Ozcan, A., Ozcan, A.S. and Tunali, S., 2006, Biosorption potential of *Neurospora crassa* cells for decolorization of Acid Red 57 (AR57) dye, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 81, 1100–1106.
- Akar T. and Tunali, S., 2006, Biosorption characteristics of *Aspergillus flavus* biomass for removal of Pb (II) and Cu (II) ions from an aqueous solution, *Bioresource Technology*, 97, 1780–1787.
- Akar, T., Anilan, B., Gorgulu, A. and Tunali Akar, S., 2009, Assessment of cationic dye biosorption characteristics of untreated and non-conventional biomass: *Pyracantha coccinea* berries, *Journal of Hazardous Materials*, 168, 1302–1309.
- Akar., T., Tosun, I., Kaynak, Z., Ozkara, E., Yeni, O., Sahin, E.N. and Tunali Akar, S., 2009, An attractive agro-industrial by-product in environmental cleanup: Dye biosorption potential of untreated olive pomace, *Journal of Hazardous Materials*, 166, 1217–1225.
- Akar, T. and Divriklioglu, 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. and Çelik, S., 2011, Efficient biosorption of a reactive dye from contaminated media by *Neurospora sitophila* cells–*Zea mays* silk tissue biomass system, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 86, 1332–1341.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Akar, T., Arslan, S. and Tunalı Akar, S., 2013a, Utilization of *Thamnidium elegans* fungal culture in environmental cleanup: A reactive dye biosorption study, *Ecological Engineering*, 58, 363–370.
- Akhtar, M.N., Sastry, K.S. and Mohan, P.M., 1995, Biosorption of silver ions by processed *Aspergillus niger* biomass, *Biotechnology Letters*, 17, 551–556.
- Akhtar, N., Iqbal, J. and Iqbal, M., 2004, Removal and recovery of nickel (II) from aqueous solution by loofa sponge–immobilized biomass of *Chlorella sorokiniana*: characterization studies, *Journal of Hazardous Materials*, B108, 85–94.
- Akhtar, S., Khan, A.A. and Husain, Q., 2005, Partially purified bitter gourd (*Momardica charantia*) peroxidase catalyzed decolorization of textile and other industrially important dyes, *Bioresource Technology*, 96, 1804–1811.
- Aksu, Z., 1988, Atıksulardaki ağır metal iyonlarının yeşil alglerden *Chlorella vulgaris*'e biyosorpsiyonunun kesikli düzende karıştırılmalı ve akışkan yatak tepkime kaplarında incelenmesi, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 190s.
- Aksu, Z., 2001, Biosorption of reactive dyes by dried activated sludge: equilibrium and kinetic modelling, *Biochemical Engineering Journal*, 7, 79–84.
- Aksu, Z., 2002, Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of the batch biosorption of nickel (II) ions onto *Chlorella vulgaris*, *Process Biochemistry*, 38, 89–99.
- Aksu, Z. and Dönmez, G., 2003, A comparative study on the biosorption characteristics of some yeasts for Remazol Blue reactive dye, *Chemosphere*, 50, 1075–1083.
- Aksu, Z., 2005, Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review, *Process Biochemistry*, 40, 997–1026.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Aksu, Z., and Tezer, S., 2005, Biosorption of reactive dyes on the green alga *Chlorella vulgaris*, *Process Biochemistry*, 40, 1347–1361.
- Aksu, Z. and Balibek, E., 2007, Chromium (VI) biosorption by dried *Rhizopus arrhizus*: Effect of salt (NaCl) concentration on equilibrium and kinetic parameters, *Journal of Hazardous Materials*, 145, 210–220.
- Aksu, Z. and Balibek, E., 2010, Effect of salinity on metal–complex dye biosorption by *Rhizopus arrhizus*, *Journal of Environmental Management*, 91, 1546–1555.
- Al-Asheh, S., Banat, F. and Al-Rousan, D., 2003, Beneficial reuse of chicken feather in removal of metals from wastewater, *Journal of Cleaner Production*, 11, 321–326.
- Albadarin, A.B., Mangwandi, C., Walker, G.M., Allen, S.J., Ahmad, M.N.M. and Khraisheh, M., 2013, Influence of solution chemistry on Cr (VI) reduction and complexation onto date-pits/tea waste biomaterials, *Journal of Environmental Management*, 114, 190–201.
- Al-Degs, Y.S., El-Barghouthi, M.I., El-Sheikh, A.H. and Walker, G.M., 2008, Effect of solution pH, ionic strength and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon, *Dyes and Pigments*, 77, 16–23.
- Algieri, C., Comite, A. and Capannelli, G., 2013, 6–Zeolite membrane reactors, *Handbook of Membrane Reactors*, 1, 245–270.
- Al-Godah, Z., 2000, Adsorption of dyes using shale oil ash, *Water Research*, 34(17), 4295–4303.
- Ali, I., Asim, M. and Khan, T.A., 2012, Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater, *Journal of Environmental Management*, 113, 170–183.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Allen, S. and Koumanova, B., 2005, Decolourization of water/wastewater using adsorption, *Journal of University of Chemical Technology and Metallurgy*, 40, 3, 175–192.
- Allen, S.J., McKay, G. and Porter, J.F., 2004, Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems, *Journal of Colloid and Interface Science*, 280, 322–333.
- Allouche, F.N., Mameri, N. and Guibal, E., 2011, Pb (II) biosorption on *Posidonia oceanica* biomass, *Chemical Engineering Journal*, 168, 1174–1184.
- Alomá, I., Lara, M.A.M.L., Rodríguez, L., Blázquez, G. and Calero, M., 2012, Removal of nickel (II) ions from aqueous solutions by biosorption on sugarcane bagasse, *Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 43, 275–281.
- Amarasinghi, B.M.W.P.K. and Williams, R.A., 2007, Tea waste as a low cost adsorbent for the removal of Cu and Pb from wastewater, *Chemical Engineering Journal*, 132, 299–309.
- Amela, K., Hassen, M.A. and Kerroum, D., 2012, Isotherm and Kinetics Study of Biosorption of Cationic Dye onto Banane Peel, *Energy Procedia*, 19, 286–295.
- Amin, N.K., 2009, Removal of direct blue–106 dye from aqueous solution using new activated carbons developed from pomegranate peel: Adsorption equilibrium and kinetics, *Journal of Hazardous Materials*, 165, 52–62.
- Amini, M., Younesi, H. and Bahramifar, N., 2009, Statistical modeling and optimization of the cadmium biosorption process in an aqueous solution using *Aspergillus niger*, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 337, 67–73.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Anjaneya, O., Santoshkumar, M., Nayak Anand, S. and 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.
- Anwar, J., Shafique, U., Zaman, W., Salman, M., Dar, A. and Anwar, S., 2010, Removal of Pb (II) and Cd (II) from water by adsorption on peels of banana, *Bioresource Technology*, 101, 1752–1755.
- Arıca, M.Y., Arpa, Ç., Kaya, B., Bektaş, S., Denizli, A. and Genç, Ö., 2003, Comparative biosorption of mercuric ions from aquatic systems by immobilized live and heat-inactivated *Trametes versicolor* and *Pleurotus sajor-caju*, *Bioresource Technology*, 89, 145–154.
- Arıca, M.Y. and 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. and Bhatti, H.N., 2010, Mechanistic and kinetic evaluation of biosorption of reactive azo dyes by free, immobilized and chemically treated *Citrus sinensis* waste biomass, *Ecological Engineering*, 36, 1660–1665.
- Atkinson, B.W., Bux, F. and Kusan, H.C., 1998, Considerations for application of biosorption technology to remediate metal-contaminated industrial effluents, *Water SA*, 24, 129–135.
- Auta, M. and Hameed, B.H., 2011a, Preparation of waste tea activated carbon using potassium acetate as an activating agent for adsorption of Acid Blue 25 dye, *Chemical Engineering Journal*, 171, 502–509.
- Auta, M. and Hameed, B.H., 2011b, Optimized waste tea activated carbon for adsorption of Methylene Blue and Acid Blue 29 dyes using response surface methodology, *Chemical Engineering Journal*, 175, 233–243.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Auta, M. and Hameed, B.H., 2014, Adsorption of carbon dioxide by diethanolamine activated alumina beads in a fixed bed, Chemical Engineering Journal, 253, 350–355.
- Bai, R.S. and Abraham, T.E., 2002, Studies on enhancement of Cr (VI) biosorption by chemically modified biomass of *Rhizopus nigricans*, Water Research, 36, 1224–1236.
- Bakır, M., 2006, Kalsiyum alginatta immobilize edilen termofil *Phormidium sp.* İle boya giderimi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Biyoloji Anabilim Dalı, 56s.
- Banat, I.M., Nigam, P., Singh, D. and Marchant, R., 1996, Microbial decolorization of textile –dye –containig effluents: a review, Bioresource Technology, 58, 217–227.
- Banerjee, U.C., Chisti, Y. and Moo–Yong, M., 2013, Effects of substrate particle size alkaline pretreatment on protein enrichment by *Neurospora sitophila*, Resources, Conservation and Recycling, 13, 139–146.
- Barkley, N.P., 1991, Extraction of mercury from groundwater using immobilized algae, Journal of the Air and Waste Management Association, 41, 1387–1393.
- Basci, N., Kocadagistan, E. and Kocadagistan, B., 2004, Biosorption of lead (II) from aqueous solutions by wheat shell, Desalination, 164, 135–140.
- Başer,İ. ve İnancı, Y., 1990, Boyarmadde Kimyası, Marmara Üniversitesi Yayın No:482, Teknik Eğitim Fakültesi Yayın No:13, İstanbul, 216s.
- Baup, S., Jaffre, C., Wolbert, D. and Laplanche, A., 2000, Adsorption of pesticides onto granular activated carbon: Determination of surface diffusivities using simple batch experiments, Adsorption, 6(3), 219–228.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Bayramoğlu, G., Bektaş, S. and Arica, M.Y., 2003, Biosorption of heavy metal ions on immobilized white-rot fungus *Trametes versicolor*, Journal of Hazardous Materials, 101, 285–300.
- Bayramoğlu, G., Çelik, G. and Arica, M.Y., 2006a, Biosorption of reactive blue 4 dye by native and treated fungus *Phanerocheate chrysosporium*: Batch and continuous flow system studies, Journal of Hazardous Materials, 137, 1689–1697.
- Bayramoğlu, G., Tüzün, I., Çelik, G., Yılmaz, M. and Arica, M.Y., 2006b, Biosorption of mercury (II), cadmium (II) and lead (II) ions from aqueous system by microalgae *Chlamydomonas reinhardtii* immobilized in alginate beads, International Journal of Mineral Processing, 81, 35–43.
- Bayramoğlu, G. and Arica, M.Y., 2009, Construction a hybrid biosorbent using *Scenedesmus quadricauda* and Ca-alginate for biosorption of Cu (II), Zn (II) and Ni (II): kinetics and equilibrium studies, Bioresource Technology, 100, 186–193.
- Bekçi, Z., Özveri, C., Seki, Y. and Yurdakoç, K., 2008, Sorption of malachite green on chitosan bead, Journal of Hazardous Materials, 154, 254–261.
- Bello, O.S., Siang, T.T. and Ahmad, M.A., 2012, Adsorption of Remazol Brilliant Violet-5R reactive dye from aqueous solution by cocoa pod husk-based activated carbon: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies, Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering, 7, 378–388.
- Beschmann, K., Kokotailo, G.T. and Riekert, L., 1987, Kinetics of sorption of aromatics in zeolite ZSM-5, Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 22, 223–229.
- Bhainsa, K.C. and D'Souza, S.F., 2009, Thorium biosorption by *Aspergillus fumigatus*, a filamentous fungal biomass, Journal of Hazardous Materials, 165, 670–676.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Bhattacharyya, K.G. and Gupta, S.S., 2008, Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review, *Advances in Colloid and Interface Science*, 140, 114–131.
- Binupriya, A.R., Sathishkumar, M., Ku, C.S. and Yun, S., 2010, Sequestration of Reactive Blue 4 by free and immobilized *Bacillus subtilis* cells and its extracellular polysaccharides, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 76, 179–185.
- Bochenek, R., Sitarz, R. and Antos, D., 2011, Design of continuous ion exchange process for the wastewater treatment, *Chemical Engineering Science*, 66, 6209–6219.
- Bosso, L., Lacatena, F., Cristinzio, G., Cea, M., Diez, M.C. and Rubilar, O., 2015, Biosorption of pentachlorophenol by *Anthracyllum discolor* in the form of live fungal pellets, *New Biotechnology*, 32.
- Bouberka, Z., Kacha, S., Kameche, M., Elmaleh, S. and Derriche, Z., 2005, Sorption study of an acid dye from an aqueous solutions using modified clays, *Journal of Hazardous Materials*, 119, 117–124.
- Boudjema, N., Drouiche N., Abdi, N., Grib, H., Lounici, H., Pauss, A. and Mameri, N., 2014, Treatment of Oued El Harrach river water by electrocoagulation noting the effect of the electric field on microorganisms, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45, 1564–1570.
- Brierley, C.L., 1990, Bioremediation of metal–contaminated surface and groundwaters, *Geomicrobiology Journal*, 8, 201–223.
- Bulut, Y., Gözübenli, N. and Aydın, H., 2007, Equilibrium and kinetics studies for adsorption of direct blue 71 from aqueous solution by wheat shells, *Journal of Hazardous Materials*, 144, 300–306.
- Bulut, Y. and Tez, Z., 2007, Adsorption studies on ground shells of hazelnut and almond, *Journal of Hazardous Materials*, 149, 35–41.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Bustard, M., McMullan, G. and McHale, A.P., 1998, Biosorption of textile dyes by biomass derived from *Kluyveromyces marxianus* IMB3, *Bioprocess Engineering*, 19, 427–430.
- Calow, P., 1997, *Controlling Environmental Risks From Chemicals*, Wiley, 136p.
- Cao, C., Xiao, L., Chen, C., Shi, X., Cao, Q. and Gao, L., 2014, In situ preparation of magnetic Fe₃O₄/chitosan nanoparticles via a novel reduction–precipitation method and their application in adsorption of reactive azo dye, *Powder Technology*, 260, 90–97.
- Cao, J.S., Lin, J.X., Fang, F., Zhang, M.T., Hu, Z.R., 2014, A new adsorbent by modifying walnut shell for the removal of anionic dye: Kinetic and thermodynamic studies, *Bioresource Technology*, 163, 199–205.
- Casqueira, R.G., Torem, M.L. and Kohler, H.M., 2006, The removal of zinc from liquid streams by electroflotation, *Minerals Engineering*, 19, 1388–1392.
- Châtellier, X. and Fortin, D., 2004, Adsorption of ferrous ions onto *Bacillus subtilis* cells, *Chemical Geology*, 212, 209–228.
- Chang, J.S., Chou, C. and Chen, S.Y., 2001, Decolorization of azo dyes with immobilized *Pseudomonas luteola*, *Process Biochemistry*, 36, 757–763.
- Cheknane, B., Zermane, F., Baudu, M., Bouras, O. and Basly, J.P., 2012, Sorption of basic dyes onto granulated pillared clays: Thermodynamic and kinetic studies, *Journal of Colloid and Interface Science*, 381, 158–163.
- Chemkhi, S., Zagrouba, F. and Bellagi, A., 2004, Thermodynamics of water sorption in clay, *Desalination*, 166, 393–399.
- Chen, B.Y., 2002, Understanding decolorization characteristics of reactive azo dyes by *Pseudomonas luteola*: toxicity and kinetics, *Process Biochemistry*, 38, 437–446.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Chen, C., Wen, D. and Wang, J., 2014, Cellular surface characteristics of *Saccharomyces cerevisiae* before and after Ag (I) biosorption, *Bioresource Technology*, 156, 380–383.
- Chen, D., Tang, Q., Xue, W., Xiang, J., Zhang, L. and Wang, X., 2010, The preparation and characterization of folate-conjugated human serum albumin magnetic cisplatin nanoparticles, *Journal of Biomedical Research*, 24(1), 26–32.
- Chen, G., 2004, Electrochemical technologies in wastewater treatment, *Separation and Purification Technology*, 38, 11–41.
- Chen, J.P. and Lin, Y.S., 2007, Sol-gel-immobilized recombinant *E.coli* for biosorption of Cd^{2+} , *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers*, 38, 235–243.
- Chen, X.C., Wang, Y.P., Lin, Q., Shi, J.Y., Wu, W.X. and Chen, Y.X., 2005, Biosorption of copper (II) and zinc (II) from aqueous solution by *Pseudomonas putida* CZ1, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 46, 101–107.
- Chergui, A., Bakhti, M.Z., Chahboub, A., Haddoum, S., Selatnia, A. and Junter, G.A., 2007, Simultaneous biosorption of Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cr^{6+} from aqueous solution by *Streptomyces rimosus* biomass, *Desalination*, 206, 179–184.
- Cheung, C.W., Porter, J.F. and McKay, G., 2000, Sorption kinetics for the removal of copper and zinc from effluents using bone char, *Separation and Purification Technology*, 19, 55–64.
- Chiou, M.S., Ho, P.Y. and Li, H.Y., 2004, Adsorption of anionic dyes in acid solutions using chemically cross-linked chitosan beads, *Dyes and Pigments*, 60, 69–84.
- Chojnacka, K., 2005, Equilibrium and kinetic modelling of chromium (III) sorption by animal bone, *Chemosphere*, 59, 315–320.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Chojnacka, K., 2010, Biosorption and bioaccumulation—the prospects for practical applications, *Environment International*, 36, 299–307.
- Chon, K., Cho, J. and Shon, H.K., 2013, A pilot-scale hybrid municipal wastewater reclamation system using combined coagulation and disk filtration, ultrafiltration and reverse osmosis: Removal of nutrients and micropollutants and characterization of membrane foulants, *Biosource Technology*, 141, 109–116.
- Choy, K.K.H., Porter, J.F. and McKay, G., 2000, Langmuir isotherm models applied to the multicomponent sorption of acid dyes from effluent onto activated carbon, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 45(4), 575–584.
- Chu, H.C. and Chen, K.M., 2002, Reuse of activated sludge biomass: II. The rate processes for the adsorption of basic dyes on biomass, *Process Biochemistry*, 37, 1129–1134.
- Chu, K.C., 2004, Improved fixed bed models for metal biosorption, *Chemical Engineering Journal*, 97, 233–239.
- Cimino, G., Passerini, A. and Toscano, G., 2000, Removal of toxic cations and Cr (VI) from aqueous solution by hazelnut shell, *Water Research*, 34, 2955–2962.
- Couto, S.R., 2009, Dye removal by immobilized fungi, *Biotechnology Advances*, 27, 227–235.
- Crini, G., 2006, Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review, *Bioresource Technology*, 97, 1061–1085.
- Çelekli, A., İlgün, G. and Bozkurt, H., 2012, Sorption equilibrium, kinetic and thermodynamic and desorption studies of Reactive Red 120 on *Chara contraria*, *Chemical Engineering Journal*, 191, 228–235.
- Çınar, Ö., 2008, Çevre kirliliği ve kontrolü, Nobel Yayın Dağıtım A.Ş., 201s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Dabrowski, A., 2001, Adsorption—from theory to practice, *Advances in Colloid and Interface Science*, 93, 135–224.
- Das, N., 2010, Recovery of precious metals through biosorption—A review, *Hydrometallurgy*, 103, 180–189.
- Das, N. and Das, D., 2013, Recovery of rare earth metals through biosorption: An overview, *Journal of Rare Earth*, 31, 933–943.
- Das, S.K. and Guha, A.K., 2007, Biosorption of chromium by *Termitomyces clypeatus*, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 60, 46–54.
- Daughney, C.J., Fowle, D.A. and Fortin, D., 2001, The effect of growth phase on proton and metal adsorption by *Bacillus subtilis*, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65, 1025–1035.
- Delée, W., O'Neill, C., Hawkes, F.R., Pinheiro, H.M., 1998, Anaerobic Treatment of Textile Effluents: a Review, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 73, 323–335.
- Deepa, K.K., Sathishkumar, M., Binupriya, A.R., Murugesan, G.S., Swaminathan, K. and Yun, S.E., 2006, Sorption of Cr (VI) from dilute solutions and wastewater by live and pretreated biomass *Aspergillus flavus*, *Chemosphere*, 62, 833–840.
- Deepa, K., Chandran, P. and Khan, S.S., 2013, Bioremoval of Direct Red from aqueous solution by *Pseudomonas putida* and its adsorption isotherms and kinetics, *Ecological Engineering*, 58, 207–213.
- Demirbaş, A., 2008b, Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review, *Journal of Hazardous Materials*, 157, 220–229.
- Demirbaş, Ö., Karadağ, A., Alkan, M. and Doğan, M., 2008a, Removal of copper ions from aqueous solutions by hazelnut shell, *Journal of Hazardous Materials*, 153, 677–684.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Demirtas–Urgun, M., Benda, P.L., Gillenwater, P.S., Negri, M.C., Xiong H. and Snyder, S.W., 2012, Achieving very low mercury levels in refinery wastewater by membrane filtration, *Journal of Hazardous Materials*, 215–216, 98–107.
- Deze, E.G., Papageorgiou S.K., Favvas, E.P. and Katsaros, F.K., 2012, Porous alginate aerogel beads for effective and rapid heavy metal sorption from aqueous solutions: Effect of porosity in Cu^{2+} and Cd^{2+} ion sorption, *Chemical Engineering Journal*, 209, 537–546.
- Ding, D., Zhao, Y., Yang, S., Shi, W., Zhang, Z., Lei, Z. And Yang, Y., 2013, Adsorption of cesium from aqueous solution using agricultural residue–Walnut shell: Equilibrium, kinetic and thermodynamic modeling studies, *Water Research*, 47, 2563–2571.
- Dönmez, G. and Aksu, Z., 2004, Removal of chromium (VI) from saline wastewaters by *Dunaliella* species, *Process Biochemistry*, 39, 599–613.
- Du, L.N., Wang, B., Li, G., Wang, S., Crowley, D.E and Zhao, Y.H., 2012, Biosorption of metal complex dye Acid Black 172 by live and heat treated biomass of *Pseudomonas sp.* strain DY1: Kinetics and sorption mechanisms, *Journal of Hazardous Materials*, 205–206, 47–54.
- Dulman, V. and Cucu–Man, S.M., 2009, Sorption of some textile dyes by beech wood sawdust, *Journal of Hazardous Materials*, 162, 1457–1464.
- Duran, C., Ozdes, D., Gundogdu, A., Imamoglu, M. and Senturk, H.B., 2011, Tea–industry waste activated carbon, as a novel adsorbent, for separation, preconcentration and speciation of chromium, *Analytica Chimica Acta*, 688, 75–83.
- Duran, M. and Demirer, G.N., 1997, Su arıtımında temel işlemler, TMMOB Çevre Mühendisleri Odası, 203s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Elmoubarki, R., Mahjoubi, F.Z., Tounsadi, H., Moustadraf, J., Abdennouri, M., Zouhri, A., El Albani, A. and Barka, N., 2015, Adsorption of textile dyes on raw and decanted Moroccan clays: Kinetics, equilibrium and thermodynamics, *Water Resources and Industry*, 9, 16–29.
- Engl, A. and Kunz, B., 1995, Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: Effects of nutrient conditions, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 63, 257–261.
- Erdik, E., 2007, *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*, Gazi Kitabevi, 530s.
- Ergene, A., Ada, K., Tan, S. and Katırcıoğlu, H., 2009, Removal of Remazol Brilliant Blue R dye from aqueous solutions by adsorption onto immobilized *Scenedesmus quadricauda*: Equilibrium and kinetic modeling studies, *Desalination*, 249, 1308–1314.
- Eroğlu, H., Yapıcı, S., Nuhoglu, Ç. and Varoğlu, E., 2006, An environmentally friendly process; Adsorption of radionuclide Tl-201 on fibrous waste tea, *Journal of Hazardous Materials*, 163, 607–614.
- Eroğlu, H., Yapıcı, S., Nuhoglu, Ç. and Varoğlu, E., 2009, An environmentally friendly process; Adsorption of radionuclide Tl-201 on fibrous waste tea, *Journal of Hazardous Materials*, 163, 607–617.
- Eroğlu, H., Varoğlu, E., Yapıcı, S. and Sahin, A., 2010, An environmentally friendly batch bioadsorption study of the radionuclides ⁶⁷Ga from aqueous solutions by fibrous tea waste, *Chemical Engineering Journal*, 165, 563–572.
- Ersahin, M.E., Ozgun, H., Dereli, R.K., Ozturk, I., Roest, K., Lier, J.B., 2012, A review on dynamic membrane filtration: Materials, applications and future perspectives, *Bioresouce Technology*, 122, 196–206.
- Ertaş, M., Acemioğlu, B. and Alma, M.H. and Usta, M., 2010, Removal of methylene blue from aqueous solutions using cotton stalk, cotton waste and cotton dust, *Journal of Hazardous Materials*, 183, 421–427.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Ertugay, N., Bayhan, Y.K., 2008, Biosorption of Cr (VI) from aqueous solutions by biomass of *Agaricus bisporus*, Journal of Hazardous Materials, 154, 432–439.
- Ertugay, N., Bayhan, Y.K., 2010, The removal of copper (II) ion by using mushroom biomass (*Agaricus bisporus*), Desalination, 255, 137–142.
- Fan, F.L., Qin, Z., Bai, J., Rong, W.D., Fan, F.Y., Tian, W., Wu, X.L., Wang, Y. and Zhao, L., 2012, Rapid removal of uranium from aqueous solutions using magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ composite particles, Journal of Environmental Radioactivity, 106, 40–46.
- Farooq, U., Kozinski, J.A., Khan, M.A. and Athar, M., 2010, Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents—A review of the recent literature, Bioresource Technology, 101, 5043–5053.
- Feng, C., Sugiura, N., Shimada, S. and Maekawa, T., 2003, Development of a high performance electrochemical wastewater treatment system, Journal of Hazardous Materials, B103, 65–78.
- Fergusson, J.E., Holzbecher, J. And Ryan, D.E., 1983, The sorption of copper (II), manganese (II), zinc (II) and arsenic (III) onto human hair and their desorption, Science of The Total Environment, 26, 121–135.
- Feritas, O., Delerue–Matos, C. and Boaventura, R., 2009, Optimization of Cu (II) biosorption onto *Ascophyllum nodosum* by factorial design methodology, Journal of Hazardous Materials, 167, 449–454.
- Ferraz, A., Tavares, T. and Teixeira, J.A., 2004, Cr (III) removal and recovery from *Saccharomyces cerevisiae*, Chemical Engineering Journal, 105, 11–20.
- Flores–Cano, J.V., Leyva–Ramos, R., Mendoza–Barron, J., Guerrero–Coronado, R.M., Aragin–Piña, A. and Labrada–Delgado, G.J., 2013, Sorption mechanism of Cd (II) from water solution onto chicken eggshell, Applied Surface Science, 276, 682–690.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Fomina, M. and Gadd, G.M., 2014, Biosorption: current perspectives on concept, definition and application, *Bioresource Technology*, 160, 3–14.
- Forgacs, E., Cserhati, T. and Oros, G., 2004, Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review, *Environment International*, 30, 953–971.
- Fu, Y. and Viraraghavan, T., 2001, Fungal decolourization of wastewaters: a review, *Bioresource Technology*, 79, 251–262.
- Fu, Y. and Viraraghavan, T., 2002a, Dye biosorption sites in *Aspergillus niger*, *Bioresource Technology*, 82, 139–145.
- Fu, Y. and Viraraghavan, T., 2002b, Removal of Congo Red from an aqueous solution by fungus *Aspergillus niger*, *Advances in Environmental Research*, 7, 239–247.
- Gadd, G.M., 2009, Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 84, 13–28.
- Gamage, N.P., Rimer, J.D. and Chellam, S., 2012, Improvements in permeate flux by aluminum electroflotation pretreatment during microfiltration of surface water, *Journal of Membrane Science*, 411-412, 45–53.
- Gao, J.F., Zhang, Q., Su, K. and Wang, J.H., 2010, “Competitive biosorption of yellow 2G and reactive brilliant red K–2G onto inactive aerobic granules: simultaneous determination of two dyes by first-order derivative spectrophotometry and isotherm studies”, *Bioresource Technology*, 101, 5793–5801.
- Gavrilescu, M. and Chisti, Y., 2005, Biotechnology—a sustainable alternative for chemical industry, *Biotechnology Advances*, 23, 471–499.
- Gebara, F., 1999, Activated sludge biofilm wastewater treatment system, *Water Research*, 33, 230–238.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Ghodbane, I., Nouri, L., Hamdaoui, O. and Chiha, M., 2008, Kinetic and equilibrium study for the sorption of cadmium (II) ions from aqueous phase by eucalyptus bark, *Journal of Hazardous Materials*, 152, 148–158.
- Giakisikli, G. and Anthemidis, A.N., 2013, Magnetic materials as sorbents for metal/metalloid preconcentration and/or separation. A review, *Analytica Chimica Acta*, 789, 1–16.
- Giri, A.K., Patel, R.K. and Mahapatra, S.S., 2011, Artificial neural network (ANN) approach for modelling of arsenic (III) biosorption from aqueous solution by living cells of *Bacillus cereus* biomass, *Chemical Engineering Journal*, 178, 15–25.
- Golob, V. and Ostrsek, A., 2005, Removal of vat and disperse dyes from residual pad liquors, *Dyes and Pigments*, 64, 57–61.
- Gonçalves, M.R., Marques, I.P. and Correia, J.P., Electrochemical mineralization of anaerobically digested olive mill wastewater, *Water Research*, 46, 4217–4225.
- Gong, R., Ding, Y., Li, M., Yang, C., Liu, H. and Sun, Y., 2005, Utilization of powdered peanut hull as biosorbent for removal of anionic dyes from aqueous solution, *Dyes and Pigments*, 64, 187–192.
- Gong, R., Jin, Y., Chen, J., Hu, Y. and Sun, J., 2007, Removal of basic dyes from aqueous solution by sorption on phosphoric acid modified rice straw, *Dyes and Pigments*, 73, 332–337.
- Gordon, S. and Hsieh, Y.L., 2007, *Cotton: Science and Technology*, First edition, Woodhead Publishing Ltd., Cambridge, England, 548p.
- Goyal, P. and Srivastava, S., 2009, Characterization of novel *Zea mays* based biomaterial designed for toxic metals biosorption, *Journal of Hazardous Materials*, 172, 1206–1211.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Gundogdu, A., Duran, C., Senturk, H.B., Soylak, M., Imamoglu, M., Oral, Y., 2013, Physicochemical characteristics of a novel activated carbon produced industry waste, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 104, 249–259.
- Gupta, V.K., Jain, R. and Varshney, S., 2007, Removal of Reactofix golden yellow 3 RFN from aqueous solution using wheat husk—an agricultural waste, *Journal of Hazardous Materials*, 142, 443–448.
- Gupta, S., Kumar, D. and Gaur, J.P., 2009, Kinetic and isotherm modeling of lead (II) sorption onto some waste plant materials, *Chemical Engineering Journal*, 148, 226–233.
- Gupta, V.K., Mittal, A. and Gajbe, V., 2005, Adsorption and desorption studies of a water soluble dye, Quinoline Yellow, using waste materials, *Journal of Colloid and Interface Science*, 284, 89–98.
- Gupta, V.K. and Rastogia, A., 2008, Biosorption of lead from aqueous solutions by green algae *Spirogyra* species: Kinetics and equilibrium studies, *Journal of Hazardous Materials*, 152, 407–414.
- Gupta, V.K. and Suhas, 2009, Application of low-cost adsorbents for dye removal—A review, *Journal of Environmental Management*, 90, 2313–2342.
- Güler, U.A. and Sarioğlu, M., 2013, Single and binary biosorption of Cu (II), Ni (II) and methylene blue by raw and pretreated *Spirogyra* sp.: Equilibrium and kinetic modeling, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1, 369–377.
- Gürü, M. and İçen, H., 2004, Obtaining of caffeine from Turkish tea fiber and stalk wastes, *Bioresource Technology*, 94, 17–19.
- Hall, K.R., Eagleton, L.C., Acrivos, A. and Vermeulen, T., 1966, Pore and solid diffusion kinetics in fixed bed adsorption under constant pattern conditions, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 5, 212–223.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Han, R., Zou, W., Yu, W., Cheng, S., Wang, Y. and Shi, J., 2007, Biosorption of methylene blue from aqueous solution by fallen phoenix tree's leaves, *Journal of Hazardous Materials*, 141, 156–162.
- He, J. and Chen, J.P., 2014, A comprehensive review on biosorption of heavy metals by algal biomass: Materials, performances, chemistry and modeling simulation tools, *Bioresource Technology*, 160, 67–78.
- Hegazi, H.A., 2013, Removal of heavy metals from wastewater using agricultural and industrial wastes as adsorbents, *Housing and Building National Research Center*, 9, 276–282.
- Heibati, B., Couto, S.R., Amrane, A., Rafatullah, M., Hawari, A. and Ghouti, M.A., 2014, Uptake of Reactive Black 5 by pumice and walnut activated carbon: Chemistry and adsorption mechanisms, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20, 2939–2947.
- Hendricks, D.W., 2006, *Water Treatment Unit Processes: Physical and Chemical* CRC Press, 1266p.
- Hernandez–Montoya, V., Perez–Cruz, M.A., Mendoza–Castillo, D.I., Moreno–Virgen, M.R. and Bonilla–Petriciolet, A., 2013, Competitive adsorption of dyes and heavy metals on zeolitic structures, *Journal of Environmental Management*, 116, 213–221.
- Ho, Y.S., Chiu, W.T. and Wang, C.C., 2005, Regression analysis for the sorption isotherms of basic dyes on sugarcane dust, *Bioresource Technology*, 96, 1285–1291.
- Ho, Y.S. and McKay, G., 1998, Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood, *Process Safety and Environmental Protection*, 76, 183–191.
- Ho, Y.S., Ng, J.C.Y. and McKay, G., 2000, Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review, *Separation&Purification Reviews*, 29(2), 189–232.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Hu, H.S. and Hu, S.C., 2013, Kinetics of ionic dyes adsorption with magnetic–modified sewage sludge, *Environmental Progress&Sustainable Energy*, 33, 905–912.
- Hu, T.L., 1996, Removal of reactive dyes from aqueous solution by different bacterial genra, *Water Science and Technology*, 34, 89–101.
- Hu, Z.G., Zhang, J., Chan, W.L. and Szeto, Y.S., 2006, The sorption of acid dye onto chitosan nanoparticles, *Polymer*, 47, 5838–5842.
- Huang, F., Dang, Z., Guo, C.L., Lu, G.N., Gu, R.R., Liu, H.J. and Zhang, H., 2013, Biosorption of Cd (II) by live and dead cells of *Bacillus cereus* RC–1 isolated from cadmium–contaminated soil, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 107, 11–18.
- Hunger, K., 2003, *Industrial Dyes*, Wiley–VCH, Druckhaus Darmstadt GmbH, Darmstadt, 660p.
- Ianis, M., Tsekova, K. and Vasileva, S., 2014, Copper biosorption by *Penicillium cyclopium*: equilibrium and modelling study, *Biotechnology & Biotechnological Equipment*, 20, 195–201.
- Idris, A., Ismail, N.S.M., Hassan, N., Misran, E. and Ngomsik, A.F., 2012, Synthesis of magnetic alginate beads based on maghemite nanoparticles for Pb(II) removal in aqueous solution, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18, 1582–1589.
- Iqbal, M. and Edyvean, R.G.J., 2004, Biosorption of lead, copper and zinc ions on loofa sponge immobilized biomass of *Phanerochaete chrysosporium*, *Minerals Engineering*, 17, 217–223.
- Iqbal, M. and Saeed, A., 2007, Biosorption of reactive dye by loofa sponge–immobilized fungal biomass of *Phanerochaete chrysosporium*, *Process Biochemistry*, 42, 1160–1164.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Indra, D.M., Vimal, C.S., Nitin, K.A. and Indra, M.M., 2005, Adsorptive removal of malachite green dye from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon kinetic study and equilibrium isotherm analyses, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 264(1-3), 17-28.
- Ishikawa, S.I., Suyama, K., Arihara, K. and Itoh, M., 2002, Uptake and recovery of gold ions from electroplating wastes using eggshell membrane, *Bioresource Technology*, 81, 201-206.
- Jesus, A.M.D., Romao, L.P.C., Araujo, B.R., Costa, A.S. and Marques, J.J., 2011, Use of humin as an alternative material for adsorption/desorption of reactive dyes, *Desalination*, 274, 13-21.
- Juang, R.S. and Shao, H.J., 2002, A simplified equilibrium model for sorption of heavy metal ions from aqueous solutions on chitosan, *Water Research*, 36, 2999-3008.
- Kabbout, R. and Taha, S., 2014, Biodecolorization of textile dye effluent by biosorption on fungal biomass materials, *Physics Procedia*, 55, 437-444.
- Kamari, A., Ngah, W.S.W. and Liew, L.K., 2009, Chitosan and chemically modified chitosan beads for acid dyes sorption, *Journal of Environmental Sciences*, 21, 296-302.
- Kamboh, M.A., Bhatti, A.A., Solangi, I.B., Sherazi, S.T.H. and Memon, S., 2014, Adsorption of direct black 38 azo dye on p-tert-butylcalix[6]arene immobilized material, *Arabian Journal of Chemistry*, 7, 125-131.
- Kara, I., Tunali Akar, S., Akar, T. and Ozcan, A., 2012, Dithiocarbamated *Symphoricarpus albus* as a potential biosorbent for a reactive dye, *Chemical Engineering Journal*, 211-212, 442-452.
- Kaş, H.S. ve Eldem, T., Kontrollü Salım Sistemlerinin Hedeflendirilmesi, Kontrollü Salım Sistemleri, Kontrollü Salım Sistemleri Derneği Yayını, İstanbul, 308s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Katırcıoğlu, H., Aslım, B., Türker, A.R., Atıcı, T. and Beyatlı, Y., 2008, Removal of cadmium (II) ion from aqueous system by dry biomass, immobilized live and heat-inactivated *Oscillatoria* sp. H1 isolated from freshwater (Mogan Lake), *Bioresource Technology*, 99, 4185–4191.
- Kaynak, Z., Serbest ve immobilize *Neurospora sitophila* fungal biyokütlesi ile kadmiyum iyonları ve reaktif sarısı 2 boyarmaddesinin biyosorpsiyon koşullarının araştırılması, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 103s.
- Kao, W.C., Wu, J.Y., Chang, C.C. and Chang, J.S., 2009, Cadmium biosorption by poyvinyl alcohol immobilized recombinant *Escherichia coli*, *Journal of Hazardous Materials*, 169, 651–658.
- Khalaf, M.A., 2008, Biosorption of reactive dye from textile wastewater by non-viable biomass of *Aspergillus niger* and *Spirogyra* sp., *Bioresource Technology*, 99, 6631–6634.
- Khambhayt, Y., Mody, K., Basha, S. and Jha, B., 2009, Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies on biosorption of hexavalent chromium by dead fungal biomass of marine *Aspergillus niger*, *Chemical Engineering Journal*, 145, 489–495.
- Khataee, A.R., Vafaei, F. and Jannatkah, M., 2013, Biosorption of three textile dyes from contaminated water by filamentous green algal *Spirogyra* sp.. Kinetic, isotherm and thermodynamic studies, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 83, 33–40.
- Khatri, A., Peerzada, M.H., Mohsin, M. and White, M., 2015, A review on developments in dyeing cotton fabrics with reactive dyes for reducing effluent pollution, *Journal of Cleaner Production*, 87, 50–57.
- Khattar, J.I.S., Sarma, T.A. and Singh, D.P., 1999, Removal of chromium ions by agar immobilized cells of the cyanobacterium *Anacystis nidulans* in a continuous flow bioreactor, *Enzyme and Microbial Technology*, 25, 564–568.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Khoo, K.M. and Ting, Y.P., 2001, Biosorption of gold by immobilized fungal biomass, *Biochemical Engineering Journal*, 8, 51–59.
- Kocataş, A., 2012, *Ekoloji çevre biyolojisi*, Dora Basın–Yayın Dağıtım Ltd. Ştd., 597s.
- Kogej, A. and Pavko, A., 2004, Mathematical model of lead biosorption by *Rhizopus nigricans* pellets in a laboratory batch stirred tank, *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, 18, 29–35.
- Komy, Z.R., Abdelraheem, W.H. and Ismail, N.M., 2013, Biosorption of Cu^{2+} by *Eichhornia crassipes*: Physicochemical characterization, biosorption modeling and mechanism, *Journal of King Saud University–Science*, 25, 47–56.
- Kondurucu, R., Ramakrishna, R. and Viraraghavan, T., 1997, Dye removal using low cost adsorbents, *Water Science and Technology*, 36, 189–196.
- Konicki, W., Pelech, I., Mijowska, E. and Jasinski, I., 2013, Adsorption kinetics of acid dye acid red 88 onto magnetic multi-walled carbon nanotubes- Fe_3C nanocomposite, *Clean-Soil, Air, Water*, 42, 284–294.
- Kousha, M., Daneshvar, E., Sohrabi, M.S., Koutahzadeh, N. and Khataee, A.R., 2012, Optimization of C.I. Acid black 1 biosorption by *Cystoseira indica* and *Gracilaria persica* biomasses from aqueous solutions, *International Biodeterioration&Biodegradation*, 67, 56–63.
- Kumar, R. and Ahmad, R., 2011, Biosorption of hazardous crystal violet dye from aqueous solution onto treated ginger waste (TGW), *Desalination*, 265, 112–118.
- Kumari, K. and Abraham, T.E., 2007, Biosorption of anionic textile dyes by nonviable biomass of fungi and yeast, *Bioresource Technology*, 98, 1704–1710.
- Kuyucak, N. and Volesky, B., 1988, Biosorbents for recovery of metals from industrial solutions, *Biotechnology Letters*, 10, 137–142.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Lazaridis, N.K. and Keenan, H., 2010, Chitosan beads as barriers to the transport of azo dye in soil column, *Journal of Hazardous Materials*, 173, 144–150.
- Lee, S.M. and Ong, S.T., 2014, Oxalic acid modified rice hull as a sorbent for Methylene Blue removal, *Procedia APCBEE*, 9, 165–169.
- Li, H., Lin, Y., Guan, W., Chang, J., Xu, L., Guo, J. and Wei, G., 2010, Biosorption of Zn (II) by live and dead cells of *Streptomyces ciscaucasicus* strain CCNWHX 72–14, *Journal of Hazardous Materials*, 179, 151–159.
- Li, L., Hu, Q., Zeng, J., Qi, H. and Zhuang, G., 2011b, Resistance and biosorption mechanism of silver ions by *Bacillus cereus* biomass, *Journal of Environmental Sciences*, 23, 108–111.
- Li, Q., Yue, Q.Y., Su, Y. and Gao, B.Y., 2011a, Equilibrium and a two stage batch adsorber design for reactive or disperse dye removal to minimize adsorbent amount, *Bioresource Technology*, 102, 5290–5296.
- Li, X., Tang, Y., Cao, X., Lu, D., Luo, F. and Shao, W., 2008, Preparation and evaluation of orange peel cellulose adsorbents for effective removal of cadmium, zinc, cobalt and nickel, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 317, 512–521.
- Li, Y., Peng, X. and Chen, H., 2013, Comparative characterization of proteins secreted by *Neurospora sitophila* in solid-state and submerged fermentation, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 116, 493–498.
- Liang, S., Guo, X., Feng, N. and Tian, Q., 2010, Application of orange peel xanthate for the adsorption of Pb^{2+} from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials*, 170, 425–429.
- Lim, S.F., Zheng, Y.M., Zou, S.W. and Chen, J.P., 2009, Removal of copper by calcium alginate encapsulated magnetic sorbent, *Chemical Engineering Journal*, 152, 509–513.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Lin, J.X., Zhan, S.L., Fang, M.H., Qian, X.Q. and Yang, H., 2008, Adsorption of basic dye from aqueous solution onto fly ash, *Journal of Environmental Management*, 87, 193–200.
- Lin, T.F. and Wu, J.K., 2001, Adsorption of arsenite and arsenate within activated alumina grains: Equilibrium and Kinetics, *Water Research*, 35, 2049–2057.
- Lin, Y.H. and Leu, J.Y., 2008, Kinetics of reactive azo-dye decolorization by *Pseudomonas luteola* in a biological activated carbon process, *Biochemical Engineering Journal*, 39, 457–467.
- Little, L.W., Lamb, J.C., Chillingworth, M.A. and Durkin, W.B., 1974, Acute toxicity of selected commercial dyes to the fathead minnow and evaluation of biological treatment for reduction of toxicity, *Proc. 29th Ind. Waste Conf.*, Purdue University, Lafayette, IN, 524–534p.
- Liu, N., Lin, D., Lu, H., Xu, Y., Wu, M. and Luo, J., 2009, Sorption of lead from aqueous solutions by tea wastes, *Journal of Environmental Quality*, 38, 2260–2266.
- Liu, Y.G., Liao, T., He, Z.B., Li, T.T., Wang, H., Hu, X.J., Guo, Y.M. and He, Y., 2013, Biosorption of copper (II) from aqueous solution by *Bacillus subtilis* cells immobilized into chitosan beads, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 23, 1804–1814.
- Lo, W., Chua, H., Lam, K.H. and Bi, S.P., 2009, A comparative investigation on the biosorption of lead by filamentous fungal biomass, *Chemosphere*, 39, 2723–2736.
- Lodeiro, P., Cordero, B., Barriada, J.L., Herrero, R., Sastre de Vicente, M.E., 2005, Biosorption of cadmium by biomass of brown marine macroalgae, *Bioresource Technology*, 96, 1796–1803.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Lopez, A., Lázaro, N. and Marqués, A.M., 1997, The interphase technique: a simple method of cell immobilization in gel-beads, *Journal of Microbiological Methods*, 30, 231–234.
- Lopez, A., Lázaro, N., Priego, J.M. and Marqués, A.M., 2000, Effect of pH on the biosorption of nickel and other heavy metals by *Pseudomonas fluorescens* 4F39, *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, 24, 146–151.
- Luna, A.S., Costa, A.L.H., Costa, A.C.A. and Henriques, C., 2010, Competitive biosorption of cadmium (II) and zinc (II) ions from binary systems by *Sargassum filipendula*, *Bioresource Technology*, 101, 5104–5111.
- Mack, C., Wilhelmi, B., Duncan, J.R., Burgess, J.E., 2014, Biosorption of precious metals, *Biotechnology Advances*, 25, 264–271.
- Madrakian, T., Afkhami, A. and Ahmadi, M., 2012, Adsorption and kinetic studies of seven different organic dyes onto magnetite nanoparticles loaded tea waste and removal of them from wastewater samples, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 99, 102–109.
- Mahmoodi, N.M., Hayati, B., Arami, M. and Lan, C., 2011, Adsorption of textile dyes on pine cone from colored wastewater: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies, *Desalination*, 268, 117–125.
- Mahmoodi, N.M., Abdi, J. and Bastani, D., 2014, Direct dyes removal using modified magnetic ferrite nanoparticles, *Journal of Environmental Health Science&Engineering*, 12:96.
- Mahmud, M.A., 2008, Treatment of textile wastewater containing Brilliant Red and a mixture of Brilliant Red & Orange II by electrocoagulation, M.Sc. thesis, Lamar University–Beaumont, 116p.
- Maier, R.M., Pepper, I.L. and Gerba, C.P., 2008, *Environmental Microbiology*, Academic Press, Second Press, 439p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Majumdar, S.S., Das, S.K., Chakravarty, R., Saha, T., Bandyopadhyay, T.S. and Guha, A.K, 2010, A study on lead adsorption by *Mucor rouxii* biomass, *Desalination*, 251, 96–102.
- Mak, S.Y. and Chen, D.H., 2004, Fast adsorption of methylene blue on polyacrylic acid bound iron oxide magnetic nanoparticles, *Dyes Aand Pigments*, 61, 93–98.
- Malkoc, E. and Nuhoglu, Y., 2005, Investigations of nickel (II) removal from aqueous solutions using tea factory waste, *Journal of Hazardous Materials*, B127, 120–128.
- Malkoc, E. and Nuhoglu, Y., 2006, Fixed bed studies for the sorption of chromium (VI) onto tea factory waste, *Chemical Engineering Science*, 61, 4363–4372.
- Mall, I.D., Srivastava, V.C. and Agarwal, N.K., 2006, Removal of Orange-G and Methyl Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash–kinetic study and equilibrium isotherm analyses, *Dyes and Pigments*, 69, 210–223.
- Mangwandi, C., Albadarin, A.B., Tao, L.J., Allen, S. and Walker, G.M., 2014, Development of a value-added soil conditioner from high shear co-granulation of organic waste and limestone powder, *Powder Technology*, 252, 33–41.
- Mansour, L.B., Ksentini, I. and Elleuch B., 2007, Treatment of wastewaters of paper industry by coagulation–electroflotation, *Desalination*, 208, 34–41.
- Mao, Y., Hu, H. and Yan, Y., Biosorption of cesium (I) from aqueous solution by a novel exopolymers secreted from *Pseudomonas fluorescens* C-2: Equilibrium and kinetic studies, *Journal of Environmental Sciences*, 23(7), 1104–1112.
- Mata, Y.N., Blázquez, M.L., Ballester, A., González, F., Muñoz, J.A., 2008, Characterization of the biosorption of cadmium, lead and copper with the brown alga *Fucus vesiculosus*, *Journal of Hazardous Materials*, 158, 316–323.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Mata, Y.N., Torres, E., Blázquez, M.L., Ballester, A., González, F., Muñoz, J.A., 2009a, Gold (III) biosorption and bioreduction with the brown alga *Fucus vesiculosus*, *Journal of Hazardous Materials*, 166, 612–618.
- Mata, Y.N., Blázquez, M.L., Ballester, A., González, F., and Muñoz, J.A., 2009b, Biosorption of cadmium, lead, and copper with calcium alginate xerogels and immobilized *Fucus vesiculosus*, *Journal of Hazardous Materials*, 163, 555–562.
- McKay, G., Porter, J.F. and Prasad, G.R., 1999, The removal of dye colours from aqueous solutions by adsorption on low-cost materials, *Water, Air, Soil, Pollution*, 114, 423–438.
- Meehan, C., Banat, I.M., McMullan, G., Nigam, P., Smyth, F. and Marchant, 2000, Decolorization of Remazol Black-B using a thermotolerant yeast, *Kluyveromyces marxianus* IMB3, *Environment International*, 26, 75–79.
- Mehta, S.K. and Gaur, J.P., 2001, Removal of Ni and Cu from single and binary metal solutions by free and immobilized *Chlorella vulgaris*, *European Journal of Protistology*, 37, 261–271.
- Mei, X., Lin, D.H., Xu, Y., Wu, Y.Y. and Tu, Y.Y., 2009, Effects of phenanthrene on chemical composition and enzyme activity in fresh tea leaves, *Food Chemistry*, 115, 569–573.
- Metcalfe, R. and Rochelle, C.A., 1999, Chemical Containment of Waste in the Geosphere, *Geological Society Special Publication*, 234p.
- Meziti, C. and Boukerroui, A., 2012, Removal of a Basic Textile Dye from Aqueous Solution by Adsorption on Regenerated Clay, *Procedia Engineering*, 33, 303–312.
- Michard, P., Guibal, E., Vincent, T. and Le Cloirec, P., 1996, Sorption and desorption of uranyl ions by silica gel: pH, particle size and porosity effects, *Microporous Materials*, 5, 309–324.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Michalak, I., Chojnacka, K. and Witek–Krowiak, A., 2013, State of the Art for the Biosorption Process—a Review, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 170, 1389–1416.
- Min, Z.L., Chao, S. and Rong, L.Z., 2011, Acid dye adsorption properties of ethylenediamine–modified magnetic chitosan nanoparticles, *Acta Physico–Chimica Sinica*, 27, 677–682.
- Mishra, S.P. and Chaudhury, G.R., 1996, Kinetics of Zn^{2+} adsorption by *Penicillium sp.*, *Hydrometallurgy*, 40, 11–23.
- Mittal, A., 2006, Adsorption kinetics of removal of a toxic dye, Malachite green, from wastewater by using hen feathers, *Journal of Hazardous Materials*, 133, 196–202.
- Mittal, A., Mittal, J., Malviya, A. and Gupta, V.K., 2009, Adsorptive removal of hazardous anionic dye “Congo red” from wastewater using waste materials and recovery by desorption, *Journal of Colloid and Interface Science*, 340, 16–26.
- Mollah, M.Y.A. and Schennach R., 2001, Electrocoagulation (EC)—science and application, *Journal of Hazardous Materials*, B84, 29–41.
- Mondal, M.K., 2009, Removal of Pb (II) ions from aqueous solution using activated tea waste: Adsorption on a fixed–bed column, *Journal of Environmental Management*, 90, 3266–3271.
- Moo–Young, C.Y. and Vlach, D., 1992, Fermentative conservation of cellulosic substrates to microbial protein by *Neurospora sitophila*, *Biotechnology Letters*, 14, 863–868.
- Mook, W.T., Aroua, M.K., and Issabayeva, G., 2014, Prospective applications of renewable energy based electrochemical systems in wastewater treatment: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 38, 36–46.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Moreno–Garrido, I., Codd, G.A., Gadd, G.M. and Lubian, L.M., 2002, Cu and Zn accumulation by calcium alginate immobilized marine microalgal cells of *Nannochloropsis gaditana* (Eustigmatophyceae), *Ciencias Marinas*, 28, 107–119.
- Moreno Garrido, I., 2008, Microalgae immobilization: Current techniques and uses, *Bioresource Technology*, 99, 3949–3964.
- Mundra, P., Desai, K. and Lele, S.S., 2007, Application of response surface methodology to cell immobilization for the production of palatinose, *Bioresource Technology*, 98, 2892–2896.
- Mungmart, M., Kijrichareonchai, U., Tonanon, N., Prechanont, S., Panpranot, J., Yamamoto, T., Eiadua, A., Sano, N., Tanthapanichakoon, W. and Charinpanitkul, 2011, Metal catalysts impregnated on porous media for aqueous phenol decomposition within three-phase fluidized-bed reactor, *Journal of Hazardous Materials*, 185, 606–612.
- Munsuz, N. ve Ünver, İ., 1995, Su Kalitesi, Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi, 335s.
- Nabil, G.M., El–Mallah, N.M. and Mahmoud, M.E., 2014, Enhanced decolorization of reactive black 5 dye by active carbon sorbent–immobilized–cationic surfactant (AC–CS), *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20, 994–1002.
- Namasivayam, C., Yamuna, R., Arasi, D., 2001, Removal of acid violet from wastewater by adsorption on waste red mud, *Environmental Geology*, 41(3–4), 269–273.
- Nasuha, N., Hameed, B.H. and Din, A.T.M., 2010, Rejected tea as a potential low–cost adsorbent for the removal of methylene blue, *Journal of Hazardous Materials*, 175, 126–132.
- Nasuha, N. and Hameed, B.H., 2011, Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto NaOH–modified rejected tea, *Chemical Engineering Journal*, 166, 783–786.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- National Institute of Industrial Research, Products From Waste (Industrial & Agro Waste), 2nd Editon, 392p.
- Nayak, P.S. and Singh, B.K., 2007, Removal of phenol from aqueous solutions by sorption on low cost clay, *Desalination*, 207, 71–79.
- Nigam, P., Banat, I.M., Singh, D. and Marchant, R., 1996, Microbial process for the decolorization of textile effluent containig azo, diazo, and reactive dyes, *Process Biocemistry*, 31, 435–442.
- Niu, H.C. and Volesky, B., 2006, Biosorption of chromate and vanadate species with waste crab shells, *Hydrometallurgy*, 84, 28–36.
- Noroozi, B. and Sorial, G..A., 2013, Applicable models for multi–component adsorption of dyes: A review, *Journal of Environmental Sciences*, 25(3), 419–429.
- Novotny, C., Dias, N., Kapanen, A., Malachova, K., Vandrovcova, M., Itavaara, M. and Lima, N., 2006, Comparative use of bacterial, algal and protozoan tests to study toxicity of azo– and antraquinone dyes, *Chemosphere*, 63, 14361–442.
- Obeid, L., Kolli, N.E., Dali, N., Talbot, D., Abramson, S., Welschbillig, M., Cabuil, V. and Bee, A., 2014, Adsorption of a cationic surfactant by a magsorbent based on magnetic alginate beads, *Journal of Colloid and Interface Science*, 432, 182–189.
- Ofomaja, A.E., 2008, Kinetic study and sorption mechanism of methylene blue and methyl violet onto mansonia (*Mansonia altissima*) wood sawdust, *Chemical Engineering Journal*, 143, 85–95.
- Oguntimein, G., Vlach, D. and Moo–Young, M., 1992, Production of cellulolytic enzymes by *Neurospora sitophila* grown on cellulosic materials, *Bioresource Technology*, 39, 277–283.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- O'Mahony, T., Guibal, E. and Tobin, J.M., 2002, Reactive dye biosorption by *Rhizopus arrhizus* biomass, *Enzyme and Microbial Technology*, 31, 456–463.
- O'Neill, C., Hawkes, F.R., Hawkes, D.L., Lourenço, N.D., Pinheiro, H.M. and Delee, W., 1999, Colour in textile effluents—sources, measurement, discharge consents and simulation: a review, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 74, 1009–1018.
- Ong, S.T., Lee, C.K. and Zainal, Z., 2007, Removal of basic and reactive dyes using ethylenediamine modified rice hull, *Bioresource Technology*, 98, 2792–2799.
- 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*, 15, 59–68.
- Ozacar, M. and Sengil, I.A., 2003, Adsorption of reactive dyes on calcined alunite from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials*, 98, 211–224.
- Ozdemir, O., Armagan, B., Turan, M., Celik, M.S., 2004, Comparison of the adsorption characteristics of azo-reactive dyes on mezoporous minerals, *Dyes and Pigments*, 62, 49–60.
- Ozsoy, H.D. and Kambur, H., 2006, Adsorption of Cu (II) ions on cotton boll, *Journal of Hazardous Materials*, 136, 911–916.
- Özacar, M. and Şengil, İ.A., 2004, Application of kinetic models to the sorption of disperse dyes onto alunite, *Colloids and Surfaces A: Physicochem.Eng.Aspects*, 242, 105–113.
- Özcan, A., Özcan, A.S., Tunalı S., Akar, T. and Kiran, I., 2005, Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of adsorption of copper (II) ions onto seeds of *Capsicum annuum*, *Journal of Hazardous Materials*, 124, 200–208.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Özcan, Y., 1978, Tekstil elyaf ve boyama tekniği, İstanbul Üniversitesi Yayınları, 2257s.
- Özdemir, G. ve Eltem, R., 1998, Su ve atıksuların mikrobiyolojik incelenmesi ve arıtım uygulamaları, Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Biyoloji Bölümü, Üniversiteliler Ofset.
- Özer, A., Akkaya, G. and Turabik, M., 2005, Biosorption of Acid Red 274 (AR274) on *Enteromorpha prolifera* in a batch system, Journal of Hazardous Materials, B126, 119–127.
- Pahlavanzadeh, H., Keshtkar, A.R. Safdari, J. and Abadi, Z., 2010, Biosorption of nickel (II) from aqueous solution by brown algae: equilibrium, dynamic and thermodynamic studies, Journal of Hazardous Materials, 175, 304–310.
- Pan, X., Wang, J. and Zhang, D., 2009, Sorption of cobalt to bone char: Kinetics, competitive sorption and mechanism, Desalination, 249, 609–614.
- Pandey, A., Singh P. and Iyengar, L., 2007, Bacterial decolorization and degradation of azo dyes, International Biodeterioration & Biodegradation, 59, 73–84.
- Pang, C., Liu, Y.H., Cao, X.H., Li, M., Huang, G.L., Hua, R., Wang, C.X., Liu, Y.T. and An, X.F., 2011, Biosorption of uranium (VI) from aqueous solution by dead fungal biomass of *Penicillium citrinum*, Chemical Engineering Journal, 170, 1–6.
- Panneerselvam, P., Morad, N. and Tan, K.A., 2011, Magnetic nanoparticle (Fe₃O₄) impregnated onto tea waste for the removal of nickel (II) from aqueous solution, Journal of Hazardous Materials, 186, 160–168.
- Patel, R. and Suresh, S., 2008, Kinetic and equilibrium studies on the biosorption of reactive black 5 dye by *Aspergillus foetidus*, Bioresource Technology, 99, 51–58.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Pearce, C.I., Lloyd, J.R. and Guthrie, J.T., 2003, The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review, *Dyes and Pigments*, 58, 179–196.
- Pehlivan, E., Altun, T., Cetin, S. and Bhanger, M.I., 2009, Lead sorption by waste biomass of hazelnut and almond shell, *Journal of Hazardous Materials*, 167, 1203–1208.
- Peng, X., Xu, F., Zhang, W., Wang, J., Zeng, C., Niu, M. and Chmielewska, 2014, Magnetic Fe₃O₄@silica–xanthan gum composites for aqueous removal and recovery of Pb²⁺, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 443, 27–36.
- Pengthamkeerati, P., Satapanajaru, T. and Singchan, O., 2008, Sorption of reactive dye from aqueous solution on biomass fly ash, *Journal of Hazardous Materials*, 153, 1149–1156.
- Phalakornkule, C., Polgumhang, S., Tongdaung, W., Karakat, B. and Nuyut, 2010, Electrocoagulation of blue reactive, red disperse and mixed dyes, and application in treating textile effluent, *Journal of Environmental Management*, 91, 918–926.
- Polman, J.K. and Breckenridge, C.R., 1996, Biomass–mediated binding and recovery of textile dyes from waste effluents, *Textile Chemists and Colorist*, 28, 31–35.
- Porter, J.C., McKay, G., Choy, K.H., 1999, The prediction of sorption from a binary mixture of acidic dyes using single and mixed isotherm variants of the ideal adsorbed solute theory, *Chemical Engineering Science*, 54(24), 5863–5885.
- Pradhan, S., Shukla, S.S. and Dorris, K.L., 2005, Removal of nickel from aqueous solutions using crab shells, *Journal of Hazardous Materials*, 125, 201–204.
- Prigione, V., Varese, G.C., Casieri, L. and Marchisio, V.F., 2008, Biosorption of simulated dyed effluents by inactivated fungal biomasses, *Bioresource Technology*, 99, 3559–3567.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Puranik, P.R., Modak, J.M. and Paknikar, K.M., 1999, A comparative study of the mass transfer kinetics of metal biosorption by microbial biomass, *Hydrometallurgy*, 52, 189–197.
- Qiao, S.Z., Hu, Q.H., Haghseresht, F., Hu, X.J. and Lu, G.Q., 2009, An investigation on the adsorption of acid dyes on bentonite based composite adsorbent, *Separation and Purification Technology*, 67(2), 218–225.
- Rabiei, N., Kish, M.H., Amirshahi, S.H. and Radjabian, M., 2012, The kinetic and thermodynamic parameters of dyeing of polypropylene/Clay composite fibers using disperse dye, *Dyes and Pigments*, 94, 386–392.
- Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R. and Ahmad, A., 2009, Adsorption of methylene blue on low cost adsorbents: A review, *Journal of Hazardous Materials*, 177, 70–80.
- Rahmani, A., Mousavi, H.Z. and Fazli, M., 2010, Effect of nanostructure alumina on adsorption of heavy metals, *Desalination*, 253, 94–100.
- Rai, L.C. and Mallick, N., 1992, Removal and assessment of toxicity of Cu and Fe to *Anabaena doliium* and *Chlorella vulgaris* using free and immobilized cells, *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 8, 110–114.
- Raj, K.R., Kardam, A. and Srivastava, S., 2013, Development of polyethylenimine modified *Zea mays* as a high capacity biosorbent for the removal of As (III) and As (V) from aqueous system, *International Journal of Mineral Processing*, 122, 66–70.
- Rajaguru, P., Kalaiselvi, K., Palanivel, M. and Subburam, V., 2000, Biodegradation of azo dyes in a sequential anaerobic–aerobic system, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 54, 268–273.
- Rajfur, M., Klos, A. and Waclawek, M., 2012, Sorption of copper (II) ions in the biomass of alga *Spirogyra sp.*, *Bioelectrochemistry*, 87, 65–70.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Ramsay, J.A. and Nguyen, T., 2002, Decoloration of textile dyes by *Trametes versicolor* and its effect on dye toxicity, *Biotechnology Letters*, 24, 1757–1761.
- Rangasayatorn, N., Pokethitiyook, P., Upatahm, E.S. and Lanza, G.R., 2004, Cadmium biosorption by cells of *Spirulina platensis* TISTR 8217 immobilized in alginate and silica gel, *Environment International*, 30, 57–63.
- Ranjithkumar, V., Sangeetha, S. and Vairam, S., 2014, Synthesis of magnetic activated carbon/ α -Fe₂O₃ nanocomposite and its application in the removal of acid yellow 17 dye from water, *Journal of Hazardous Materials*, 273, 127–135.
- Rao, A., Bankar, A., Kumar, A.R., Gosavi, S. and Zinjarde, S., 2013, Removal of hexavalent chromium ions by *Yarrowia lipolytica* cells modified with, phyto-inspired Fe⁰/Fe₃O₄ nanoparticles, *Journal of Contaminant Hydrology*, 146, 63–73.
- Ravikumar, K., Ramalingam, S., Krishnan, S. and Balu, K., 2006, Application of response surface methodology to optimize the process variables for reactive red and acid brown dye removal using a novel adsorbent, *Dyes and Pigments*, 70(1), 18–26.
- Reddy, D.H.K. and Lee, S.M., 2013, Application of magnetic chitosan composites for the removal of toxic metal and dyes from aqueous solutions, *Advances in Colloid and Interface Science*, 201, 202, 68–93.
- Reddy, M.C.S., Sivaramakrishna, L. and Reddy, A.V., 2012, The use of an agricultural waste material, Jujuba seeds for the removal of anionic dye (Congo red) from aqueous medium, *Journal of Hazardous Materials*, 203–204, 118–127.
- Riaz, M., Nadeem, R., Hanif, M.A., Ansari, T.M. and Rehman, K., 2009, Pb (II) biosorption from hazardous aqueous streams using *Gossypium hirsutum* (Cotton) waste biomass, *Journal of Hazardous Materials*, 161, 88–94.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Ribas, M.C., Adebayo, M.A., Prola, L.D.T., Lima, E.C., Cataluna, R., Feris, L.A., Puchana–Rosero, M.J., Machado, F.M., Pavan, F.A. and Calvete, T., 2014, Comparison of a homemade cocoa shell activated carbon with commercial activated carbon for the removal of reactive violet 5 dye from aqueous solutions, *Chemical Engineering Journal*, 248, 315–326.
- Robinson, P.J., Dunnill, P. and Lilly, M.D., 1973, The properties of magnetic supports in relation to immobilized enzyme reactors, *Biotechnology and Bioengineering*, 15, 603–606.
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R. and Nigam, P., 2001, Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, *Bioresource Technology*, 77, 247–255.
- Robinson, T., Chandran, B. and Nigam, P., 2002, Studies on desorption of individual textile dyes and a synthetic dye effluent from dye–adsorbed agricultural residues using solvents, *Bioresource Technology*, 84, 299–301.
- Sadeghi, S., Rad, F.A. and Moghaddam, A.Z., 2014, A highly selective sorbent for removal of Cr (VI) from aqueous solutions based on Fe₃O₄/poly (methyl methacrylate) grafted Tragacanth gum nanocomposite: Optimization by experimental design, *Materials Science and Engineering C*, 45, 136–145.
- Saeed, A. and Iqbal, M., 2003, Bioremoval of cadmium from aqueous solution by black gram husk (*Cicer arietinum*), *Water Research*, 37, 3472–3480.
- Saeed, A., Iqbal, M. and Zafar, A.I., 2009, Immobilization of *Trichoderma viride* for enhanced methylene blue biosorption: Batch and column studies, *Journal of Hazardous Materials*, 168, 406–415.
- Saeed, A., Sharif, M. and Iqbal, M., 2010, Application potential of grapefruit peel as dye sorbent: Kinetics, equilibrium and mechanism of crystal violet adsorption, *Journal of Hazardous Materials*, 179, 564–572.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Safarikõvõ, M. and Safarik, I., 1999, Magnetic solid-phase extraction, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 194, 108–112.
- Safarikõvõ, M., Ptackova, L., Kibrikova, I. and Safarik, I., 2005, Biosorption of water-soluble dyes on magnetically modified *Saccharomyces cerevisiae* subsp. *Uvarum* cells, *Chemosphere*, 59, 831–835.
- Saikia, J. and Das, G., 2014, Framboidal valerite for selective adsorption of anionic dyes, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2, 1165–1173.
- Saleem, M., Pirzada, T. and Qadeer, R., 2007, Sorption of acid violet 17 and direct red 80 dyes on cotton fiber from aqueous solutions, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 292, 246–250.
- Saleh, T.A. and Gupta, V.K., 2014, Processing methods, characteristics and adsorption behavior of tire derived carbons: A review, *Advances in Colloid and Interface Science*, 211, 93–101.
- Salleh, M.A.M., Mahmoud, D.K., Karim, W.A.W.A. and Idris, A., 2011, Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive reivew, *Desalination*, 280, 1–13.
- Sanghi, R. and Bhattacharya, B., 2002, Review on decolorisation of aqueous dye solutions by low cost adsorbents, *Coloration Technology*, 118(5), 256–269.
- Santos, A.B., Cervantes, F.J. and van Lier, J.B., 2007, Review paper on current Technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology, *Bioresource Technology*, 98, 2369–2385.
- Sarasa, J., Cortes, S., Ormad, P., Gracia, R., Ovelleiro, J.L., 2002, Study of the aromatic by-products formed from ozonation of anilines in aqueous solution, *Water Research*, 36, 3035–3044.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Saratale, R.G., Saratale, G.D., Chang, J.S. and Govindwar, S.P., 2011, Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: A review, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 42, 138–157.
- Sathishkumar, P., Arulkumar, M. and Palvannan, T., 2012, Utilization of agro industrial waste *Jatropha curcas* pods as an activated carbon for the adsorption of reactive dye Remazol Brilliant Blue R (RBBR), *Journal of Cleaner Production*, 22, 67–75.
- Sawyer, N., McCarty, P.L. and Parkin, G.F., 2002, *Chemistry for Environmental Engineering and Science*, McGraw–Hill Education, Singapore, 650p.
- Selatnia, A., Boukazoula, A., Kechid, N., Bakhti, M.Z., Chergui, A. and Kerchich, Y., 2004, Biosorption of lead (II) from aqueous solution by a bacterial dead *Streptomyces rimosus* biomass, *Biochemical Engineering Journal*, 19, 127–135.
- Shah, J., Jan, M.R., Haq, A. and Zeeshan, M., 2012, Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies for sorption of Ni (II) from aqueous solution using formaldehyde treated waste tea leaves, *Journal of Saudi Chemical Society*.
- Sheng, P.X., Ting, Y.P., Chen, J.P. and Hong, L., 2004, Sorption of lead, copper, cadmium, zinc and nickel by marine algal biomass: characterization of biosorptive capacity and investigation of mechanisms, *Journal of Colloid and Interface Science*, 275, 131–141.
- Sheng, P.X., Wee, K.H., Ting, Y.P. and Chen, J.P., 2008, Biosorption of copper by immobilized marine algal biomass, *Chemical Engineering Journal*, 136, 156–163.
- Shojaosadati, S.A., Faraidouni, R., Madadi–Nouei, A. and Mohamedpour, I., 1999, Protein enrichment of lignocellulosic substrates by solid state fermentation using *Neurospora sitophila*, *Resource, Conservation and Recycling*, 27, 73–87.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Silva, G.C., Almeida, F.S., Ferreira, A.M., Ciminelli, V.S.T., 2012, Preparation and application of a magnetic composite ($\text{MN}_3\text{O}_4\text{--Fe}_3\text{O}_4$) for removal of As (III) from aqueous solutions, *Material Research*, 15(3), 403–408.
- Sinegani, A.A.S., Emtiazi, G. and Shariatmadari, 2005, Sorption and immobilization of cellulase on silicate clay minerals, *Journal of Colloid and Interface Science*, 290, 39–44.
- Singh, K. And Mohan, 2004, Kinetic studies of the sucrose adsorption onto an alumina interface, *Applied Surface Science*, 221, 308–318.
- Singh, K.K., Hasan, S.H., Talat, M., Singh, V.K. and Gangwar, S.K., 2009, Removal of Cr (VI) from aqueous solutions using wheat bran, *Chemical Engineering Journal*, 151, 113–121.
- Singh, R. and Prasad, B.B., 2000, Trace metal analysis: selective sample (copper II) enrichment on an AlgaSORB column, *Process Biochemistry*, 35, 897–905.
- Singh, S.N. and Tripathi, R.D., 2007, *Environmental Bioremediation Technologies*, Springer, 518p.
- Sivarajasekar, N. and Baskar, R., 2014, Adsorption of basic red 9 on activated waste *Gossypium hirsutum* seeds: Process modeling, analysis and optimization using statistical design, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20, 2699–2709.
- Sivashankar, R., Sathya, A.B., Vasantharaj, K., Sivasubramanian, V., 2014, Magnetic composite an environmental super adsorbent for dye sequestration—A review, *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, in press.
- Slokar, Y.M. and Marechal, A.M.L., 1998, Methods of decolorization of textile wastewaters, *Dyes and Pigments*, 37, 335–356.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Solis, M., Solis, A., Perez, H.I., Manjarrez, N. and Flores, M., 2012, Microbial decolorization of azo dyes: A review, *Process Biochemistry*, 47, 1723–1748.
- Sulak, M.T., Demirbas, E. and Kobya, M., 2007, Removal of Astrazon Yellow 7GL from aqueous solutions by adsorption onto wheat bran, *Bioresource Technology*, 98, 2590–2598.
- Sumathi, S. and Phatak, V., 1999, Fungal treatment of bagasse based pulp and paper mill wastes, *Environmental Technology*, 19, 93–98.
- Sun, D., Zhang, X., Wu, Y. and Liu, X., 2010, Adsorption of anionic dyes from aqueous solution on fly ash, *Journal of Hazardous Materials*, 181, 335–342.
- Sun, Q. and Yang, L., 2003, The adsorption of basic dyes from aqueous solution on modified peat–resin particle, *Water Research*, 37, 1535–1544.
- Swalaha, F.M., Datadin, S. and Choonawala, B.B., 2002, Assessment and Application of Imported Biomass for the Bioremediation of Heavy Metal Effluents, *Water Research Commission*, 2p.
- Tajes–Martinez, P., Beceiro–Gonzalez, E., Muniategui–Lorenzo, S. and Prada–Rodriguez, D., 2006, Micro–columns packed with *Chlorella vulgaris* immobilised on silica gel for mercury speciation, *Talanta*, 68, 1489–1496.
- Talarposhti, A.M., Donnelly, T. and Anderson, G.K., 2001, Colour removal from a simulated dye wastewater using a two–phase anaerobic packed bed reactor, *Water Research*, 35, 425–432.
- Tam, N.F.Y., Wong, Y.S. and Wong, M.H., 2009, Novel technology in pollutant removal at source and bioremediation, *Ocean & Coastal Management*, 7, 368–373.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Tang, W., Su, Y., Li, Q., Gao, S. and Shang, J.K., 2013, Superparamagnetic magnesium ferrite nanoadsorbent for effective arsenic (III,V) removal and easy separation, *Water Research*, 47, 3624–3634.
- Taşar, Ş., Kaya, F. and Özer, A., 2014, Biosorption of lead (II) ions from aqueous solution by peanut shells: Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2, 1018–1026.
- Telefonu, A., 1995, *Biyoteknoloji*, Ege Üniversitesi Basımevi, 356s.
- Tezer, S., 2002, *Tekstil endüstrisi atıksularında yer alan reaktif boyaların biyosorpsiyonunun incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.
- Tieng, Y.P. and Sun, G., 2000, Use of polyvinyl alcohol as a cell entrapment matrix for copper biosorption by yeast cell, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 75, 541–546.
- Torab-Mostaedi, M., Asadollahzadeh, M., Hemmati, A. and Khosravi, A., 2013, Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies for biosorption of cadmium and nickel on grapefruit peel, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44, 295–302.
- Travieso, L., Canizares, R.O., Borja, R., Benitez, F., Dominguez, A.R., Dupeyron, R. and Valiente, V., 1999, Heavy metal removal by microalgae, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 62, 144–151.
- Travieso, L., Pellon, A., Benitez, F., Sanchez, E., Borja, R., O’Farrill N. and Weiland, P., 2002, BIOALGA reactor: preliminary studies for heavy metals removal, *Biochemical Engineering Journal*, 12, 87–91.
- Trotman, E.R., 1970, *Dyeing and Chemical Technology of Textile Fibers*, London, England, 678p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Tsai, W.T., Yang, J.M., Lai, C.W., Cheng, Y.H., Cheng, Y.H., Lin, C.C. and Yeh, C.W., 2006, Characterization and adsorption properties of eggshells and eggshell membrane, *Bioresource Technology*, 97, 488–493.
- Tsekova, K., Christova, D. and Ianis, M., 2006, Heavy metal biosorption sites in *Penicillium cyclopium*, *Journal of Applied Sciences and Environmental Management*, 10, 117–121.
- Tsekova, K., Todorova, D., Dencheva, V. and Ganeva, S., 2010, Biosorption of copper (II) and cadmium (II) from aqueous solutions by free and immobilized biomass of *Aspergillus niger*, *Bioresource Technology*, 101, 1727–1731.
- Tsezos, M., 2001, Biosorption of metals. The experience accumulated and the outlook for technology development, *Hydrometallurgy*, 59, 241–243.
- Tunali, S., Kiran, I. and Akar, T., 2005, Chromium (VI) biosorption characteristics of *Neurospora crassa* fungal biomass, *Minerals Engineering*, 18, 681–689.
- Tunali Akar, S., Arslan, S., Alp, T., Arslan, D., and Akar, T., 2012, Biosorption potential of the waste biomaterial obtained from *Cucumis melo* for the removal of Pb^{2+} ions from aqueous media: Equilibrium, kinetic, thermodynamic and mechanism analysis, *Chemical Engineering Journal*, 185–186, 82–90.
- Tunali Akar, S., Gorgulu, A., Kaynak, Z., Anilan, B. and Akar, T., 2009, Biosorption of Reactive Blue 49 dye under batch and continuous mode using a mixed biosorbent of macro-fungus *Agaricus bisporus* and *Thuja orientalis* cones, *Chemical Engineering Journal*, 148, 26–34.
- Tunali Akar, S., Gorgulu, A., Akar, T. and Celik, S., 2011, Decolorization of Reactive Blue 49 contaminated solutions by *Capsicum annuum* seeds: Batch and continuous mode biosorption applications, *Chemical Engineering Journal*, 168, 125–133.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Uddin, M.T., Islam, M.A., Mahmud, S. and Rukanuzzaman, M., 2009, Adsorptive removal of methylene blue by tea waste, *Journal of Hazardous Materials*, 164, 53–60.
- Uğurlu, M., 2009, Adsorption of a textile dye onto activated sepiolite, *Microporous and Mesoporous Materials*, 119, 276–283.
- Ullah, I., Nadeem, R., Iqbal, M. and Manzoor, Q., 2013, Biosorption of chromium onto native and immobilized sugarcane bagasse waste biomass, *Ecological Engineering*, 60, 99–107.
- Uslu, O. ve Türkman, A., 1987, Su kirliliği ve kontrolü, T.C. Başbakanlık Çevre Genel Müdürlüğü Yayınları Eğitim Dizisi, 364s.
- Uzel, A. and Ozdemir, G., 2009, Metal biosorption capacity of the organic solvent tolerant *Pseudomonas fluorescens* TEM08, *Bioresource Technology*, 100, 542–548.
- Uzun, B.B., Varol, E.A., Ateş, F., Özbay, N. and Pütün, A.E., 2010, Synthetic fuel production from tea waste: Characterisation of bio-oil and bio-char, 89, 176–184.
- Üstün, G.E., Solmaz, S.K.A. and Birgül, A., 2007, Regeneration of industrial district wastewater using a combination of Fenton process and ion exchange—A case study, *Resources, Conservation and Recycling*, 52, 425–440.
- Vadivelan, V. and Kumar, K.V., 2005, Equilibrium, kinetics, mechanism and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk, *Journal of Colloid and Interface Science*, 286, 90–100.
- Vallero, D.A., 2010, *Environmental Biotechnology: A Biosystems Approach*, Academic Press is an imprint of Elsevier, 742p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Vandamme, D., Foubert, I., Fraeye, I. and Muylaert, K., 2012, Influence of organic matter generated by *Chlorella vulgaris* on five different modes of flocculation, *Bioresource Technology*, 124, 508–511.
- Vandevivere, P.C., Bianchi, R. and Verstraete, W., 1998, Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: a review of emerging technologies, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 72, 289–302.
- Veglio, F. and Beolchini, F., 1997, Removal of metals by biosorption: a review, *Hydrometallurgy*, 44, 301–316.
- Venkateswarlu, S., Kumar, B.N., Prathima, B., Rao, Y.S. and Jyothi, N.V.V., in press, A novel green synthesis of Fe₃O₄ magnetic nanorods using Punica granatum rind extract and its application for removal of Pb (II) from aqueous environment, *Arabian Journal of Chemistry*.
- Vieira, D.M., Costa, A., and Henriques, C.A., Cardoso, V.L. and França, F.P., 2007, Biosorption of lead by the brown seaweed *Sargassum filipendula*-batch and continuous pilot studies, *Electronic Journal of Biotechnology*, 10, 3.
- Vieira, M.G.A., Oisiovici, R.M., Gimenes, M.L. and Silva, M.G.C., 2008, Biosorption of chromium (VI) using a *Sargassum sp.* packed-bed column, *Bioresource Technology*, 99, 3094–3099.
- Vijayaraghavan, K., Han, M.H., Choi, S.B. and Yun, Y.S., 2007, Biosorption of Reactive black 5 by *Corynebacterium glutamicum* biomass immobilized in alginate and polysulfone matrices, *Chemosphere*, 68, 1838–1845.
- Vijayaraghavan, K. and Yun, Y.S., 2007, Utilization of fermentation waste (*Corynebacterium glutamicum*) for biosorption of Reactive Black 5 from aqueous solution, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 46, 608–617.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Vijayaraghavan, K., Mao, J. and Yun, Y.S., 2008, Biosorption of methylene blue from aqueous solution using free and polysulfone-immobilized *Corynebacterium glutamicum*: Batch and column studies, *Bioresource Technology*, 99, 2864–2871.
- Vijayaraghavan, K. and Yun, Y.S., 2008a, Bacterial biosorbents and biosorption, *Biotechnology Advances*, 26, 266–291.
- Vijayaraghavan, K. and Yun, Y.S., 2008b, Polysulfone-immobilized *Corynebacterium glutamicum*: A biosorbent for Reactive Black 5 from aqueous solution in an up-flow packed column, *Chemical Engineering Journal*, 145, 44–49.
- Vijayaraghavan, K., Winnie, H.Y.N., Balasubramanian, R., 2011, Biosorption characterizations of crab shell particles for the removal of manganese (II) and zinc (II) from aqueous solutions, *Desalination*, 266, 195–200.
- Vimala, R. and Das, N., 2009, Biosorption of cadmium (II) and lead (II) from aqueous solutions using mushrooms: A comparative study, *Journal of Hazardous Materials*, 168, 376–382.
- Vinitnantharat, S., Charthe, W. and Pinisakul, A., 2008, Toxicity of reactive red 141 and basic red 14 to algae and waterfleas, *Water Science&Technology*, 58(6), 8.
- Volesky, B., 1990, *Biosorption of Heavy Metals*, CRC Press, 372p.
- Volesky, B., Flickinger, M.C. and Drew, S.W., 1999, *Encyclopedia of Bioprocess Technology–Fermentation, Biocatalysis and Bioseparation*, John Wiley&Sons, 433–453p.
- Volesky, B., 2001, Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century, *Hydrometallurgy*, 59, 203–216.
- Volesky, B., 2007, Biosorption and me, *Water Research*, 41, 4017–4029.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Wang, B.E. and Hu, Y.Y., 2008, Bioaccumulation versus adsorption of reactive dye by immobilized growing *Aspergillus fumigatus* beads, *Journal of Hazardous Materials*, 157, 1–7.
- Wang, B.E., Hu, Y.Y., Xie, L. and Peng, K., 2008b, Biosorption behavior of azo dye by inactive CMC immobilized *Aspergillus fumigatus* beads, *Bioresource Technology*, 99, 794–800.
- Wang, D., Zhang, J., Yang, Q., Li, N. and Sumathy, K., 2014, Study of adsorption characteristics in silica gel–water adsorption refrigeration, *Applied Energy*, 113, 734–741.
- Wang, J. and Chen, C., 2009, Biosorbents for heavy metals removal and their future, *Biotechnology Advances*, 27, 195–226.
- Wang, M., Webber, M., Finlayson, B. and Barnett, J., 2008a, Rural industries and water pollution in China, *Journal of Environmental Management*, 86, 648–659.
- Wang, S., Li, H. and Xu, L., 2006, Application of zeolite MCM–22 for basic dye removal from wastewater, *Journal of Colloid and Interface Science*, 295, 71–78.
- Wang, S. and Zhu, Z.H., 2007, Effects of acidic treatment of activated carbons on dye adsorption, *Dyes and Pigments*, 75, 306–314.
- Wang, X. K., Dong, W.M., Wang, G. and Tao, Z.Y., 2002, Sorption and desorption of Co (II) on alumina: mechanisms and effect of humic substances, *Applied Radiation and Isotopes*, 56, 765–771.
- Wang, X. S. and Qin, Y., 2005, Equilibrium sorption isotherms for of Cu^{2+} on rice bran, *Process Biochemistry*, 40, 677–680.
- Wang, X.S., Li, Z.Z. and Tao, S.R., 2009, Removal of chromium (VI) from aqueous solution using walnut hull, *Journal of Environmental Management*, 90, 721–729.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Wang, X.S., Li, F.Y., He, W. And Miao, H.H., 2010, Hg (II) removal from aqueous solutions by *Bacillus subtilis* biomass, *Clean–Soil, Air, Water*, 38, 44–48.
- Wase, J. and Forster, C., 1997, *Biosorbents for metal ions*, CRC Press, 238p.
- Wasewar, K.L., Atif, M., Prasad, B. and Mishra, I.M., 2009, Batch adsorption of zinc on tea factory waste, *Desalination*, 244, 66–71.
- Weber, W.J. and Morris, J.C., 1963, Kinetics of adsorption on carbon from solutions, *Journal Sanitary Engineering Division, American Society of Civil Engineers*, 89, 31–60.
- Weng, C.H., Lin, Y.T., Hong, D.Y., Sharma, Y.C., Chen, S.C. and Tripathi, K., 2014, Effective removal of copper ions from aqueous solution using base treated black tea waste, *Ecological Engineering*, 67, 127–133.
- Wilkinson, S.C., Goulding, K.H. and Robinson, P.K., 1990, Mercury removal by immobilized algae in batch culture systems, *Journal of Applied Phycology*, 2, 223–230.
- Won, S.W., Kim, H.J., Choi, S.H., Chung, B.W., Kim, K.J. and Yun, Y.S., 2006, Performance, kinetics and equilibrium in biosorption of anionic dye Reactive Black 5 by the waste biomass of *Corynebacterium glutamicum* as a low cost biosorbent, *Chemical Engineering Journal*, 121, 37–43.
- Won, S.W., Yu, H.J. and Yun, Y.S., 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.
- Woo, Y.T., Lai, D.Y., Arcos, J.C. and Argus, M.F., 1985, *Chemical Induction of Cancer: Structural Bases and Biological Mechanisms: Part B, Aliphatic and Polyhalogenated Carcinogens*, Academic Pr, 598p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Wu, F.C., Tseng, R.L. and Juang, R.S., 2000, Comparative adsorption of metal and dye on flake and bead types of chitosans prepared from fishery wastes, *Journal of Hazardous Materials*, 73, 63–75.
- Wu, J. and Yu, H.Q., 2006, Biosorption of 2,4-diklorophenol from aqueous solution by *Phanerochaete chrysosporium* biomass: Isotherms, kinetics and thermodynamics, *Journal of Hazardous Materials*, B137, 498–508.
- Wu, X.W., Ma, H.W., Zhang, L.T. and Wang F.J., 2012, Adsorption properties and mechanism of mesoporous adsorbents prepared with fly ash for removal of Cu (II) in aqueous solution, *Applied Surface Science*, 261, 902–907.
- Xie, Y., Li, H., Wang, X., Ng, I.S., Lu, Y. and Jing, K., 2014, Kinetic simulating of Cr (VI) removal by the waste *Chlorella vulgaris* biomass, *Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45, 1773–1782.
- 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, 241–246.
- Xu, S., Wang, J., Wu, R. and Li, H., 2006, Adsorption behaviors of acid and basic dyes on crosslinked amphoteric starch, *Chemical Engineering Journal*, 117, 2, 161–167.
- Yahaya, Y.A., Don, M.M. and Bhatia, S., 2009, Biosorption of copper (II) onto immobilized cells of *Pycnoporus sanguineus* from aqueous solution: Equilibrium and kinetic studies, *Journal of Hazardous Materials*, 161, 189–195.
- Yakub, M.T., Sen, T.K., Afroze, S. and Ang, H.M., 2014, Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review, *Advances in Colloid and Interface Science*, 209, 172–184.
- Yan, G. and Viraraghavan, T., 2003, Heavy metal removal in a biosorption column by immobilized *M. rouxii* biomass, *Bioresource Technology*, 78, 243–249.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Yang, Q., Yang, M., Pritsch, K., Yediler, A., Hagn, A., Schlöter, M. and Kettrup, A., 2003, Decolorization of synthetic dyes and production of manganese dependent peroxidase by new fungal isolates, *Biotechnology Letters*, 25, 709–713.
- Yang, Y., Jin, D., Wang, G., Wang, S., Jia, X. and Zhao, Y., 2011a, Competitive biosorption of Acid Blue 25 and Acid Kırmızı 337 onto unmodified and CTAB-modified biomass of *Aspergillus oryzae*, *Bioresource Technology*, 102, 7429–7436.
- Yang, Y., Wang, G., Wang, B., Li, Z., Jia, X., Zhou, Q. and Zhao, Y., 2011b, Biosorption of Acid Black 172 and Congo Red from aqueous solution by nonviable *Penicillium* YW 01: Kinetic study, equilibrium isotherm and artificial neural network modeling, *Bioresource Technology*, 102, 828–834.
- Yin, H., He, B., Peng, H., Ye, J., Yang, F. and Zhang, N., 2008, Removal of Cr (VI) and Ni (II) from aqueous solution by fused yeast: Study of cations release and biosorption mechanism, *Journal of Hazardous Materials*, 158, 568–576.
- Yola, M.L., Eren, T., Atar, N. and Wang, S., 2014, Adsorptive and photocatalytic removal of reactive dyes by silver nanoparticle colemanite ore waste, *Chemical Engineering Journal*, 242, 333–340.
- Yu, J.X., Wang, L.Y., Chi, R.A., Zhang, Y.F., Xu, Z.G. and Guo, J., 2013, Competitive adsorption of Pb^{2+} and Cd^{2+} on magnetic modified sugarcane bagasse prepared by two simple steps, *Applied Surface Science*, 268, 163–170.
- Yu, W.H., Li, N., Tong, D.S., Zhou, C.H., Lin, C.X. and Xu, C.Y., 2013, Adsorption of proteins and nucleic acids on clay minerals and their interactions: A review, *Applied Clay Science*, 80-81, 443–452.
- Zamouche, M. and Hamdaoui, O., 2012, A use of cedar cone for the removal of a cationic dye from aqueous solutions by sorption, *Energy Procedia*, 18, 1047–1058.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Zeroual, Y., Kim, B.S., Kim, C.S., Blaghen, M. and Lee, K.M., 2006, Biosorption of Bromophenol Blue from aqueous solutions by *Rhizopus stolonifer* biomass, *Water, Air and Soil Pollution*, 177, 135–146.
- Zhang, F. and Yu, J., 2000, Decolourisation of Asit Violet 7 with complex pellets of white rot fungus and activated carbon, *Bioprocess Engineering*, 23, 295–301.
- Zhang, L.S., Wu, W.Z. and Wang, J.L., 2007, Immobilization of activated sludge using improved polyvinyl alcohol (PVA) gel, *Journal of Environmental Sciences*, 19, 1293–1297.
- Zhang, Q., Deng, S., Yu, G. and Huang, J., 2011a, Removal of perfluorooctane sulfonate from aqueous solution by crosslinked chitosan beads: Sorption kinetics and uptake mechanism, *Bioresource Technology*, 102, 2265–2271.
- Zhang, S., Zhang, Y., Liu, J., Xu, Q., Xiao, H., Wang, X., Xu, H., Zhou, J., 2013a, Thiol modified $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ as a robust, high effective and recycling magnetic sorbent for mercury removal, *Chemical Engineering Journal*, 226, 30–38.
- Zhang, Y., Xu, Q., Zhang, S., Liu, J., Zhou, J., Xu, H., Xiao, H. and Li, J., 2013b, Preparation of thiol–modified $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanoparticles and their application for gold recovery from dilute solution, *Separation and Purification Technology*, 116, 391–397.
- Zhang, Z., Moghaddam, L., O'hara, I.M. and Doherty, W.O.S., 2011b, Congo Red adsorption by ball–milled sugarcane bagasse, *Chemical Engineering Journal*, 178, 122–128.
- Zhu, H.Y., Fu, Y.Q., Jiang, R., Yao, J., Xiao, L. and Zeng, G.M., 2012, Novel magnetic chitosan/poly(vinyl alcohol) hydrogel beads: Preparation, characterization and application for adsorption of dye from aqueous solution, *Bioresource Technology*, 105, 24–30.
- Zollinger, H., 1987, *Color Chemistry–Synthesis, Properties of Organic Dyes and Pigments*, VCH, 92–100p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Zollinger, H., 1991, Clor Chemistry, Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments, Wiley–VCH, 637p.

Zu, Y.G., Zhao, X.H., Hu, M.S., Ren, Y., Xiao, P., Zhu, L., Cao, Y.J. and Zhang, Y., 2006, Biosorption effects of copper ions on *Candida utilis* under negative pressure cavitation, Journal of Environmental Sciences, 18, 1254–1259.

ÖZGEÇMİŞ

1984 yılında Tokat/Zile’de doğan Melike DİVRİKLİOĞLU, ilk, orta ve lise öğrenimini Zile’de tamamladı. 2007 yılında Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen–Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’nden mezun oldu. 2010 yılında Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı Biyokimya Bilim Dalı’nda Yüksek Lisans’ını tamamladı ve aynı yıl aynı enstitüde Kimya Ana Bilim Dalı Biyokimya Bilim Dalı’nda doktora programına kayıt oldu.