

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**REACTIVE YELLOW 145 VE DIRECT BLUE 86 BOYA
KARIŞIMININ İNAKTİF *ULOCLADIUM CHARTARUM* KÜFÜ İLE
BİYOSORPSİYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Gamze Eylül TÜZÜNER

Kimya Anabilim Dalı

Biyokimya Bilim Dalı

TEMMUZ 2024

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**REACTIVE YELLOW 145 VE DIRECT BLUE 86 BOYA
KARIŞIMININ İNAKTİF *ULOCLADIUM CHARTARUM* KÜFÜ İLE
BİYOSORPSİYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Gamze Eylül TÜZÜNER

Kimya Anabilim Dalı

Biyokimya Bilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Can Serkan KESKİN

TEMMUZ 2024

Gamze Eylül TÜZÜNER tarafından hazırlanan “REACTIVE YELLOW 145 VE DIRECT BLUE 86 BOYA KARIŞIMININ İNAKTİF *ULOCLADIUM CHARTARUM* KÜFÜ İLE BİYOSORPSİYONU” adlı tez çalışması 17.07.2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Biyokimya Bilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Jüri Başkanı : **Doç. Dr. Can Serkan KESKİN (Danışman)**
Sakarya Üniversitesi

Jüri Üyesi : **Doç. Dr. Emrah BULUT**
Sakarya Üniversitesi

Jüri Üyesi : **Doç. Dr. Emre Güzel**
Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi



ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliğine ve Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesine uygun olarak hazırlamış olduğum “İkili Boya Karışımlarının Biyosorpsiyon İle Giderimi” başlıklı tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın tüm aşamalarında yukarıda belirtilen yönetmelik ve yönergeye uygun davrandığımı, tezin içerdiği yenilik ve sonuçları başka bir yerden almadığımı, tezde kullandığım eserleri usulüne göre kaynak olarak gösterdiğimi, bu tezi başka bir bilim kuruluna akademik amaç ve unvan almak amacıyla vermediğimi ve 20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince Sakarya Üniversitesi’nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Enstitü tarafından belirlenmiş ölçütlere uygun rapor alındığını, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun ortaya çıkması halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi beyan ederim.

(17/07/2024).

Gamze Eylül TÜZÜNER





Cihangir'ime...



TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın yürütülmesi sırasında tezimin oluşmasından tamamlanmasına kadar geçen tüm süreçte, yoğun desteği ve engin bilgilerini esirmeden beni yönlendiren ve yardımcı olan çok değerli danışman hocam Doç. Dr. Can Serkan KESKİN'e teşekkürlerimi sunarım.

Lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca, her türlü yardım ve desteğini esirgemedi, sabırla, anlayışla tıpkı ailemden biri gibi yıllardır ne zaman kapısını çalsam geri döndürmeyen, benim için çok özel bir yeri olan çok değerli Dr. Öğretim Üyesi Semra Yılmaz KESKİN'e minnet ve şükranlarımı sunmak isterim.

Çalışmalarım sırasında laboratuvarlarından faydalanma imkanı vererek bana yardımcı olan Prof. Dr. Şule BARAN ve Doç. Dr. Hatice TUNCA'ya teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvarda yardımcı olan arkadaşlarıma, bana tez çalışmamı sunmak için maddi manevi destekte bulunan aileme ve biricik oğlum Cihangir'ime teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Gamze Eylül TÜZÜNER



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	v
TEŞEKKÜR	ix
İÇİNDEKİLER	xi
KISALTMALAR	xiii
SİMGELER	xv
TABLO LİSTESİ	xvii
ŞEKİL LİSTESİ	xix
ÖZET	xxi
SUMMARY	xxiii
1. GİRİŞ	1
2. TEKSTİL ENDÜSTRİSİNDE KULLANILAN BOYAR MADDELER	3
2.1. Tekstil Endüstrisinde Boyar Maddelerin Genel Özellikleri	3
2.2. Tekstil Endüstrisinde Boyar Maddelerin Sınıflandırılması	3
2.2.1. Kimyasal içeriğine göre boyar maddeler	3
2.2.1.1. Azo boyar maddeler	3
2.2.1.2. Antrakinon boyar maddeler	4
2.2.1.3. Ftalosiyanın boyar maddeler	4
2.2.1.4. Kükürt boyar maddeler	5
2.2.1.5. Nitro-Nitrozo boyar maddeleri	5
2.2.1.6. Karbonil boyar madde	5
2.2.1.7. İndigo boyar madde	5
2.2.2. Boyanın uygulanma şekline göre boyar maddeler	6
2.2.2.1. Asidik boyar maddeler	6
2.2.2.2. Bazik boyar maddeler	6
2.2.2.3. Direkt boyar maddeler	6
2.2.2.4. Mordan boyar maddeler	6
2.2.2.5. Pigment boyar maddeler	6
2.2.2.6. Dispersiyon boyar maddeleri	7
2.2.2.7. Reaktif boyar maddeleri	7
3. TEKSTİL ENDÜSTRİSİNDE ATIK SULARIN GİDERİMİ	9
3.1. Atık Sular	9
3.2. Tekstil Endüstrisinde Atık Su Giderimi	9
3.2.1. Sedimentasyon	9
3.2.2. Flotasyon	10
3.2.3. İyon değişimi	10
3.2.4. Adsorpsiyon	10
3.2.4.1. Adsorpsiyon izotermi	11
3.2.4.2. Adsorpsiyon kinetiği	11
3.2.5. Kimyasal indirgeme ve yükseltgeme yöntemleri	11
3.2.6. Biyolojik yöntemler	12
3.2.6.1. Biyosorpsiyon	12

3.2.6.2. Biyosorpsiyonu etkileyen faktörler	13
3.3. Literatürde yer alan RY145 ve DB86 boyar maddelerinin biyosorpsiyon çalışmaları.....	14
4. MATERYAL VE METOD	21
4.1. Çözeltilerin Hazırlanması ve Metot Geliştirilmesi.....	21
4.2. Kullanılan Cihazlar.....	22
4.3. Küfün Büyütülmesi	23
4.4. Ön Deneme Çalışmaları	23
4.5. Deneysel Parametrelerin İncelenmesi	24
4.5.1. pH denemesi.....	24
4.5.2. Zaman denemesi.....	24
4.5.3. Karıştırma hızı.....	24
4.5.4. Sıcaklık denemesi.....	25
4.5.5. Konsantrasyon denemesi.....	25
4.5.6. Küf miktarı	25
4.5.7. Desorpsiyon çalışmaları	25
4.5.8. Kinetik çalışmaları	25
4.5.9. İzoterm çalışmaları.....	26
5. ARAŞTIRMA BULGULARI	27
5.1. Metot Geliştirilmesi ve Analitik Parametreler	27
5.2. pH Etkisi.....	31
5.3. Zamanın Etkisi.....	32
5.4. Karıştırma Hızının Etkisi.....	33
5.5. Sıcaklığın Etkisi.....	34
5.6. Konsantrasyonun Etkisi.....	35
5.7. Biyokütle Miktarının Etkisi.....	36
5.8. Desorpsiyon.....	36
5.9. Kinetik	37
5.10. İzoterm.....	38
5.11. Biyokütle Karakterizasyonu	40
6. TARTIŞMA VE SONUÇ	45
KAYNAKLAR.....	47
ÖZGEÇMİŞ.....	53

KISALTMALAR

µl	: Mikrolitre
DB86	: Direct Blue 86
dk	: Dakika
g	: gram
L	: Litre
M	: Molarite
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
nm	: Nanometre
RY145	: Reaktive Yellow 145
UV/Vis	: Ultraviyole Visible Spektrofotometre



SİMGELER

$^{\circ}\text{C}$: Santigrat derece [Birim]
CaCO_3	: Kalsiyum karbonat
$dA/d\lambda$: Absorbans/Dalga boyu türevi [Birim]
HCl	: Hidroklorik asit
NaOH	: Sodyum hidroksit
t	: Zaman [Birim]
λ	: Dalga boyu [Birim]



TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1. Reactive Yellow 145 boyasının kimyasal özellikleri (Ulusal Biyoteknoloji Bilgi Merkezi, 2024).	4
Tablo 2.2. Direct Blue 86 boyasının kimyasal özellikleri (Ulusal Biyoteknoloji Bilgi Merkezi, 2024).	5
Tablo 5.1. Boyalara ait kalibrasyon doğru denklemleri, tayin katsayıları LOD ve LOQ değerleri.....	29
Tablo 5.2. Metoda ait %R ve %BSS değerleri.	30
Tablo 5.3. RY145 ve DB86 boyar maddelerinin yalacı birinci ve ikinci dereceden kinetik modelleri.	38
Tablo 5.4. RY145 ve DB86 boyar maddelerinin izoterm eşitlikleri.	39
Tablo 5.5. RY145 ve DB86 boyalarının FTIR pikleri.....	42



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1. Reactive Yellow 145 molekül yapısı	4
Şekil 2.2. Direct Blue 86 molekül yapısı	5
Şekil 5.1. DB86 ve RY145 boyalarının absorpsiyon spektrumları	27
Şekil 5.2. DB86 ve RY145 için kalibrasyon grafiğinin 1. türevi	28
Şekil 5.3. RY145 boyar maddesinin kalibrasyon grafiği	28
Şekil 5.4. RY145 boyar maddesinin kalibrasyon grafiği	29
Şekil 5.5. DB86 ve RY145 boya karışımının <i>U. chartarum</i> ile gideriminde başlangıç pH'nın etkisi	32
Şekil 5.6. Sıfır yük noktası tayini	32
Şekil 5.7. DB86 ve RY145 boya karışımının <i>U. chartarum</i> ile gideriminde zamanın etkisi	33
Şekil 5.8. DB86 ve RY145 boya karışımının <i>U. chartarum</i> ile gideriminde karıştırma hızının etkisi	34
Şekil 5.9. DB86 ve RY145 boya karışımının <i>U. chartarum</i> ile gideriminde sıcaklığın etkisi	35
Şekil 5.10. DB86 ve RY145 boya karışımının <i>U. chartarum</i> küfü ile gideriminde boya konsantrasyonunun etkisi	35
Şekil 5.11. DB86 ve RY145 boya karışımının gideriminde <i>U. chartarum</i> biyokütlesinin miktarının etkisi	36
Şekil 5.12. DB86 ve RY145 boya karışımlarının <i>U. chartarum</i> biyokütlesi ile desorpsiyon çalışmaları	37
Şekil 5.13. DB86 boyar maddesi için yalancı birinci ve ikinci dereceden kinetik modelleri	38
Şekil 5.14. RY145 boyar maddesi için yalancı birinci ve ikinci dereceden kinetik modelleri	38
Şekil 5.15. DB86 boyar maddesi için Langmuir (a) ve Freundlich (b) izoterm modellerinin grafikleri	40
Şekil 5.16. RY145 boyar maddesi için Langmuir (c) ve Freundlich (d) izoterm modellerinin grafikleri	40
Şekil 5.17. Canlı (a) ve işlem görmüş ölü biyokütle (b) mikroskop resimleri	41
Şekil 5.18. RY145 boyar maddesinin FTIR spektrumu	43
Şekil 5.19. DB86 boyar maddesinin FTIR spektrumu	43
Şekil 5.20. <i>U. chartarum</i> FTIR spektrumu	44
Şekil 5.21. Biyosorpsiyon sonrası <i>U. chartarum</i> FTIR spektrumu	44



REACTIVE YELLOW 145 VE DIRECT BLUE 86 BOYA KARIŞIMININ İNAKTİF *ULOCADIUM CHARTARUM* KÜFÜ İLE BİYOSORPSİYONU

ÖZET

Çevre kirliliği tüm dünyada önemini koruyan bir konudur. Ülkelerin nüfusunun artması ve buna bağlı olarak gereksinimlerin fazlalaşması endüstriyellemeyi de hızlandırmıştır. Ülkemizde önemli yer tutan sanayi kollarından birisi de tekstil endüstrisidir. Özellikle Marmara bölgesinde pek çok tekstil fabrikası mevcuttur. Tekstil fabrikalarının en önemli atığı ise boyalardır. Boyaların deşarj edilmeden önce arıtılması gerekmektedir. Arıtma proseslerinin şirketlere maliyet getirmesi pek çok fabrikanın arıtma kısımlarının çalıştırılmamasına veya kısmi çalıştırmasına neden olmaktadır. Maliyetlerin azaltılması için yenilikçi giderim çalışmalarına ihtiyaç duyulmaktadır. Hali hazırda kullanılan boya arıtım tekniklerinin başında elektrokimyasal yöntemler, adsorpsiyon ve bazı fiziksel filtreleme çeşitleri gelmektedir. Elektrokimyasal yöntemler etkili bir arıtım sağlasa da elektrik kullanımı nedeniyle maliyeti diğer yöntemlere göre oldukça fazladır. Filtreleme yöntemleri ise her zaman yeterli bir arıtım sağlayamamaktadır. Adsorpsiyon yöntemleri hem kullanılan adsorbanların ucuzluğu hem de yöntemin verimli ve kolay uygulanabilirliği sayesinde tercih edilen, filtreleme yöntemleri ile de birleştirilebilen pratik bir yöntemdir. Yöntemde killer gibi doğada var olan adsorbanlar kullanılabilmesi gibi çeşitli işlemlerden geçirilerek adsorban haline getirilebilen maddeler de kullanılabilir. Seçilecek adsorbanın ucuz, kolay elde edilebilir ve etkili olmasının yanında giderim işlemlerine dayanıklı olması gerekmektedir. Adsorban olarak kullanılan malzeme çözünerek çevreye zarar vermemeli ve tekrar kullanılabilirliğe uygun olmalıdır. Mantarlar bahsedilen adsorban özelliklerine uygundur. İzole edildikten sonra uygun koşullarda saklanması durumunda sporlardan tekrar üretilmeleri maliyetlerini oldukça düşürmektedir. Ayrıca küflerin belirli besi ortamlarında sporlarının büyümesi oldukça kolay olduğundan fazlaca miktarda elde edilebilmektedirler. Mantarların biyolojik bir tür olması yapılan adsorpsiyon işleminin biyosorpsiyon olarak adlandırılmasına neden olmaktadır. Küfler ile yapılacak giderim işlemlerinin bir adsorpsiyon işlemi olabilmesi için büyüme aşamalarından sonra öldürülmeleri gerekmektedir. Ölü küflerin hücre duvarlarında var olan fonksiyonel gruplar adsorpsiyon işleminden sorumlu olmaktadır. Bu gruplar uygun pH ortamlarında iyonlaşarak boyaların fonksiyonel grupları ile etkileşebilmektedir. Tekstil sektöründe kullanılan boyalar tek çeşit olmayıp farklı sınıflara ait boyalar atık sularda bulunabilmektedir. Tekstil atık sularındaki bu karışım durumu boyaların tekil analizlerini zorlaştırmaktadır. Giderim verimini görebilmek için boyaların ayrı ayrı analiz edilebilmeleri gerekmektedir. Bunun için ayırım metotları kullanılabilir de teçhizat veya makine kullanımı gerektirdiğinden ve analiz işlem süresini arttırmaktadır. Spektrofotometrik analizler ile boyanın adsorpsiyonun ölçülmesi ve buna bağlı hesaplamalar yapılarak tekli boyalar analiz edilebilmektedir. Boya karışımı olması durumunda ise boyaların adsorpsiyon bantlarının çakışması analizlerin

yapılamamasına neden olmaktadır. Türev spektrometri yöntemleri çakışan absorpsiyon bantlarını analiz edebilmeyi sağlamaktadır. Bu yöntemlerde absorpsiyon dalga boylarının türevlerinin alınması gerekmektedir. Oluşan yeni türev spektrumunda iki boyadan birinin sinyalinin sıfır veya sıfıra yakın olduğu dalga boyunda diğer boyanın sinyalinin yüksek olması beklenir. Eğer bu sıfır kesim noktaları her iki boya içinde oluşturulabiliyorsa bu dalga boylarında oluşturulan kalibrasyon doğruları sayesinde boyaların tekil analizleri karışım içinde tayin edilebilmektedir. Birinci türev sonunda oluşturulan spektrumda sıfır kesim noktalarının oluşmaması durumunda ikinci türev alınarak bu noktaların oluşup oluşmadığı incelenebilmektedir. Böylece en basit ve ucuz cihazlar arasında yer alan mor ötesi-görünür bölge spektrofotometreler kullanılarak karışım analizleri yapılabilmektedir.

Yapılan tezde Reactive Yellow 145 (RY145) ve Direct Blue 86 (DB86) tekstil boya karışımının *Ulocladium chartarum* MRC72584 küfü ile biyosorpsiyonu incelenmiştir. RY145 azo boyar sınıfına aitken DB86 ise ftalosiyanın sınıfında yer almaktadır. Bahsi geçen bu iki boya aynı çözelti ortamında bulunması durumunda absorpsiyon dalga boyları çakışmaktadır. Biyosorpsiyon işleminde çözeltilerde kalan boya konsantrasyonlarının bulunabilmesi için birinci türev yöntemi kullanılmıştır. Birinci türev spektrumunda 477,6 nm'de DB86 boyasının sinyali sıfıra yakinken RY145 boyasının sinyalinin sıfırdan farklı olduğu görülmüştür. Bu sayede RY145 boyasının analizinin yapılabilmesi için 477,6 nm'de kalibrasyon doğrusu oluşturulmuştur. Benzer şekilde DB86 için ise RY145'in sinyalinin sıfıra yakın olduğu 602,0 nm seçilmiş ve bu dalga boyunda kalibrasyon doğrusu oluşturulmuştur. Geliştirilen bu tayin metodunun kalitatif tayin limiti (Limit of detection, LOD) ve kantitatif tayin limiti (Limit of quantitation, LOQ) boyalar için ayrı ayrı hesaplanmıştır. Metodun doğruluğu hazırlanan 15 karışımın yüzde geri kazanım (Recovery, %R) değerleri ile bulunmuştur. Metodun kesinliği ise yüzde bağıl standart sapma (Relative standart deviation, %RSD) değerleri hesaplanarak incelenmiştir.

Küf biyosorpsiyon çalışmalarında kullanılabilmesi için uygun besi ortamında üç gün büyütülmüştür. Süzme işlemi sonunda elde edilen küf otoklav ile öldürüldükten sonra etüvde kurutulmuştur. Biyosorpsiyon denemeleri ölü küfün çözelti ortamına ilavesi (Batch yöntemi) ile yapılmıştır. İşlem sonrasında çözelti santrifüj edilmiş ve üst çözelti UV-Vis spektrofotometresinde ölçülmüştür. Maksimum giderimin elde edilebilmesi için farklı işlem parametreleri incelenmiştir. pH 2-12 arasında incelenen boya karışım çözeltilerinin pH etkisinde her iki boya için de en iyi giderim pH 4'te elde edilmiştir. Orbital çalkalayıcı da yapılan biyosorpsiyon işleminde incelen diğer parametreler, zamanın etkisi (15 – 120 dk), karıştırma hızı (50 – 200 rpm) ve çözelti sıcaklığıdır (20 –50 °C). Kullanılan küf miktarı arttırıldıkça her iki boya için daha iyi giderim verimi elde edilmişken, boya konsantrasyonunun arttırılması ile giderim verimleri düşmüştür. Yapılan denemeler sonucunda 1,0 g ölü *Ulocladium chartarum* küfünün pH 4'te, 60 dk'da, 125 rpm karıştırma hızında, 25 °C'de, 50 mg/L boya konsantrasyon (her bir boyadan) karışımı ile biyosorpsiyon çalışması yapıldığında %100 giderim verimi elde edilebildiği sonucuna varılmıştır.

BIOSORPTION OF REACTIVE YELLOW 145 AND DIRECT BLUE 86 DYE MIXTURE BY INACTIVE *ULOCLADIUM CHARTARUM* MOLD

SUMMARY

Environmental pollution is still an important issue all over the world. The increased population and the rising demands have also accelerated industrialization. The textile industry is one of the important fields in our country. There are several textile factories in the Marmara region. It has the second-highest share in the economy after the automotive sector. The textile industry ranks first in using large amounts of water and dyestuffs. Due to stable structures, aromatic hydrocarbons such as benzene and naphthalene and their derivatives are used for low-cost synthesis of dyestuffs. The most important waste of textile factories is dyes. Dyes must be purified before being discharged. The textile industry's polluted wastewater negatively affects public health and the environment. Harmful chemical compounds negatively affect living biodiversity by creating complex structures and disrupting the metabolism of aquatic organisms. Dyes, generally of synthetic origin and complex, cause more difficult biodegradation due to their stable structure and toxic effects on aquatic creatures. Purification processes bring costs to companies and many factories not to operate these sections or to operate them partially. Innovative removal studies are needed to reduce costs. The currently used main dye treatment techniques are electrochemical methods, adsorption, and some types of physical filtration. Although electrochemical methods provide effective treatment, their cost is considerably higher than that of other methods due to electricity use. Filtering methods cannot always provide sufficient purification. Adsorption methods are practical and preferred due to the cheapness of the used adsorbents and their efficiency and ease of applicability. They can also be combined with filtering methods. The removal occurs when atoms, ions, or molecules adhere to the surface of the adsorbent in the adsorption process. There are different types of adsorption. The Van der Waals force is responsible for the removal in the physical adsorption process. The reversible adsorption occurs, and regeneration is easy due to weak forces. The adsorption percentages decrease as the temperature increases because of the leaving adsorbed molecules. In chemical adsorption, chemical bonding (usually covalent) occurs between the adsorbent and the adsorbate. Adsorption is monolayer. The removal stops when the active sites on the surface to bind molecules run out. The increasing temperature caused a stronger bond between the adsorbent and the solute in chemical adsorption. Ion exchange adsorption is the accumulation of ions on the adsorbate surface via electrostatic interaction. The adsorbate and adsorbent surfaces should have opposite charges to form an interaction. Ions with a higher charge are adsorbed better. Adsorption mainly depends on the chemical and physical properties of the adsorbent and adsorbate. The adsorption capacity of small-sized adsorbents is higher due to increased surface area. The other affecting factors are pH, shaking time, temperature, and shaking speed. The solution's pH value affects the adsorbent's charge and adsorbate. In the acidic solutions, the adsorbent surface

becomes more positively charged. Thus, negatively charged ions can interact with the surface. Similarly, at basic pH, the adsorbent surface becomes more negatively charged, and positively charged ions can be adsorbed. Adsorption is generally exothermic, and adsorption capacity decreases with increasing temperature. The adsorption rate is controlled by film diffusion, which is determined by the shaking speed. The film diffusion rate is the limiting factor since the liquid film thickness around the particle will be high at low mixing speeds. The rate of film diffusion increases when adequate mixing is achieved. As the mixing time increases, the interaction change of the adsorbent and adsorbate increases. Thus, the adsorption increases and reaches equilibrium after a while.

Some natural materials, such as clays, can be directly used as adsorbents, and some natural and unnatural substances can also be converted to adsorbents. The chosen adsorbents must be cheap, easily obtainable, efficient, and resistant to removal processes. The used material should not pollute the environment by dissolving and should be suitable for reusability. Microorganisms, such as bacteria, fungi, and algae, can biodegrade or bioaccumulate dyestuffs from wastewater. These approaches include dye removal with live and dead cells. Biodegradation is possible with living cells, but it has some limitations, such as the required nutrient medium, the toxic effect of higher concentrations of dyes, and the extended time necessary. Fungus are suitable for the mentioned adsorbent properties for adsorption. The fungus can be reproduced from spores over and over if stored under appropriate conditions after isolation. This property significantly reduces the process cost. Also, they can be obtained in large quantities in specific nutritional growth mediums. The fungi are a biological species that causes the adsorption process called biosorption. The fungi should be killed after the growth stages for use in the adsorption process. Functional groups on dead fungus cell walls are responsible for the adsorption process. These groups can ionize in inappropriate pH environments and interact with the functional groups of the dyes.

The used dyes are not of a single type in the textile industry. They belong to different classes: azo, anthraquinone, phthalocyanine, sulfur, nitro and nitroso, carbonyl, and indigo. The azo class dyes contain $-N=N-$ groups in the structure and the highest number of dye types among the dye classes. The different forms of azo dyes are used in the cosmetics and food industry as well as the textile industry. Azo dyes may differ according to their structure, such as the number of azo bonds and aromatic side groups. Phthalocyanines class are the synthetic complex dyes that contain metal ions to the phthalocyanine ring. It is formed by combining four isoindole rings and auxochrome groups. Different classes of dyes can be found as a mixture in wastewater. The individual analyses of dyes in such mixture solutions in textile wastewaters can be complicated. The dyes must be analyzed separately to analyze the removal efficiency. Although separation methods can be used for this purpose, the requirement of equipment or machinery and increased analysis time are the negative side of the processes. Single dyes can be analyzed by measuring the absorption of the dye with spectrophotometric analysis and related calculations. In the mixture, the analysis becomes impossible due to the overlapping absorption bands of dyes. Derivative spectrometry methods enable the analysis of overlapping absorption bands via the calculated derivatives of the absorption wavelengths. In the derivative spectrum, the signal of one of the two dyes should be zero or close to zero, and the other should be high at a wavelength point. If these zero crossing points can be created for both dyes, individual analyses can be made in the mixture via the created calibration curves at these wavelengths. If zero crossing points are not created in the first derivative

spectrum, the second derivative spectrum can be plotted and examined. Thus, mixture analyses can be performed using an ultraviolet-visible spectrophotometer, the simplest and cheapest device.

The adsorption isotherm is the relationship between the amount of adsorbed solute and the equilibrium concentration of the adsorbate in solution at constant temperature. The adsorption process continues until an equilibrium is reached between the amount of adsorbed solute on the adsorbent surface and the amount of adsorbate remaining in the solution. The most commonly used are Langmuir and Freundlich isotherms. The Langmuir isotherm describes monolayer homogeneous adsorption. It assumes that the adsorbent surface is in the same energy. Isotherm parameters are calculated with the graph drawn between the remaining equilibrium concentration (C_e , x-axis) and the remaining equilibrium concentration/amount of adsorbed solute (C_e/q_e , y-axis). In the Freundlich isotherm, the graph is drawn between the logarithm of the remaining equilibrium concentration ($\log C_e$, x-axis) and the adsorbed solute amount ($\log q_e$, y-axis). The Freundlich isotherm model describes multilayer heterogeneous adsorption. This model suggests that biosorption increases with raised concentration. On the other hand, kinetic models are equations used to determine the adsorption mechanism and adsorption time. The graph is drawn between time (t , x-axis) and the \ln value of $q_e - q_t$ (y-axis, removed dye amount at equilibrium - removed dye amount at any time) to calculate the pseudo-first-order kinetic model parameters. The graph between time (t , x-axis) and q_t/t (y-axis) values is drawn to calculate the parameters in the pseudo-second-order kinetic model.

In the thesis, *Ulocladium chartarum* MRC72584 fungus was used for the biosorption of Reactive Yellow 145 (RY145) and Direct Blue 86 (DB86) textile dye mixture. RY145 belongs to the azo dye class, and DB86 belongs to the phthalocyanine class. The absorption wavelengths of these two dyes overlap in the mixture solution. The first derivative method was used to calculate dye concentrations. In the first derivative spectrum, the signal of the DB86 was close to zero at 477.6 nm, and the signal of the RY145 was different from zero. Thus, the calibration curve was created at 477.6 nm to analyze the RY145. Similarly, for DB86, 602.0 nm, where the signal of RY145 is close to zero, was selected, and the calibration curve was created at this wavelength. The limit of detection (LOD) and limit of quantitation (LOQ) values of the developed method were calculated separately for the dyes. The method's accuracy was evaluated by the recovery percentage (R%) values of the 15 prepared mixtures. The method's precision was examined by calculating the relative standard deviation (RSD%) values.

The fungus was grown in the nutritional medium for three days, and the obtained fungus was filtered and then killed in an autoclave. The dead fungus is dried in an oven before use. Biosorption experiments were performed by adding dead fungus to the dye mixture solution. After the process, the solution was centrifuged, and the upper solution was measured using a UV-Vis spectrophotometer. Different process parameters were examined to achieve maximum removal. The pH effect was examined between pH 2 – 12, and the best removal for both dyes was obtained at pH 4. The other performed parameters were the effect of time (15 - 120 min), stirring speed (50 - 200 rpm), and solution temperature (20 - 50 °C) using an orbital shaker. The increased amount of dead fungus increased removal efficiencies. Also, the raised dye concentrations decreased the removal percentages. As a result, 100% biosorption was achieved using 1.0 g of dead *Ulocladium chartarum* fungus at pH 4, 60 min, 125 rpm stirring speed, 25 °C, with a mixture of 50 mg/L dye concentration (from each dye).

The biosorption better fits the pseudo-second-order kinetic model and Langmuir isotherm for both dyes.



1. GİRİŞ

1980'li yıllarında başlayan tekstil sektörü, Türkiye için en önemli sektörlerinden biridir ve gelişimini sürdürmektedir. Dışsatımın %34'ünü, dışalımın ise %8'ini oluşturan tekstil sektörü; Türkiye ekonomisi içinde otomotiv sektöründen sonra 2. sırada en yüksek paya sahiptir (Özgür, 2006). Pek çok endüstri; kimyasalları ve suyu oldukça fazla kullanmaktadır. Fazla miktarlarda su ve boyar madde kullanımında ilk sırayı tekstil endüstrisi almaktadır. Boyar maddelerin içerikleri; benzen, naftalin, antrasen vb. aromatik hidrokarbonlardan düşük maliyetle sentezi ile elde edilmekte, kararlı yapısı nedeniyle de tekstil, ilaç, gıda vb. endüstrilerde kullanımı gittikçe yaygınlaşmaktadır. Tekstil endüstrisinin atık suları, biyokimyasal oksijen ihtiyacı ve yüksek kimyasal talepleri ve toksik etkisinden ziyade, renk açısından da artırılması gereken sorunlardan biridir (Aksu, 2005).

Atık sulara karışan tekstil endüstrisi kimyasalları, toplum sağlığına ve çevreye olumsuz etki etmektedir. Zararlı kimyasal bileşikler içeren atık tekstil boyaları, kompleks yapılar oluşturup, sucul canlı metabolizmasını bozarak, canlı biyoçeşitliliğini olumsuz yönde etkilemektedir (Santos, 2005). Genellikle sentetik kökenli ve kompleks olan boyalar, kararlı yapıları yüzünden daha zor biyolojik parçalanmaya sebep olur ve sudaki yaşayan canlılara toksik etki gösterir. Bu etkilerden dolayı boyar maddelerin atıksulardan giderilmesi gerekmektedir (Aksu, 2005).

Boyarmadde giderim yöntemlerinden bazıları kimyasal çöktürme, ters osmoz, membran, iyon değişimi, çöktürme, adsorpsiyon, biyosorpsiyon vb. gibi fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemleri kapsar (Sarıkçı, 2013).

Atık sularda boyar maddelerin gideriminde biyolojik olarak parçalanabilen veya biyobirikim yapabilen bazı mikroorganizmalar üzerine çalışmalar yaygınlaşmış; bakteri, mantar, alg gibi mikroorganizmalar bu tür çalışmalarda kullanılmıştır. Kaynak araştırmasında farklı yaklaşımlar görülmüştür. Bu yaklaşımlar canlı ve ölü hücreler ile boya giderimidir. Canlı hücre ile biyolojik olarak parçalanma söz konusu olup bazı kısıtlamaları vardır. Canlılığın devamlılığı için besin ortamı, fazla konsantrasyona sahip boyalarda üremesinin durması ve oldukça fazla zaman harcanması bu

kısıtlamalardan bazılarıdır. İnaktif (ölü) hücre ile yapılan adsorpsiyonsa biyosorpsiyon olarak bilinir ve ölü hücreler ile çalışmak sonucunda daha verimli giderimler elde edilir (Aksu, 2005).

Bu tez çalışmasında tekstil endüstrisinde kullanılan Reactive Yellow 145 ve Direct Blue 86 boya karışımlarının *Ulocladium chartarum* MRC72584 kuru biyokütlesi ile biyosorpsiyonu incelenmiştir. Ayrıca çeşitli parametreler ile en verimli giderim koşulları belirlenmesi için pH, zaman, sıcaklık, küf miktarı, boya konsantrasyonu ve karıştırma hızı denemeleri yapılmıştır.



2. TEKSTİL ENDÜSTRİSİNDE KULLANILAN BOYAR MADDELER

2.1. Tekstil Endüstrisinde Boyar Maddelerin Genel Özellikleri

Boyar madde; maddelere rengini veren organik bileşikler olup, uygulandığı substrata kimyasal olarak bağlanan ve renkli olan maddeler olarak tanımlanabilir. Uygulandığı substratın kimyasal yapısını değiştirerek özellikle tekstil endüstrisinde kumaşa bağlanabilme özelliğinden dolayı tutunur ve boyama süreçlerinde kullanılır. Boyar maddelerin yapısında yer alan karbon ve hidrojen içeren hidrokarbonlara, kromofor adı verilen yapıların bağlanmasıyla renksiz olan yapıları renkli hale gelir (Kabay, 2002). Kromofor grupları; azo (-N=N-), karbonil (=C=O), etilen (=C=C=), nitro (-NO₂), karboamino (=C=NH), tiyokarbonil (=C=S) ve nitrozo (-N=O) gruplarını içeren çift bağlı yapılardır. Kromofor dışında ise fenolik (-O-C₆H₅), hidroksil (-OH), tiyohidroksi (-SH), metoksi (-OCH₃), sülfonik asit (-SO₃H) ve amino gruplarını (-NH₂, -NHR, -NR₂) içeren oksokrom grupları vardır (Sarıkçı, 2013).

2.2. Tekstil Endüstrisinde Boyar Maddelerin Sınıflandırılması

2.2.1. Kimyasal içeriğine göre boyar maddeler

Kimyasal içeriğine (kromofor gruplarına) göre tekstil endüstrisinde kullanılan; azo boyar, antrakinon, ftalosiyonin, kükürt, nitro-nitrozo, karbonil ve indigo boyar maddeleri olmak üzere yedi sınıfta incelenmektedir.

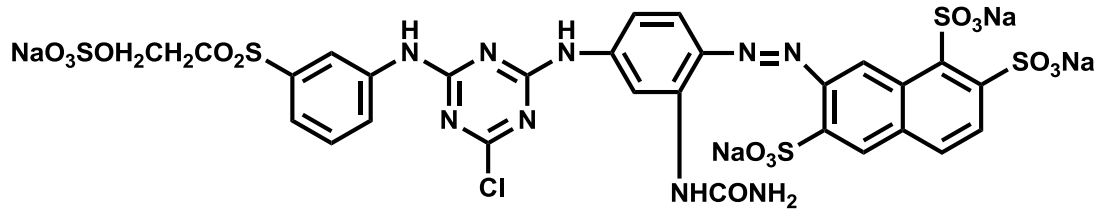
2.2.1.1. Azo boyar maddeler

Boyar maddeye absorpsiyon özelliği kazandıran azo (-N=N-) gruplarının varlığıdır. Bu boyar maddeler boya sınıfları içinde sayıca en fazla boya çeşidine sahip olan sınıftır. Doğal boyar madde olarak karşımıza çıkmazken, sentetik olarak elde edilen azo boyar maddeler diazolama ve katılma tepkimesi ile elde edilir (Manav, 2014).

Azo boyar maddeler oldukça farklı formlarda bulunur ve tekstil endüstrisi dışında kozmetik, gıda sanayinde de kullanılır. Azo boyar maddeler yapılarına göre farklılık gösterebilir ve azo bağ sayısı (bir, iki, üç bağ) değişkenlik gösterir. Bazı moleküllerde azo gruplarına bağlı aromatik gruplar da mevcuttur. Azo boyar maddelerin farklı renk

yoğunluklarının olması azo gruplarına bağlı aromatik yan gruplardan kaynaklanır (Asri, 2021).

Bu çalışmada kullanılan boyalardan biri Reactive Yellow 145 boyası azo boyar madde sınıfına girer. Şekil 2.1’de molekül yapısı ve Tablo 2.1’de kimyasal özellikleri gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Reactive Yellow 145 molekül yapısı.

Tablo 2.1. Reactive Yellow 145 boyasının kimyasal özellikleri (Ulusal Biyoteknoloji Bilgi Merkezi, 2024).

Moleküler formül	IUPAC Adı	M _A (g/mol)
C ₂₈ H ₂₀ ClN ₉ Na ₄ O ₁₆ S ₅	Tetrasodyum;7-[[2-(karbamoilamino)-4-[[4-kloro-6-[3-(2-sülfonatooksietilsülfonil)anilino]-1,3,5-triazin-2-il]amino]fenil]diazetil]naftalin-1,3,6-trisülfonat	1026,3 g/mol

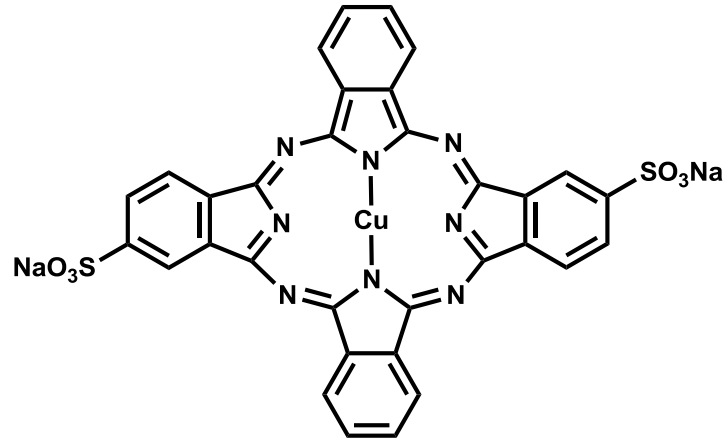
2.2.1.2. Antrakinon boyar maddeler

Tekstil endüstrisinde azo boyar maddelerden sonra en sık kullanılan boyar maddelerdir. Geniş renk spektrumu ve dalga boyu aralığına sahiptir. Antrasen halkasının yükseltgenmesiyle oluşan antrakinon yapısının aromatik oluşundan dolayı kolay kolay doğada bozunmaz ve parçalanmaz (Manav, 2014).

2.2.1.3. Ftalosiyanın boyar maddeler

Ftalosiyanın halkasına farklı grupların ve metal iyonlarının eklenmesiyle oluşan kompleks, sentetik boyar maddelerdir. İzindol halkalarından 4 tanesi birleşerek oluşur ve bu halkadaki karbonlara çeşitli oksokrom gruplar bağlanırsa sentetik boyalar meydana gelir. Suda çözünebilir yapılara sahip olması, pamuk için boyanabilir madde olarak kullanılmasını sağlar (Çerlek, 2005).

Bu çalışmada kullanılan boyalardan bir diğeri Direct Blue 86 boyası ftalosiyanın boyar madde sınıfına girer. Şekil 2.2’de molekül yapısı ve Tablo 2.2’de kimyasal özellikleri gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Direct Blue 86 molekül yapısı.

Tablo 2.2. Direct Blue 86 boyasının kimyasal özellikleri (Ulusal Biyoteknoloji Bilgi Merkezi, 2024).

Moleküler formül	IUPAC Adı	M _A (g/mol)
C ₃₂ H ₁₄ CuN ₈ Na ₂ O ₆ S ₂	Bakır; disodyum; 2,11,20,29,38,40-heksaza-37,39 diazanidanonasiklo[28.6.1.1 3,10 .1 12,19 .1 21,28 .0 4, 9 .0 13,18 .0 22,27 .0 31,36]tetraconta1(36),2,4(9),5,7, 10(40),11,13,15,17,19,21(38),22(27),23,25,28,30,32,34 -nonadekaen-6,24-disülfonat	780,2 g/mol

2.2.1.4. Kükürt boyar maddeler

Suda çözünmeyen, yüksek molekül ağırlıklı, aromatik bileşiklere kükürt, sodyum sülfür ya da sodyum polisülfür eklenmesiyle oluşan boyar maddelerdir. Ucuz olmasından dolayı pamuk boyama için kullanılırken, yün ve ipekte kimyasal etkilere karşı hassas oluşundan dolayı tercih edilmez (Kaplan, 2019).

2.2.1.5. Nitro-Nitrozo boyar maddeleri

Genelde aromatik organik bileşikler olup, yapısında nitro ya da nitrozo grubu içerir. Absorpsiyon kapasitesi çok yüksek olan bir kromofor değildir ama bu kromofor grubunda yer alır (Kalkan Koçoğlu, 2022).

2.2.1.6. Karbonil boyar madde

Yapısında en az iki karbonil grubu içeren, konjuge çift bağ taşıyan boyar maddelerdir (Kabay, 2002).

2.2.1.7. İndigo boyar madde

İndigo boyar maddesi doğal ve sentetik elde edilebilen, pamuklu kumaşların boyanmasında hatta kot boyası olarak bilinen boyar maddedir (Kabay, 2002).

2.2.2. Boyanın uygulanma şekline göre boyar maddeler

Boyanın uygulanma şekline göre tekstil endüstrisinde kullanılan; asidik, bazik, direct, mordan, pigment, dispersiyon ve reaktif boyar maddeleri olmak üzere yedi sınıfta incelenmektedir.

2.2.2.1. Asidik boyar maddeler

Boyar maddelerinin birçoğu suda çözünebilen yapıya sahip sülfonik gruplarını ve bir miktar da karboksilik asitlerin tuzlarını içerir. Anyonik boyalar olarak da bilinen asidik boyar maddelerin tekstildeki uygulama şeklinin asidik banyolarda yapılmasından ileri gelir. Genellikle yün, elyaf, ipek, deri ve kağıdın boyanmasında kullanılır (Ulaş, 2015).

2.2.2.2. Bazik boyar maddeler

Molekülün renkli kısmı sulu çözeltisinde pozitif yük haline geçtiği için katyonik boyar madde olarak da bilinir ve organik bazların hidoklorür, asetat tuzları şeklinde bulunur. Bazik boyar maddeler kağıt, akrilik elyaf (orlon) ve naylon boyanmasında kullanılır (Taçi, 2022).

2.2.2.3. Direkt boyar maddeler

Tekstil endüstrisinde uygulanmasının kolay olması, ucuz ve boyama yapılacak olan maddenin yapısına zarar vermeden bağlanmasından dolayı oldukça yaygın kullanımı mevcuttur. Tıpkı anyonik boya maddeler gibi suda çözünebilen grupları vardır. Bu sayede herhangi bir işleme gerek duyulmadan yün, elyaf, ipek gibi malzemeye doğrudan tutunabilir (Kaplan, 2019).

2.2.2.4. Mordan boyar maddeler

Mordan; herhangi bir boyayı kimyasal olarak bağlayan ve onu tutan iyon olarak tanımlanabilir. Demir, kalay, krom, alüminyum gibi katyonların boyar madde molekülleri ile suda çözünmeyen kompleksleri oluşturur. Bu tuzlar mordan boya olarak kullanılır (Ulaş, 2015).

2.2.2.5. Pigment boyar maddeler

Genellikle suda ya da organik çözücülerde çözünmezler. Kimyasal bağlanma veya emilim gerçekleştirmezler. Boya emülsiyon şeklinde elyaf yüzeyine emdirilerek yapısını bozmasından ve kumaşa sertlik vermesinden dolayı çok tercih edilmez (Ulaş, 2015).

2.2.2.6. Dispersiyon boyar maddeleri

Dispersiyon boyar maddeler, $-NH_2$ ve $-OH$ grupları olan, düşük moleköl ağırlıklı bileşiklerdir. Sudaki çözünürlüğünün az olması ancak zayıf etkileşim kurabilmesinden dolayı, homojen olmayan boyama gerçekleştiren boyar maddelerdir. Boyama sırasında, elyaf ile boyar maddedeki bu grupları arasında hidrojen bağı kurulur (Kabay, 2002).

2.2.2.7. Reaktif boyar maddeleri

Hidrofilik özelliği ve kromofor gruplarının varlığından dolayı tekstil endüstrisinde en geniş kullanıma sahip reaktif boyar maddelerdir. En önemli özelliği ise güçlü etkileşime girerek kovalent bağ oluşturması, reaktif boyar maddeleri diğerlerinden ayırır. Düşük moleköl ağırlığı ve yüksek çözünürlükte olması, ucuz olması, boyamanın kolay gerçekleşmesi ve çeşitli maddelerde (selüloz, ipek, yün, pamuk, deri vb.) kullanılabilir olması en fazla tüketilen boyar maddeler arasında ilk sırada yer almasına etkendir (Kaplan, 2019).



3. TEKSTİL ENDÜSTRİSİNDE ATIK SULARIN GİDERİMİ

3.1. Atık Sular

Nüfus artışı ile yaygınlaşan evsel, tarımsal, endüstriyel kaynaklarının kullanımı sonucu kirlenen ve kısmen ya da tamamıyla kullanılmaz hale gelen sulara atık su denilmektedir. Doğrudan veya dolaylı yoldan karışan atık suların akarsu, göl, deniz ve yeraltı suları alıcı ortamına göre belirli limitlendirilmiş değerleri olup, bu limit değerine uymayan kirlenmeleri belirli atık su arıtım tesislerinde prosesler ile giderim yapılması yükümlülüğü vardır. Su kaynaklarının hızla tükendiğini varsayarak, azalan kaynak suların kirlenmesine engel olmak için alıcı ortamlardan atık suların doğru şekilde arıtılması ve atık su karakterizasyonunun yapılması oldukça önem arz eder (Yalçın, 2022).

Tekstil endüstrisinde fazla miktarlarda su tüketilir ve suyun bir kısmı bir dizi işlemlerden geçerek zararlı kimyasallar içeren atık su haline geçer. Doğrudan ya da dolaylı olarak arıtılmadan çevreye bırakılması sonucunda zararlı etkileri ortaya çıkabilmektedir. Boya ve tekstil endüstrisinde ortaya çıkan atık suların arıtma sistemleri, atık suyun bileşimine bağlı olarak gerçekleştirilmelidir (Namal, 2017).

3.2. Tekstil Endüstrisinde Atık Su Giderimi

En yaygın kullanılan tekstil atık su giderim yolları ise sedimentasyon, flotasyon, koagülasyon, flokülasyon, iyon değişimi, adsorpsiyon ve membran filtrasyonu gibi fiziksel ve fizikokimyasal yöntemler, kimyasal indirgeme ve yükseltgeme yöntemleri, mikroorganizmalar aracılığıyla uzaklaştırılmasını içeren biyolojik yöntemler ve elektrodializ gibi elektrokimyasal yöntemler olarak sıralanabilir (Namal, 2017).

3.2.1. Sedimentasyon

Fiziksel arıtma, sudaki yüzeydeki katı maddeleri ve benzeri yüzen maddeleri ve dipte çözülmüş maddeleri uzaklaştırır. Bu maddelerin uzaklaştırılması için kum tutucular, elekler, çöktürme tankları ve sedimentasyon havuzları gibi çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Sedimentasyon havuzlarının fiziksel arıtmada önemli bir rolü vardır

ve suyun sedimentasyon havuzlarında iki saat bekletilmesi maddelerin çökeltilmesi için yeterli olabilmektedir (Arslan, 2011).

3.2.2. Flotasyon

Askıda katı veya sıvı fazlar yüzeye çıkarak hava kabarcıkları oluşturur ve askıdaki katıları veya sıvı fazları (genelde yağ) uzaklaştırmada kullanılan yöntem flotasyon denir. Daha sonra yüzeyde bulunan maddeler ortamdan uzaklaştırılır. Bu yöntem halen evsel atık su arıtma tesislerinde kullanılmaktadır (Arslan, 2011).

3.2.3. İyon değişimi

Elektrik akımının iletebilen bir çözelti içindeki katı maddenin, iyonlaşarak iyonlarının değişiminin gerçekleştiği yöntemdir. İyonun elektrostatik çekim kuvvetlerinden yararlanarak yüzeye tutunması olayıdır. Tekstil endüstrisinde kullanılan boyaların atık sulardan uzaklaştırma işleminde kullanılır (Kaplan, 2019).

3.2.4. Adsorpsiyon

Atomların, iyonların veya moleküllerin temas ettikleri yer çekimi kuvveti tarafından bir yüzeye tutunma sürecine adsorpsiyon denir. Tekstil endüstrisinde kullanılan boyaların, karışan atık sulardan temizlenmesi için uygun maliyette olan kitin, uçucu kül, kil, şeker kamışı selülozu vb. yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip adsorbanlar kullanılır. Ancak proseslerde kullanılan adsorban miktarının fazla olması nedeniyle sudan uzaklaştırılması zor ve pahalı hale gelmektedir. Adsorpsiyon basit, etkili ve ekonomik bir su arıtma teknolojisidir. Beraberinde kaliteli ürünler belirir. Bu nedenle, adsorpsiyon son zamanlarda boyaların atık sudan uzaklaştırılması için maliyeti uygun olan bir yöntem haline gelmiştir (Kaplan, 2019).

Boya emilimi, boyanın moleküler yapısına, boya molekülünde yer alan grupların varlığına ve bağlı olduğu moleküle göre değişir. Boyanın adsorpsiyonu için kullanılacak adsorbanlar; polimer, kil reçine, aktif karbon vb. gibi maddeler sayılabilir. Tüm boyalarda kullanılabilen, uygun maliyetli aktif karbon güçlü adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğundan iyi bir uzaklaştırma sağlar (Kaplan, 2019).

Adsorpsiyon ve absorpsiyon farklı olaylardır ve karıştırılmamalıdır. Adsorpsiyon olayında absorblanan materyal adsorbanın içinde yayılım gösterirken, absorpsiyonda yüzeyde tutunarak birikir (Özer, 2004).

3.2.4.1. Adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon izotermi, belirli miktar adsorbent ile farklı konsantrasyonlarda adsorplanan maddeyi içeren çözeltilerin denge ilişkisini gösteren deneysel ifadelerdir (Bağcı, 2012). Bu çalışmada Langmuir ve Freundlich izoterm eşitlikleri kullanılmıştır.

Langmuir İzotermi

Langmuir izotermi, adsorbanın dış yüzeyinde oluşan tek tabakalı adsorpsiyonu niceliksel olarak ifade eder ve bundan sonra başka bir adsorpsiyonun gerçekleşmediğini gösterir. Biyosorpsiyonun hızı; adsorplanan maddenin konsantrasyonu ve yüzeydeki boş biyosorpsiyon alanlarıyla doğru orantılıdır. Aynı zamanda desorplama hızı yüzeyde biyosorplanan madde miktarıyla doğru orantılıdır (Arslan, 2011).

Freundlich İzotermi

Freundlich izotermi, birçok adsorpsiyon verisini tanımlayan ampirik bir denklemdir. Freundlich H. tarafından 1907 yılında sunulan ve adsorbe edilen madde miktarı ile denge konsantrasyonu arasındaki ilişkiyi gösteren Freundlich izotermi çoğunlukla sıvı çözeltilerin adsorpsiyonu bazende gazların adsorpsiyonu için de kullanılır (Bağcı, 2012).

3.2.4.2. Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon zamana bağlı bir süreçtir. Atık sudan organik maddeleri uzaklaştırırken, tasarımı ve adsorbanı değerlendirmek için adsorpsiyon oranının bilinmesi gerekir. Adsorpsiyon prosesinde boyanın adsorpsiyon yüzeyine adsorpsiyonu sırasındaki mekanizmayı açıklayan farklı kinetik modeller bulunmaktadır (Ulaş, 2015).

Bu çalışmada incelenen kinetik modeller; yalancı birinci dereceden (pseudo-first order) kinetik modeli ve yalancı ikinci dereceden (pseudo-second order) kinetik modeli eşitlikleri kullanılmıştır.

3.2.5. Kimyasal indirgeme ve yükseltgeme yöntemleri

Tekstil atık suyundan boyanın rengininin uzaklaştırılması için ön arıtmada yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biridir ve çeşitli kimyasallar ($\text{Na}_2\text{O}_3\text{S}_2$, SnCl_2 , sodyumborohidrit) kullanılarak yapılır (Bağcı, 2012).

Kimyasal oksidasyon yönteminde boyaların yapısında yer alan aromatik halka kırılır ve boya atık sudan giderilmiş olur. Klor, hidrojen peroksit gibi kimyasallar kullanılarak gerçekleşir (Bağcı, 2012).

Ozonlama yöntemi de uygun kimyasal bir yöntem olup, çok maliyetli arıtma yöntemidir. Ayrıca açığa çıkan ürünler sonucunda çeşitliliğe olumsuz etkisinden dolayı çok tercih edilen bir yöntem değildir (Bağcı, 2012).

Birde elektrotlar vasıtasıyla gerçekleşen elektrokimyasal yöntem mevcuttur. Daha çok ağır metallerin atık sulardan gideriminde tercih edilir (Bağcı, 2012).

3.2.6. Biyolojik yöntemler

Biyolojik yöntemler, kirlenmiş suların kendi kendini temizlemesine karşılık gelen bir süreçtir. Biyolojik süreçte mikroflora ve bakteri, mantar ve protozoa gibi mikroorganizmalar kullanılarak mikrobiyal etkileşimlerle gerçekleşir. Kullanılan kimyasal ve fiziksel yöntemlerin pahalı olması ve her boyaya uygun olmaması nedeniyle kullanımda sınırlamalar bulunmaktadır. Bu nedenle biyolojik arıtma alternatif bir yöntem olarak ortaya çıkmıştır. Biyolojik temizleme sistemleri çevre dostu ve ekonomik olduğundan diğer temizleme yöntemlerine göre daha uygun maliyetlidir. Az miktarda çamur üretir ve hiçbir zararlı yan ürün üretmez. Bu nedenle sıklıkla önerilen bir yöntem haline gelmiştir (Kaplan, 2019).

3.2.6.1. Biyosorpsiyon

Biyosorpsiyon, biyolojik kökenli materyaller kullanılarak sulu çözeltilerde çeşitli konsantrasyonlarda biriken kirleticilerin uzaklaştırılması için fizikokimyasal proseslerin kullanıldığı biyoteknolojik bir yöntem olarak tanımlanabilir (Arslan, 2011).

En basit haliyle biyosorpsiyon, çevre koşullarına bağlı olarak çeşitli kirleticilerin (organik, inorganik, metal iyonları vb.); mikroorganizmalar (canlı veya ölü) veya biyosorbentler tarafından aktif veya pasif olarak uzaklaştırılmasıdır (Kodal, 2010).

Sulu çözeltilerdeki çözünebilir veya çözünmeyen organik ve anorganik kirleticilerin uzaklaştırılmasında etkin bir yöntemdir. Bu kirletici maddeler çoğunlukla boyalar ve metallerdir ancak lantanitler, aktinidler, metaloitlerle bu maddelerin çeşitli radyoaktif izotopları, fenol ve pestisitleri de içerir. Hücrel metabolizmadan bağımsızdır. Adsorpsiyon, absorpsiyon, kompleksleşme, iyon değişimi, mikropresipitasyon, elektrostatik etkileşimler ve şelasyon gibi mekanizmalar; genellikle kirleticilerin sulu ortamlarda biyosorpsiyonunda etkin bir rol oynamaktadır. Ölü hücreler öncelikle biyosorpsiyon yöntemlerinde tercih edilir (Arslan, 2011).

Cansız biyosorbent ile biyosorpsiyonun avantajları çok yüksektir. Canlı hücrelerle çalışırken, kirletici maddelerin yüksek konsantrasyonlarının bir sonucu olarak aşırı kirletici madde birikimi, canlı hücreler üzerinde toksik etkiye sahiptir ve büyümelerini durdurur. Cansız hücrelerde bu sorun yoktur. Ayrıca canlı hücreler sürekli olarak besinlere ihtiyaç duyar (Kodal, 2010).

Biyosorpsiyon yöntemlerinin avantajları arasında ekonomik verimlilik, kirleticilerin toksisitesinden dolayı biyokütlenin toksik olmaması, biyosorpsiyonla elde edilen biyokütleden kirleticilerin yüksek verimle ve hızla uzaklaştırılması ve yeniden kullanım imkanı yer almaktadır.

Sulu çözeltilerden kirletici maddelerin uzaklaştırılmasında alternatif bir arıtma sistemi olarak hizmet veren biyosorpsiyon yöntemlerinde yaygın olarak kullanılan biyosorbentler arasında mantar, alg, bakteri, maya, aktif çamur ve doğada bulunan çeşitli bitki bileşenleri bulunmaktadır. Aynı zamanda biyolojik kökenli çeşitli endüstriyel atıklarda bu amaçla kullanılan biyosorbentlere de aittir. Bakteriler, algler ve mantarlar gibi biyosorbentlerin hücre duvarları, lipitler, proteinler, polisakkaritler, kitin, fosfolipitler, selüloz ve lignin gibi çeşitli fonksiyonel grupları içerir. Bu nedenle boyaların ve diğer kirleticilerin bağlanabileceği çeşitli fonksiyonel gruplara sahip küfler; ucuz, ortamlarda kolay ve hızlı bir şekilde biyokütle oluşturabildiklerinden biyosorpsiyon yönteminde en çok tercih edilen mikrobiyal kültürlerdir (Arslan, 2011).

Ascomycetes mantarlarının geniş yayılım gösteren *Ulocladium* cinsi Cladosporiaceae familyasının bir üyesi olup, çoğunlukla saprofit yaşam sürdüren bazı *Ulocladium* türleri bitki patojenleri olarak bilinir ve bazı bitki hastalıklarına sebep olur. Bazı türleri gıda bozulmalarına sebebiyet verir. Yaşam alanı toprak olan ve doğada yaygın bulunan *Ulocladium* cinsleri bir kirletici mantar olarak kabul edilmektedir. Aktif olarak yayılım gösteren *Ulocladium chartarum* türüne ise daha çok iç mekanlarda rastlanır (İsmayilova, 2021).

3.2.6.2. Biyosorpsiyonu etkileyen faktörler

pH

Ortamın pH'ı çok önemli bir biyosorpsiyon parametresidir çünkü hem biyosorbent yapısının fonksiyonel gruplarını hem de çözeltilerin kimyasını etkiler. Bu nedenle biyosorbe edilen madde miktarı ortamın pH'ına göre değişir. Biyosorbent yüzeyi düşük pH değerlerinde protonlandığından katyonik maddelerin biyosorpsiyonu artar,

yüksek pH değerlerinde ise yüzey deprotonasyonu nedeniyle anyonik veya noniyonik maddelerin biyosorpsiyonu artar (Arslan, 2011).

Sıcaklık

Sıcaklık biyosorpsiyonda rol oynayabilecek önemli bir faktördür. Literatür çalışmalarına bakıldığında sıcaklık arttıkça ya da azaldıkça ortam sıcaklığına bağlı olarak biyosorpsiyonun arttığı, azaldığı veya stabil kaldığı görülmektedir. Tekstil atık sularının yüksek sıcaklıkta olabileceği düşüncesiyle renk için sıcaklık parametresinin kontrol edilmesi önemlidir (Arslan, 2011).

Biyokütle miktarı

Biyosorpsiyonu etkileyen faktörlerden biride biyokütle miktarıdır. Genel olarak belirli bir başlangıç konsantrasyonunda çözelti ortamındaki biyokütle miktarının artması ile biyosorpsiyon veriminin doğru orantılı olduğu bilinir (Ulaş, 2015).

Başlangıç boya konsantrasyonu

Başlangıç boya konsantrasyonu biyosorpsiyon için önemli bir faktördür. Başlangıç boya konsantrasyonunun artması ile biyosorplanan madde miktarı da artar. Belirli bir süreden sonra maksimum kapasiteye ulaşılır ve zamanla başlangıç boya konsantrasyonunun artması ile biyosorplanacak madde miktarı sabit kalmaktadır (Arslan, 2011).

Biyokütle tanecik boyutu

Kullanılan biyokütlenin geniş bir yüzey alanına ve büyük gözenek hacmine sahip olması çalışmalarda arzu edilir. Biyosorbanın gözenek hacmi artarsa yüzey alanı artar ve sonuç olarak biyolojik olarak emilebilen miktarı da artar. Ayrıca biyosorbent sisteminde biyosorbent miktarı önemli bir faktördür ve biyosorbent miktarı arttığında biyosorbentin etkinliği de belli bir miktara kadar artar (Arslan, 2011).

Karıştırma hızı

Çalkalama hızı arttıkça biyokütle etrafındaki gözenek difüzyonunun artmasına bağlı olarak biyosorpsiyon kapasitesi de artar ve çalkalama hızı biyosorpsiyonun hız sınırlayıcı parametresi olarak tanımlanabilir (Arslan, 2011).

3.3. Literatürde yer alan RY145 ve DB86 boyar maddelerinin biyosorpsiyon çalışmaları

Benkaddour ve ark. (2018), tarafından yapılan çalışmada; heksanla işlenmiş karpuz tohumlarından RY145 boyar maddesinin giderimi araştırılmıştır. Karpuz

çekirdeklerini toplayarak musluk suyu ile yıkamış ve 24 saat oda sıcaklığında kurumaya bırakmışlardır. Kuruma işleminin ardından elektrikli havanda toz haline getirip, soxhlet yöntemiyle çözücü olarak n-heksan kullanarak ekstraksiyon yapmışlardır. Elde edilen materyali 80 °C'de 8 saat boyunca fırınlayarak, ezme işlemi ve elekten geçirme işlemi ile çalışmalarına hazır hale getirmişlerdir. Kullanılan RY145 boya maddesi için damıtılmış su ile stok hazırlayıp, istenilen konsantrasyonlarda seyreltilerek adsorpsiyon işlemleri için hazır hale getirmişlerdir. Boya konsantrasyonu, pH ve adsorban miktarı analizleri yapılmıştır. pH ayarlaması için 0,1 N HCl ve 0,1 N NaOH çözeltileri kullanmışlardır. Çalkalayıcıda 3 saat süresince 500 rpm hızında ve sonrasında 12 °C'de numuneler santrifüj edilerek UV-Vis Spektrofotometresi (JENWAY 6715) kullanılarak ölçümleri yapılmıştır. Her deney parametresi üç kere tekrarlanmış ve ortalama değerleri ile sonuçlandırılmıştır. Karpuz çekirdeklerinin elemental analizinin karakterizasyonu için WDXRF (Dalga Boylu X Işını Floresans Spektrometresi) kullanılarak sonuçlarını temin etmişlerdir. Fonksiyonel gruplarının varlığı için FTIR spektrumlarına bakılmıştır. Adsorpsiyon kinetiği ve izoterm modelleri araştırılmıştır. Karakterizasyon sonucunda yüksek miktarlarda %71,2 oksijen ve %25,7 karbon ile az miktarlarda fosfor, potasyum, magnezyum, kükürt, kalsiyum, silisyum, sodyum, klor, alüminyum, demir, baryum, çinko, mangan ve iyot bulunmuştur. FTIR analizinde OH grubu 3312 cm⁻¹'de görülmüştür. C=C ve C-O bantları sırasıyla 1625 cm⁻¹ ve 1050 cm⁻¹'de görülmüştür. CHO uzantısı olarak 2883 cm⁻¹'de C-H bandına karşılık gelmiştir. Elektron mikroskobu (SEM) ile karpuz çekirdeklerinin yüzey morfolojisinde küçük parçacıklardan oluştuğunu göstermişlerdir. Adsorban miktarının 0,1 g'dan 3 g'a çıkartıldığında RY145 giderim yüzdesinin %70'den %87'ye yükseldiğini bunun nedeni olarakta adsorbanın kullanılabilir alanlarının artmasıyla açıklamışlardır. Maksimum giderim sonuçları ise 1 g biyokütle kullanarak 30 dakikada pH 3'te %84,48 olarak elde edilmiştir (Benkaddour ve ark, 2018).

Zhang ve ark. (2003), RY145'in biyosorpsiyonu için *Penicillium oxalicum* aracılığıyla miselyum topraklarını kullanmışlardır. Üç farklı reaktif boya kullanarak boya giderim verimini değerlendirmişlerdir. Reaktif Mavi 19'un boya giderimi 10 dakikada %60'a ve 80 dakikada %91'e kadar ulaştığının gözlemlemişlerdir. Boya adsorpsiyon izotermi Langmuir modeli ile uyumlu ve 20 °C'deki maksimum adsorpsiyon kapasiteleri Reaktif Mavi 19 için 160 mg/g, Reaktif Kırmızı 241 için 122 mg/g ve

Reaktif Sarı 145 için 137 mg/g olarak hesaplanmıştır. Geniş bir pH aralığında (2-10) çalışmışlar ve üç boya için de yüksek adsorpsiyon kapasitesi pH 2'de elde edilmiştir. Langmuir izotermine uyum göstermiştir. Renk giderimi için buharla öldürülen peletlere 30 dakika boyunca 121 °C boya adsorpsiyonu uygulanmış ve Reaktif Mavi 19'un adsorplama kapasitesi, canlı peletlerle karşılaştırıldığında %25 azaldığını hesaplamışlardır. Reaktif Mavi 19 için 600 nm'de, Reaktif Kırmızı 241 için 543 nm'de ve Reaktif Sarı 416 nm'de spektrofotometrik olarak belirlenmiştir. Tüm deneyleri üçer kere tekrar ederek sonuçlandırmışlardır (Zhang ve ark, 2003).

Caner ve ark. (2011), Reaktif Sarı 145 (RY 145)'in giderimi için yapmış oldukları çalışmada kurutulmuş *Penicillium restrum* küfö kullanmışlardır. Biyosorpsiyon potansiyeli, denge ve kinetik modellerin belirlenmesi amacıyla pH, denge süresi ve sıcaklık açısından incelenmişlerdir. Bildirilen optimum giderimlerinde pH 1 olarak bulunmuş, biyokütle miktarı 4 mg/L ve çalkalama süresi 75 dakika olarak belirlemişlerdir. Toplu çalışmalardan elde edilen veriler DubininRadushkevich (DR) ve ardından Freundlich ve Langmuir izoterm modelleri ile iyi uyum sağlamıştır. RY 145 giderimi için kurutulmuş *Penicillium restrum*'un maksimum alım kapasitesi (qm), 20, 30 ve 40 ± 0,5°C sıcaklıklarda sırasıyla 109,7 mg/g, 115,2 mg/g ve 116,5 mg/g olarak hesaplamışlardır. Genel biyosorpsiyon süreci en iyi yalancı ikinci dereceden kinetik modelle açıklanmıştır. Gibbs serbest enerji değişiklikleri 20, 30 ve 40 ±0,5 °C'de sırasıyla 384,6, 273,5 ve 245,9 J/mol olarak bulunmuştur (Caner ve ark, 2011).

Krishnasamy ve ark. (2022); yapmış oldukları çalışmada yer fıstığı kabuğundan elde edilen biyokömürü kullanarak atıksudan RY145'in renginin giderilmesini incelemişlerdir. Tarımsal atıklar kullanılarak tüm hammadeler toplanmış ayrıştırma işleminin ardından deiyonize su ile yıkanarak 24 saat boyunca doğal olarak güneşte kurutmuşlardır. İnce toz halde öğütülmüş ve elenerek 75 mm boyutunda tekdüze parçaçık elde etmişlerdir. Alüminyum folya ile sararak 400 °C elektrikli kül fırınında 120 dakika ısıtmışlardır. Piroliz yöntemiyle elde edilen biyokömür deneysel çalışmalar için hazır hale getirilmiştir. Sıcaklık, başlangıç boya konsantrasyonu, pH ve biyokömür miktarı gibi farklı adsorpsiyon değişkenlerinin etkilerini araştırmışlardır. Çalışma sonuçları biyokömür miktarının boya emilim potansiyeli üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermiştir. . Biyokömür miktarı 0,5, 1, 2, 4, 6, 8 ve 10 g/L arasında denemeler yapılmış ve biyokömür miktarı 1 g/L'de , emilim kapasitesi ise 7,33 mg/g olarak belirlenmiştir. Araştırma sonucunda 5 mg/L'lik başlangıç boya

konsantrasyonunun RY145 için en iyi giderim verimini hesaplamışlardır. pH'ın etkisini 2-5 aralığında incelemişler ve pH 2 de optimum giderim elde etmişlerdir. Sıcaklığın etkisi 30-45 °C arasında değişen sıcaklık aralıklarında incelemişler ve optimum sıcaklığı 35°C olarak belirlemişlerdir (Krishnasamy ve ark, 2022).

Kifetew ve ark. (2023), RY145'i uzaklaştırmak için teff samanıyla aktifleştirilmiş karbon hazırlamışlardır. Bunu için en yaygın tarımsal atık olarak Teff samanı ile emprenye edilmiş aktif karbon materyali, damıtılmış su ile yıkanarak önce safsızlıkları uzaklaştırma ardından fırında 105 °C'de 24 saat süreyle bekletilerek kurutulmuş hale getirmişlerdir. Eleme işlemi ile parçacık boyutunu 300 mikrometreye ayarlamışlardır. Adsorpsiyon çalışmaları için boya konsantrasyonu 0,1, 0,2 , 0,3, 0,4 ve 0,5 g/L; pH'ı 2, 4, 6, 8 ve 10; biyokütle miktarı 0,2, 0,3 , 0,4, 0,5 g ve temas süresi 30, 60, 90, 120, 150 dakika olarak denemişlerdir. pH ayarlamasını 0,1 M HCl ve NaOH ile gerçekleştirmişlerdir. pH 6, boya konsantrasyonu 0,3 g/L ve 120 rpm çalkalama hızında tüm deneyleri gerçekleştirmişlerdir. İlk 30 dakikada yüzde giderimin hızlı olduğu belirlenmiş ve daha sonra 120 dakikada denge durumuna ulaşana kadar sabit bir hız izlediğini hesaplamışlardır. pH 2-10 arasında yapılan denemelerde giderim veriminin %99'dan %80'e düştüğünü gözlemlemişler ve maksimum pH 2 de sonuç almışlardır. Farklı boya konsantrasyonları ayarlanarak (1-0,5 g/L) deneyler gerçekleştirilmiş ve diğer değişkenleri sabit tutularak, biyokütle miktarının 0,1 g/L'den 0,4 g/L'ye çıkarılmasıyla RY 145 boyasında artış gözlemlenmiştir ve maksimum uzaklaştırma 0,4 g/L olarak hesaplanmıştır (Kifetew ve ark, 2023).

Fat'hi ve Ahmadi (2016), karides, yengeç ve kalamar atıklarından elde edilen kitosan ile DB86 boyar maddesinin uzaklaştırılmasını araştırmışlardır. Karides kabukları yengeç ve kalamarı yabancı maddelerin uzaklaştırmak için üç kez damıtılmış su ile yıkamışlar, doğal kurutma ve toz haline getirme işlemini gerçekleştirmişlerdir. Daha sonra %50'lik NaOH ile proteinden arındırılmış ve 18 saat boyunca CaCO₃ başta olmak üzere tüm minerallerin uzaklaştırılması için %10'luk HCl içerisinde daldırılmıştır. Ürün (kitin) birkaç kez deiyonize su ile durulanmış ve daha sonra 3 saat boyunca 90 °C'de NaOH (%50) içerisinde de asetillendirilmiştir. Elde edilen toz (kitosan) süzölmüş ve üç kez deiyonize su ile durulanıp, 50 °C'de 12 saat kurutmuşlardır. Toplu adsorpsiyon çalışmaları, farklı konsantrasyonlarda DB86 (40-90 mg/L) ve 0,1 g kitosan içeren 100 mL sulu çözeltinin (pH 2), oda sıcaklığında karıştırılmasıyla gerçekleştirmişlerdir. Farklı süspansiyonlar, denge durumuna

ulaşılan kadar 24 saat boyunca karıştırılarak gerçekleştirilmiştir. Boya gideriminin maksimum olduğu değerleri, 100 mL DB86'nın (50 mg/L, pH 2) 0,5 g kitosan ile biyosorpsiyonunda görülmüştür. pH'ın 2'den 9'a çıkarılmasıyla boya gideriminin azaldığını görmüşlerdir. Bu nedenle çalışmalarında çözeltinin pH'ını glisin-HCl tamponu ile 2'ye ayarlamışlardır. Kitosan, DB86'nın uzaklaştırılmasında kullanılabilir olmasını, bu doğal polimerin optimum çalışma koşullarında 300 mg/L'ye kadar büyük miktarlarda, DB86'nın endüstri atıklarından uzaklaştırılmasında etkili bir adsorban olduğunu kanıtlamışlardır (Fat'hi ve Ahmadi, 2016).

Kumar ve Gupta (2023), *Abelmoschus esculentus* tohumlarından yeni biyokömürün yeşil sentezi ile DB86 boya giderimi etkinliğini araştırmışlardır. DB86'yı etkili bir şekilde uzaklaştırmak için gereken optimum dozajı, pH'ı ve temas süresini belirlemek amacıyla toplu deneyler yapmışlardır. Kesikli denge adsorpsiyon çalışmaları için, 100 ml sentetik atık su çözeltisi konik balona (250 ml) alınmış ve pH, 1 M NaOH veya HCl ile ayarlamışlardır. Oda sıcaklığında pH (2–11), adsorban dozu (0,5–3,0 g/L), boya konsantrasyonu (100–500 mg/L) ve temas süresinde (10–135 dakika) araştırma yapmışlardır. Mekanik çalkalayıcıda 120 rpm'de 120 dakika boyunca çalkalanmış, numuneler 0,45 mikronluk bir filtreden filtrelenmiş ve bir UV-Vis spektrofotometre kullanılarak daha ileri değerlendirme için süzüntüyü toplamışlardır. Ayrıca adsorbanın adsorbat ile etkileşimini belirlemek için Langmuir, Freundlich ve Sips izotermelerini incelemişlerdir. Adsorpsiyon kinetiğini belirlemek için Lagergren birinci derece, yalancı ikinci derece ve parçacık içi difüzyon gibi çeşitli kinetik modelleri incelemişlerdir. Parçacık içi difüzyonun çözünen maddeleri gözeneklere nasıl aktardığını incelemek amacıyla deneysel verileri analiz etmek için Weber ve Morris modelinin analizi kullanmışlardır. Grafiğin tekdüzeliği ve birliğe yaklaşan korelasyon katsayısı, parçacık içi difüzyonun uygunluğunu ortaya koymuşlardır. Boya konsantrasyonunun 300 mg/L olduğunda, DB86'nın %98,06 oranında uzaklaştırılması görülmüştür. Biyokütle miktarının 2,5 g/L ve pH 2'de, 120 dakikada maksimum giderime ulaşılmıştır (Kumar ve Gupta, 2023).

Garg ve ark. (2019), atık yerfistiği kabuğundan elde edilen aljinat kapsüllü aktif karbon (PnsAC-aljinat) kullanılarak DB86 uzaklaştırılmasını incelemişlerdir. Sıcaklığın, ekstraksiyon süresinin, adsorban dozunun, boya konsantrasyonunun ve çözelti pH'ının DB86'nın PnsAC-aljinat üzerine adsorpsiyonu üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Maksimum boya giderme verimliliğine ulaşmak amacıyla adsorpsiyon besleme

koşullarını optimize etmek için tepki yüzey metodolojisi (RSM) ile birleştirilmiş merkezi kompozit tasarımı kullanılmıştır. İstatistiksel analiz, maksimum boya giderim verimliliği (%98,4) için en uygun koşulların adsorban dozu 24,65 g/L, DB86 boya konsantrasyonu 125,5 mg/L ve pH yaklaşık 3'te olduğunu ortaya çıkarmışlardır. Optimize edilmiş koşullar altında, deneysel boya giderme verimliliği ($98,4 \pm 0,1$) tahmin edilen sonuçlarla yakından uyumlu olması; bu da besleme koşullarının optimize edilmesinde RSM'nin uygunluğunu gösterdiğini kanıtlamışlardır. SEM-EDX, TEM, XRD, BET ve FTIR analizleri adsorbanların yüzey morfolojisini göstermişler ve DB86'nın PnsAC-aljinat üzerine adsorpsiyonunu doğrulamışlardır. Deneysel sonuçları, değiştirilmemiş PnsAC adsorbanı ile karşılaştırıldığında boya giderme verimliliğinde yaklaşık %7'lik bir artış olduğunu ortaya çıkartmışlardır. DB86'nın adsorpsiyon kinetiği, parçacık içi ve film difüzyon mekanizmalarına sahip yalancı ikinci dereceden kinetik modeli ile iyi bir şekilde açıklamışlardır. Langmuir izoterm modeli, $21,6 \pm 0,9$ mg/g maksimum boya adsorpsiyon kapasitesi elde ederek adsorpsiyon denge verilerine en iyi uyumu sağlamışlardır. Termodinamik parametrelerin tahmini, adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden ve endotermik yapıda mümkün olduğunu ortaya çıkarmışlardır (Garg ve ark, 2019).

Nemr ve ark. (2009), portakal kabuğundan geliştirilen yeni aktif karbon ile DB86 boyar maddesinin sulu çözeltiden çıkarılması için çalışmalar yapmışlardır. Adsorban miktarının, başlangıç boya konsantrasyonunun, pH'ın ve temas süresinin etkilerini incelemişlerdir. Sonuçlar, adsorban miktarı arttıkça boya giderim yüzdesinin de buna bağlı olarak arttığını göstermişlerdir. Boya adsorpsiyonu için optimum pH değeri yaklaşık 2 olarak ve 30 dakika temas süresi belirlemişlerdir. %92 boya giderim verimliliği elde etmişlerdir. DB86'nın adsorpsiyonu, yalancı ikinci dereceden kinetik modele ve Langmuir izotermine uyumlu olduğunu göstermiştir (Nemr ve ark, 2009).

Ning ve ark. (2018), *Aspergillus flavus* (A5p1) ile çeşitli boyaların renginin giderilmesinde DB86 boyasını incelemişlerdir. Test edilen 15 boya için renk giderme verimlilikleri, 100 mg/L başlangıç konsantrasyonunda %61,7 ile %100,0 arasında değişmiştir. Renk giderme performansını karşılaştırmak için Direct Blue 71 (DB71), Direct Blue 86 (DB86) ve Reactive Blue 19 (RB19) boyar maddeleri ile çalışılmıştır. Sonuçlar, pigmentleri uzaklaştırmak için biyosorpsiyon ve biyodegradasyonun birlikte çalıştığını göstermektedir; biyosorpsiyonun etkisi DB71 ve DB86 için daha güçlüyken, biyolojik bozunmanın etkisi RB19 için daha güçlü olduğunu

gözlemlenmişlerdir. DB71 ve DB86 için renk giderme oranı, asidik koşullar altında inaktive edilmiş biyokütle ile ve alkali koşullar altında canlı biyokütle ile %90 üzerinde hesaplanmıştır. DB19, nötr koşullar altında %90'lık en yüksek giderme oranına ulaşmıştır. 1000 mg/L'ye kadar yüksek konsantrasyonlardaki boyaların rengini etkili bir şekilde giderebilmiş ve bu esas olarak 500 mg/L'nin altındaki konsantrasyonlarda biyosorpsiyon ve 500 mg/L'nin üzerindeki konsantrasyonlarda biyolojik bozunma yoluyla elde edilmiştir. Bulgular, A5p1'in farklı boya türlerine ve çevre koşullarına güçlü bir adaptasyona sahip olduğunu ve bu nedenle boya içeren atık suyun arıtımı için biyolojik işlemlerde potansiyel olarak kullanılabileceğini göstermişlerdir. Asidik ortamda ve yüksek konsantrasyonlarda maksimum giderim verimliliği elde edilmiştir. Biyosorpsiyon ve biyodegradasyonun etkisini değerlendirmek için boyaların renginin giderilmesi, aktif olmayan ve canlı biyokütle ile ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir. İnaktive edilmiş hücreler kullanılarak DB71, DB86 ve RB19 için sırasıyla %83,4, %100 ve %49,4'lük bir renk giderme oranı elde edilmiştir (Ning ve ark, 2018).

Litetarürde *Ulocladium chartarum* MRC72584 küfüne ait herhangi bir biyosorpsiyon çalışması yoktur.

4. MATERYAL VE METOD

Bu araştırmada, *Ulocladium chartarum* MRC72584 ölü küfü ile Reactive Yellow 145 ve Direct Blue 86 tekstil boya larını içeren ikili karışımlarının biyosorpsiyonu incelenmiştir. Farklı koşulların (pH, biyokütle miktarı, boya konsantrasyonu, zaman, karıştırma hızı ve sıcaklık gibi) boya r madde biyosorpsiyonu üzerine etkisine bakılmıştır. Deneyler çalkalamalı karıştırıcıda yapılmıştır. Absorpsiyon ölçümleri öncesinde çözeltiler santrifüj edilmiştir.

Araştırmada kullanılan *Ulocladium chartarum* MRC72584 küfü TÜBİTAK MAM Kurumundan bir adet yatık agar stok kültürü olarak satın alınmıştır.

4.1. Çözeltilerin Hazırlanması ve Metot Geliştirilmesi

Boya r madde gideriminde kullanılan tekstil boya ları Reactive Yellow 145 ve Direct Blue 86 yerel bir tekstil fabrikasından temin edilmiştir.

Boya r madde karışımlarının absorbansları spektrofotometre kullanılarak ölçülmüştür. Boyalar seçilirken boya ların birbiriyle etkileşmemesi ve kompleks oluşturmamasına dikkat edilmiştir. Her bir boya için 250 mg/L konsantrasyona sahip stok çözeltiler ayrı ayrı hazırlanmış olup deney yapılacağı zaman bu stoklardan belirlenen miktarlar alınarak 25 mL toplam hacme sahip karışımlar hazırlanmıştır. Boyalar karıştırılmadan önce hesaplanan miktarda bir boya alınıp biraz saf su eklenmiş, sonra diğer boya üzerine eklenmiştir. Boyaların direkt birbirlerine temas etmemesi ve kompleksleşme oluşmaması için kontrollü bir şekilde çözeltiler hazırlanmıştır.

Biyosorpsiyon sonrası çözeltide kalan boya konsantrasyonlarının belirlenmesi amacıyla birinci türev yöntemi kullanılmıştır. Bunun için 5–50 mg/L konsantrasyonlarına sahip boya karışımları hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözeltilerin absorbansları 0,1 nm aralıklarla 800 – 200 nm dalga boyları arasında ölçülmüştür. Elde edilen dalga boylarının birinci türevleri ($dA/d\lambda$) EXCEL programı ile 6 nm dalga boyları arasındaki absorbans farklarının dalga boyu farklarına bölünmesi ile hesaplanmıştır. Birinci türev spektrumu çizildiğinde bir boyanın sinyalinin sıfır veya sıfıra yakın olduğu, diğer boyanın sinyalinin ise sıfırdan farklı (mümkünse maksimum)

olduğu dalga boyları belirlenmiştir. Bu dalga boylarında kalibrasyon doğruları çizilerek konsantrasyonu bilinmeyen çözeltilerdeki boya konsantrasyonları hesaplanmıştır.

LOD ve LOQ değerlerinin hesaplanabilmesi için kör çözeltiler olarak 0,1 mg/L konsantrasyona sahip boya çözeltileri kullanılmıştır. Hazırlanan 10 ayrı karışımın 800 – 200 nm aralıklarında absorpsiyonları ölçülmüştür. LOD (4.1) ve LOQ (4.2) değerleri aşağıdaki formüllere göre hesaplanmıştır.

$$LOD = \frac{3xs_{kör}}{m} \quad (4.1)$$

$$LOQ = \frac{10xs_{kör}}{m} \quad (4.2)$$

Formüllerdeki $s_{kör}$, kör çözeltiler sinyallerinin standart sapmasını, m ise kalibrasyon doğrularının eğimini göstermektedir. Geliştirilen metodun doğruluğu yüzde geri kazanım (%R) değerleri (4.3) aşağıdaki formüle göre hesaplanarak incelenmiştir.

$$\%R = \frac{C_{bul}}{C_{ekl}} \times 100 \quad (4.3)$$

Formülde C_{bul} , geliştirilen metot ile hesaplanmış karışımında bulunan boya konsantrasyonunu, C_{ekl} , karışım hazırlanırken eklenen boya konsantrasyonunu göstermektedir. Metodun kesinliği ise yüzde bağıl standart sapmalar (%BSS) aşağıdaki formüle göre (4.4) hesaplanarak incelenmiştir.

$$\%BSS = \frac{s}{\bar{x}} \times 100 \quad (4.4)$$

Formülde s, standart sapmayı, \bar{x} ise ortalamayı ifade etmektedir. Her iki parametre de farklı konsantrasyonlara ait 15 adet boya karışımı hazırlanarak incelenmiştir.

4.2. Kullanılan Cihazlar

Kullanılan cihazlar; Sigma 3K30 santrifüj aleti, Shimadzu (Varian 300) UV-2401 PC UV-Vis Spektrofotometresi, IKA-KS 260 basic çalkalamalı inkübatör cihazı, XB220A hassas terazi, pH metre (ezdo5011), NüveEN500 Etüv, ISOLAB Ayarlanabilir Otomatik Pipet 0,5 - 10 μ l, Nüve OT 020 otoklav cihazı olup, DRVAC300 Vakum Pompası ile de filtrasyon işlemi yapılmıştır.

4.3. Küfün Büyütülmesi

U. chartarum MRC72584 küfü yatık agar stok kültüründen elde edilerek tazeleni ve çoğaltılmıştır. Bu kültürlerin tazelenmesi ve çoğaltılmasında için yatık agar besi yeri 5,85 g PDA (potato dekstroz agar) ve 1,20 g agar ile hazırlanmıştır. Karışım 150 mL ultra saf suda çözümlenerek kaynatılmış ve kaynatılan besiyeri soğumadan 15 adet 22 mL'lik Universal marka patolojik cam tüplerin yarısına kadar ilave edilmiştir. Hazırlanan yatık agar besi yeri otoklav içerisinde 121 °C'de 20 dk sterilize edilmiştir. Sterilize edilen besiyerleri tüplerde donmadan önce yaklaşık 45 derecelik bir eğim verilerek soğumaya bırakılmış ve yatık agar besiyerleri hazırlanmıştır. Donduktan sonra buzdolabında hazır halde bekletilmiştir. Ortalama 15 gün boyunca çoğalması için bırakılan küf kültürleri, hazırlanan yatık agar besiyerlerine üç tanesine steril ortamda aktarılmıştır. Aktarma işlemleri biyosorpsiyon çalışmaları bitene kadar sürekli olarak tazelenerek gerçekleştirilmiştir.

U. chartarum MRC72584 küfü besiyeri için 20 g glukoz, 5 g pepton ve 5 g maya özütü 1 L saf su içerisinde çözülerek hazırlanmıştır. (Küçükbaşol, 2019). Hazırlanan besiyeri 10 adet 250 mL'lik erlenlere paylaştırılıp, otoklav içerisinde 121 °C'de 20 dakika sterilize edilmiştir. Steril şartlar altında yatık agar besiyerinden en taze olanı seçilmiş, üzerine sterilize saf su eklenerek 1 ml alınmış ve erlenlere aktarılmıştır. Küfün çoğalabilmesi için çalkalamalı inkübatör; 28 °C sıcaklık ve 160 rpm hızına ayarlanarak 3 gün inkübasyona bırakılmıştır. Yeterli büyüklüğe ulaşıldığında küfler inkübasyondan çıkartılarak ölü biyokütle elde etmek amacıyla 121 °C 20 dk boyunca otoklavlanmıştır. Ölü küf biyokütelleri nuçe erleninde süzölmüştür. Biyokütle etil alkol ve ultra saf su ile yıkanarak süzölmüştür. Etüvde 50 °C'de 24 saat boyunca kurumaya bırakılmıştır. Kuruyan ve kabuksu kuru bir görünüm kazanan küf kültürünün kuru ağırlığı tartılmış, havan aracılığıyla dövölmüştür. Pirinç ve devamında agat havanda öğütme sonrasında elde edilen ince toz küf biyosorpsiyon deneyleri için hazır hale getirilmiştir. Canlı ve ölü *U. chartarum* MRC72584 küfünün resimleri mikroskop altında çekilmiştir (Lecia DM500).

4.4. Ön Deneme Çalışmaları

Hazırlanan küf ile verimli giderim elde edebilmek için farklı boya karışımları denenmiştir. Literatür çalışmalarından yola çıkılarak 25'şer mg/L'lik farklı boya karışımları hazırlanmış ve 0,25 g küf ile 1 saat 125 rpm hızında çalkalanmıştır.

Biyosorpsiyon işlemleri doğal pH ve doğal sıcakta yapılmıştır. Ölçülen doğal pH 5,38'dir. Çalışmalarda boyar madde giderim miktarı yüzde (%) olarak aşağıdaki formüle göre (4.5) belirlenmiştir.

$$\%Giderim = \frac{C_i - C_s}{C_i} \times 100 \quad (4.5)$$

Formülde C_i , boyaların ilk konsantrasyonu, C_s , çözelti ortamında kalan son boya konsantrasyonunu ifade etmektedir.

4.5. Deneysel Parametrelerin İncelenmesi

4.5.1. pH denemesi

Karışım boya çözeltilerinin pH'ları HCl (Merck) ve NaOH (Merck) kullanılarak ayarlanmıştır. Bunun için 1,00 M; 0,10 M ve 0,01 M konsantrasyonlarına ait üç farklı asit ve baz çözeltileri hazırlanmıştır. Biyosorpsiyona ait optimum pH değerini bulabilmek için 25 mg/L'lik boya karışımlarının pH'ları 2, 4, 6, 8, 10 ve 12 ayarlanmıştır. Ölü küften 0,25 g çözeltiler içerisine eklenerek çalkalamalı karıştırıcıda 125 rpm hızda 25 °C'de 60 dk biyosorpsiyon yapılmıştır.

Küfün asidik ve bazik pH'larda pozitif veya negatif yüklenmesi sıfır yük noktası analizi ile belirlenmektedir. Sıfır yük noktası analizi için 0,1 M KNO₃ çözeltisi hazırlanmış ve ilk pH'ları 2, 4, 6, 8, 10 ve 12'ye ayarlanmıştır. Hazırlanan bu çözeltilere 0,1 g ölü küf ilave edikten sonra 24 saat çalkalamaya bırakılmıştır. Son pH değerleri ölçüldükten sonra ilk pH'lar ile pH farkları ($\Delta pH = pH_{ilk} - pH_{son}$) arasındaki çizilen grafikten sıfır yük noktası belirlenmiştir.

4.5.2. Zaman denemesi

Zaman denemesi için 25 mg/L ve 100 mL ikili boya karışım çözeltisi bir önceki denemede bulunan optimum pH'a ayarlanmıştır. 0,25 g küf kullanılarak 125 rpm çalkalama hızı ve 25 °C'de yapılan biyosorpsiyon çalışmasında 15, 30, 45, 60, 90 ve 120'nci dakikalarda numuneler alınmıştır.

4.5.3. Karıştırma hızı

Belirlenen optimum pH'ta farklı karıştırma hızlarında denemeler yapılmıştır. Bunun için 50, 100, 125, 150 ve 200 rpm çalkalama hızlarında 0,25 g küf ve 25 mg/L boya

karışımları kullanılarak 25 °C’de bir önceki denemelerden belirlenen karıştırma zamanında denemeler yapılmıştır.

4.5.4. Sıcaklık denemesi

Sıcaklık denemesi çalkalamalı karıştırıcının sıcaklığı 20, oda sıcaklığı (25), 30, 40 ve 50 °C’de, belirlenen pH, zaman ve karıştırma hızında, 25 mg/L boya karışımı ve 0,25 g ölü küf kullanılarak yapılmıştır.

4.5.5. Konsantrasyon denemesi

Konsantrasyonları 10, 25, 50, 75 ve 100 mg/L olan boya karışım çözeltileri hazırlanmıştır. Daha önce belirlenen optimum pH, zaman, karıştırma hızında ve sıcaklıkta 0,25 g ölü küf kullanılarak biyosorpsiyon denemeleri yapılmıştır.

4.5.6. Küf miktarı

Belirlenen optimum pH, zaman, karıştırma hızı, sıcaklık ve konsantrasyonda 0,05; 0,10; 0,25; 0,50 ve 1,00 g ölü küf kullanılarak biyosorpsiyon denemeleri yapılmıştır.

4.5.7. Desorpsiyon çalışmaları

Desorpsiyon denemeleri için optimum koşullarda biyosorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Santrifüj sonrası elde edilen boya tutturulmuş küfler 1,00 M HCl, 1,00 M NaOH ve %90 metanol çözeltileri ile 60 dk 125 rpm karıştırma hızında çalkalanmıştır. Tekrar kullanılabilirliği inceleyebilmek için küfler desorpsiyon işlemleri sonrasında 3 defa kullanılmıştır. Her desorpsiyon işlemi sonrasında küfler tekrar santrifüj edilmiş ve 50 °C’de 24 saat kurutulmuştur. Ayrıca her desorpsiyondan sonra küf miktarları tartılmıştır.

4.5.8. Kinetik çalışmaları

Yalancı birinci mertebe (4.6) ve yalancı ikinci mertebe (4.7) kinetik modeller aşağıdaki formüllere göre incelenmiştir (Ho ve McKay, 1998).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (4.6)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4.7)$$

Formüllerde q_e (mg/g), dengede giderilen boya miktarı, q_t (mg/g) t zamanında giderilen boya miktarını, k_1 (1/dk) ve k_2 (g/mg.dk) ise hız sabitleridir. Yalancı birinci mertebe parametrelerinin hesaplanabilmesi için y ekseninde $\ln (q_e - q_t)$, x ekseninde zaman (t) olacak şekilde grafik çizilmiştir. Oluşan doğru denkleminin eğimi $-k$ ifadesine, kesim noktası ise $\ln q_e$ 'ye eşit olmaktadır. Yalancı ikinci mertebe parametrelerinin hesaplanmasında ise y ekseninde q_t/t , x ekseninde zaman (t) olacak şekilde çizilen grafik kullanılmıştır. Oluşan doğru denkleminin eğimi $1/q_e$ 'ye, kesim noktası ise $1/k_2 q_e^2$ 'ye eşit olmaktadır.

4.5.9. İzoterm çalışmaları

Langmuir (4.8) ve Freundlich (4.9) izotermelerinin incelenmesinde aşağıdaki formüller (Popoola, 2019) kullanılmıştır.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0 b} + \frac{C_e}{Q_0} \quad (4.8)$$

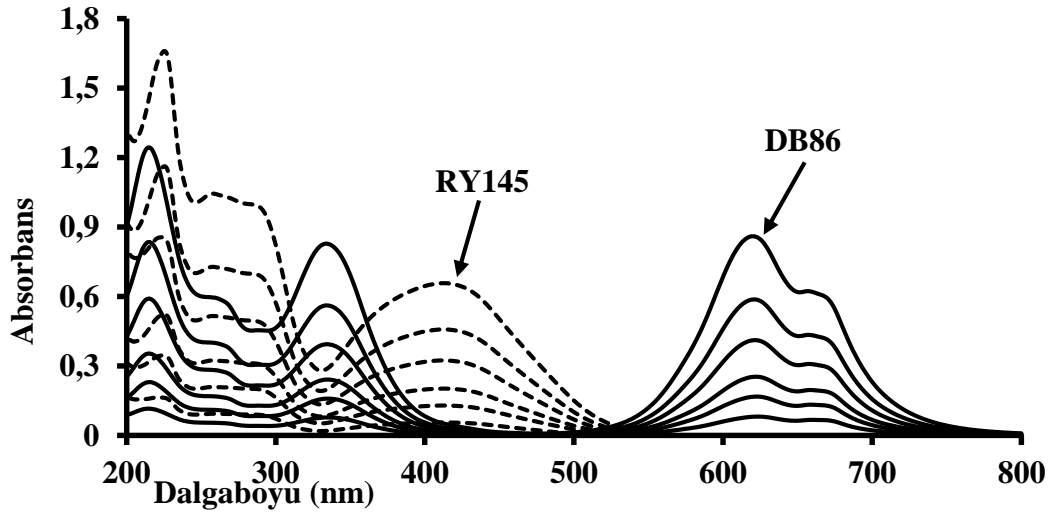
$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4.9)$$

Formüllerde C_e (mg/L) dengede kalan boya konsantrasyonunu, Q_0 (mg/g), biyosorpsiyon kapasitesini, b (L/mg), biyosorpsiyon enerjisini, K_f (mg/g) biyosorpsiyon kapasitesini, n ise biyosorpsiyon yoğunluğunu ifade etmektedir. Langmuir izoterm parametrelerinin hesaplanabilmesi için y ekseninde C_e/q_e , x ekseninde ise C_e değerleri olan grafik çizilmiştir. Oluşan doğru denkleminde eğim $1/Q_0$ 'a, kesim noktası ise $1/Q_0 b$ 'ye eşittir. Freundlich izoterm parametrelerinin hesaplanmasında ise y ekseninde $\log q_e$, x ekseninde $\log C_e$ olacak şekilde grafik çizilmiştir. Oluşan doğru denkleminin eğimi $1/n$ 'ye, kesim noktası ise $\log K_f$ 'ye eşit olmaktadır.

5. ARAŞTIRMA BULGULARI

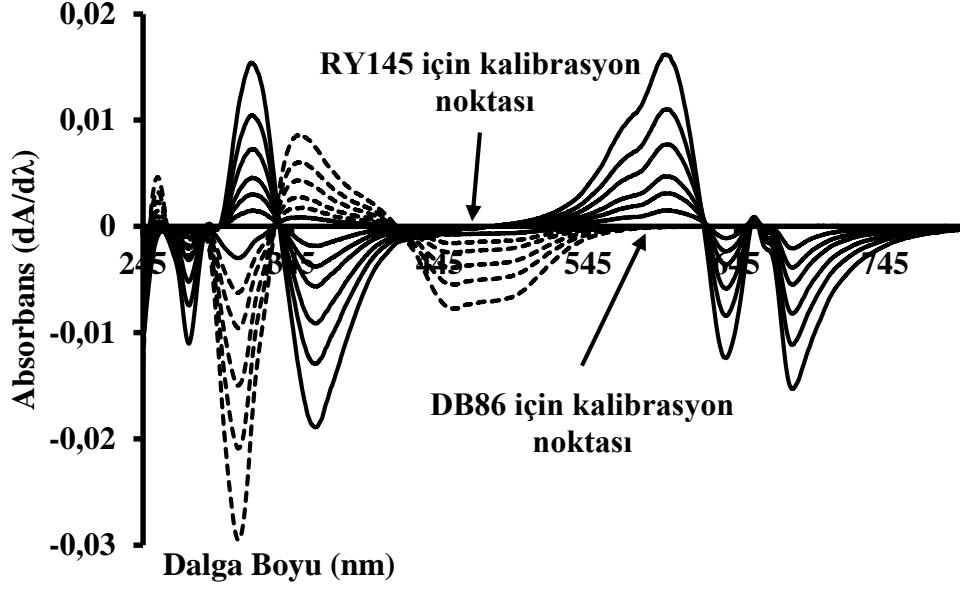
5.1. Metot Geliştirilmesi ve Analitik Parametreler

Şekil 5.1’de RY145 ve DB86 boyalarının 800 – 200 nm dalga boyları arasında ölçülen absorpsiyon spektrumları görülmektedir. Şekilden de görülebileceği gibi RY145 boyasının dalga boyları ile DB86 boyasının dalga boyları çakışmaktadır. Bu durum bu iki boyanın aynı çözelti ortamında bulunması halinde tekil analizlerinin klasik spektrofotometrik yöntemlerle yapılamayacağını göstermektedir.



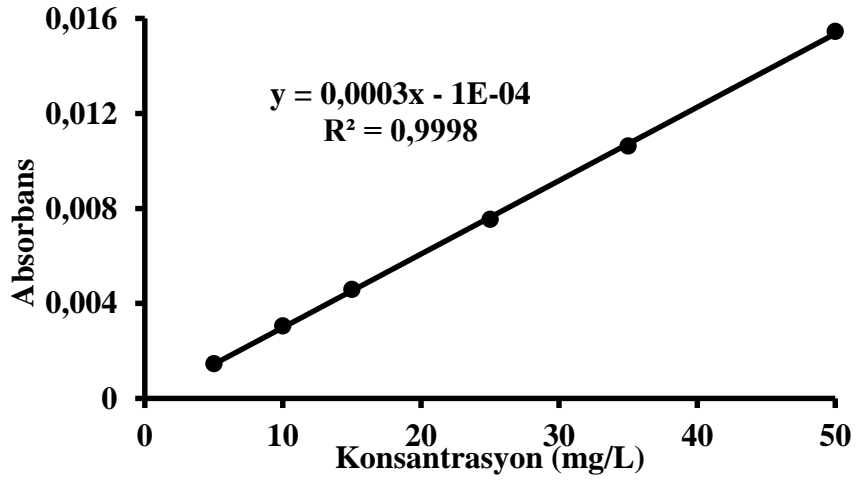
Şekil 5.1. DB86 ve RY145 boyalarının absorpsiyon spektrumları.

Şekil 5.2 ise türev hesabı sonucunda elde edilen spektrumu göstermektedir. Türev spektrumunun 477,6 nm’inde DB86 boyasının sinyallerin sıfıra yakın, RY145 boyasının sinyalleri ise maksimuma yakındır. Bu nedenle 477,6 nm dalga boyu RY145 için kalibrasyon doğrusu oluşturulurken kullanılmıştır. Benzer şekilde 602 nm’de ise RY145 boyasının sinyalinin sıfıra yakın olduğu DB86 boyasının sinyali ise maksimuma yakındır. DB86 için kalibrasyon doğrusu 602 nm’de oluşturulmuştur.

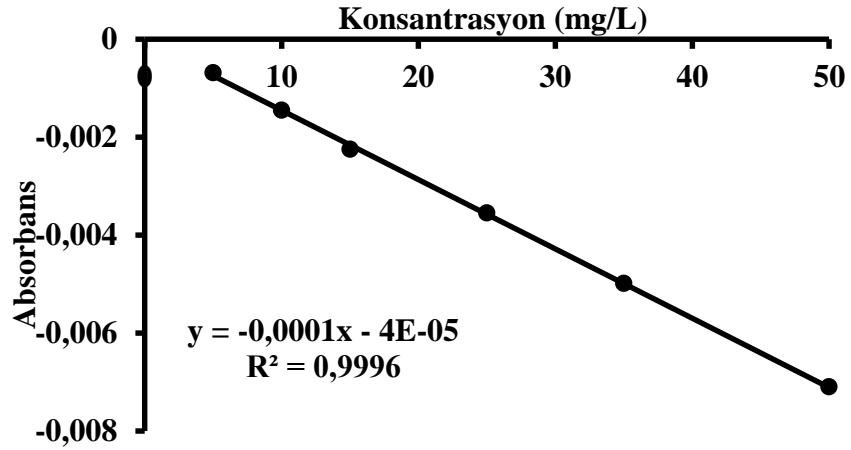


Şekil 5.2. DB86 ve RY145 için kalibrasyon grafiğinin 1. türevi.

Oluşturulan kalibrasyon grafikleri Şekil 5.3 ve 5.4'te gösterilmektedir. Her iki boya için de 1'e yakın tayin katsayıları elde edilmiştir. Elde edilen doğru denklemleri, tayin katsayıları, LOD ve LOQ değerleri Tablo 5.1'de gösterilmiştir.



Şekil 5.3. RY145 boyar maddesinin kalibrasyon grafiği.



Şekil 5.4. RY145 boyar maddesinin kalibrasyon grafiği.

Tablo 5.1. Boyalara ait kalibrasyon doğru denklemleri, tayin katsayıları LOD ve LOQ değerleri.

Boya	λ (nm)	Kalibrasyon doğru denklemi	R ²	LOD (mg/L)	LOQ (mg/L)
RY145	477,6	$A = -0,0003C_{RY145} - 1 \times 10^{-4}$	0,9998	0,8159	2,7198
DB86	602,0	$A = -0,0001C_{DB86} - 4 \times 10^{-5}$	0,9996	0,7576	2,5253

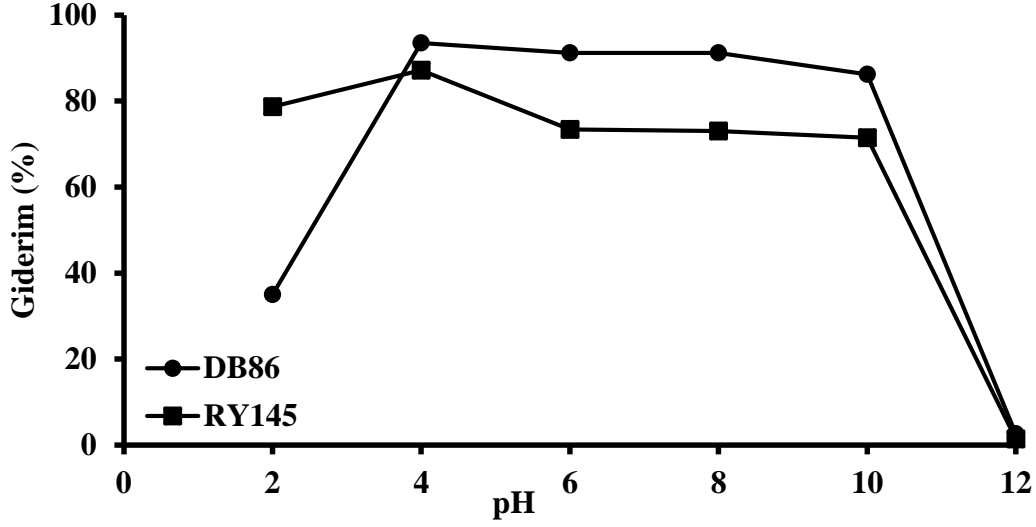
Yöntemin doğruluğunun ve kesinliğinin incelenebilmesi için hazırlanan 15 adet boya karışım çözeltisinin konsantrasyonları, hesaplanan %R ve %BSS değerleri Tablo 5.2’de gösterilmiştir. RY145 ve DB86 için bulunan ortalama %R değerlerini %100’e yakın olması metodun iyi bir doğruluğa sahip olduğunu göstermektedir. Hesaplanan %BSS değerlerin düşüklüğü ise yüksek kesinliğe işaret etmektedir.

Tablo 5.2. Metoda ait %R ve %BSS değerleri.

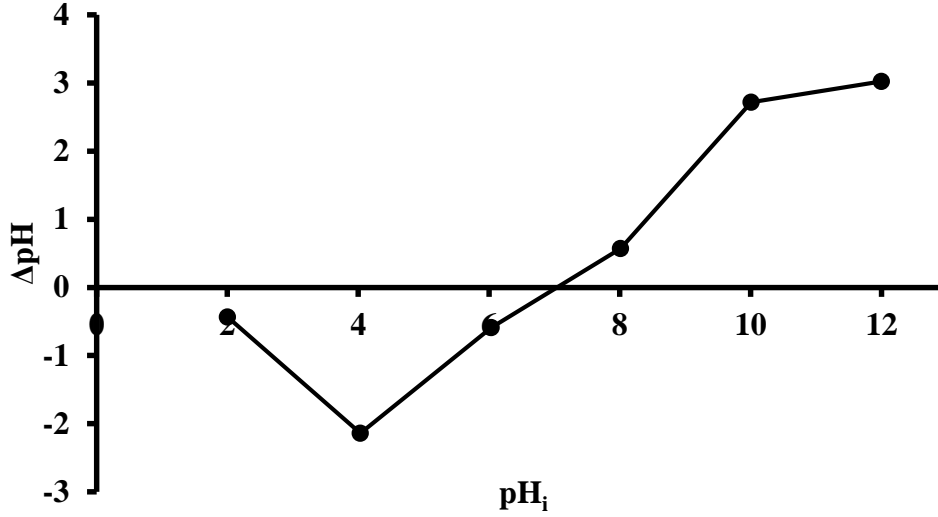
Boya Karışımı	Eklenen (mg/L)		Bulunan (mg/L)		%R	
	R Y145	DB86	R Y145	DB86	R Y145	DB86
1	5,0	5,0	4,6	5,1	96,4	101,2
2	10,0	10,0	9,8	10,1	97,7	101,3
3	15,0	15,0	15,1	15,2	100,4	101,3
4	25,0	25,0	25,4	24,9	101,7	99,4
5	35,0	35,0	35,3	34,7	100,9	99,0
6	50,0	50,0	50,5	49,2	101,1	98,3
7	50,0	5,0	50,1	4,8	100,1	96,9
8	35,0	10,0	35,1	10,1	100,3	101,3
9	25,0	15,0	25,1	15,3	100,3	101,7
10	15,0	25,0	15,1	25,0	100,4	99,8
11	10,0	35,0	10,0	34,9	100,0	99,7
12	5,0	50,0	4,6	49,0	96,4	98,0
13	5,0	35,0	4,8	35,0	96,4	100,1
14	50,0	25,0	50,1	24,9	100,1	99,6
15	35,0	10,0	34,9	10,1	99,6	100,8
			Ortalama		99,5	99,9
			s		1,8	1,4
			%BSS		1,8	1,4

5.2. pH Etkisi

Farklı pH değerlerinde hazırlanan boya karışımları ile yapılan biyosorpsiyon çalışmalarına ait sonuçlar Şekil 5.5'te gösterilmektedir. RY145 boya giderimin asidik bölgelerde daha iyidir ve pH değerleri arttıkça giderim yüzdeleri düşmektedir. DB86 gideriminde ise pH 2'de yapılan denemelerde giderim oranı çok düşük bulunmuştur. Sadece DB86 boyasının pH 2'de absorpsiyon grafiği alındığında absorpsiyon şiddetinin düştüğü gözlemlenmiştir. Ftalosiyanın sınıfı bir boya olan DB86 yapısında bakır kompleksi içerir. Bu kompleks yapının pH 2'de bozunması nedeniyle çözeltinin absorbans şiddeti bu pH değerinde kendiliğinden azalmaktadır. Bu azalma değeri biyosorpsiyon hesaplamalarına dahil edilmediği için pH 2'de gerçekleşen DB86 boya giderim yüzdesi düşük çıkmaktadır. Her iki boya için pH değerleri yükseldikçe hem ölü küfün hem de boyanın gruplarında meydana gelen değişim giderim yüzdelerini düşürmektedir. Artan pH iyonlaşmanın azalmasına neden olmaktadır. pH 12'de etkileşim için gerekli olan iyonlaşmanın hemen hemen hiç olmaması nedeniyle giderim verimi çok düşmüştür. Her iki boya da göz önüne alındığında pH 4'te en iyi giderimin elde edildiği sonucuna varılmıştır. pH 4'te RY145 için ~%87 giderim verimi elde edilirken DB86 için ~%94 giderim yüzdesine ulaşılmıştır. Asidik ortamlarda meydana gelen giderim oluşan hidrojen bağlarına ve de iyonik etkileşimlere bağlıdır (Grimsley ve ark, 2009). İyonik etkileşimler ise hem ölü küfün hem de boyanın gruplarının iyonlaşmasına bağlıdır. Her iki boyanın da yapısında asidik ortamda kolaylıkla iyonlaşarak negatif yüklenenebilen $-SO_3Na$ grupları vardır. Bu grupların iyonlaşması boya daha çok negatif olmalarına neden olmuştur. Ölü küfün hücre duvarlarında var olan gruplar ise asidik ortamda pozitif yüklenmektedir. Bu durum sıfır yük noktası analizi ile ortaya konulmuştur. Şekil 5.6'da da görülebileceği gibi sıfır yük noktası pH 7 olarak bulunmuştur. pH 7'nin altında ölü küfün daha pozitif, üstünde ise daha negatif yüklendiği söylenebilir. pH 4 değerinde ölü küfün daha çok pozitif ve boyaların negatif yüklenmeleri ve meydana gelen elektrostatik çekim nedeniyle maksimum giderim verimine ulaşılmıştır.



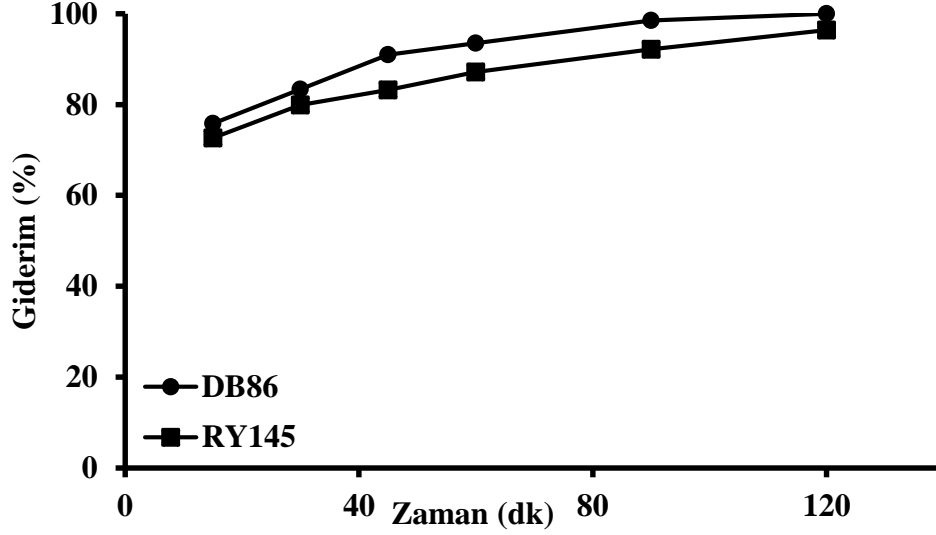
Şekil 5.5. DB86 ve RY145 boya karışımının *U. chartarum* ile gideriminde başlangıç pH'nın etkisi.



Şekil 5.6. Sıfır yük noktası tayini.

5.3. Zamanın Etkisi

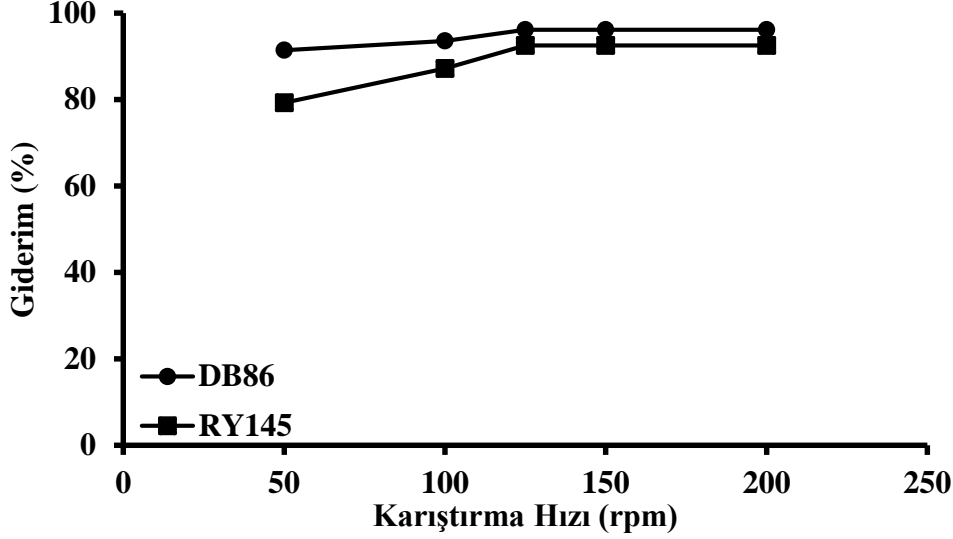
Giderim verimini etkileyen bir diğer parametre de biyokütle ile analitin temas süresidir. Denemeler pH 4'te yapılmış olup elde edilen sonuçlar Şekil 5.7'de gösterilmiştir. Etkileşim zamanının artması ile giderim verimi de artmaktadır. RY145 boyasının giderim yüzdesi 15 dk'da ~% 73'ken 120 dk'da ~%100'e ulaşmıştır. DB86 boyası için ise 15 dk'da ~76, 120 dk ~%100 giderim verimi elde edilmiştir. Biyokütle üzerinde boya tutunmamış kısımların zaman arttıkça boyalar ile etkileşime girme şansları ve oranları artmaktadır. Zamanın yanında diğer parametrelerin de değiştirilmesi ile 120 dk'da elde edilen maksimum giderim oranlarına ulaşılabilir.



Şekil 5.7. DB86 ve RY145 boya karışımının *U. chartarum* ile gideriminde zamanın etkisi.

5.4. Karıştırma Hızının Etkisi

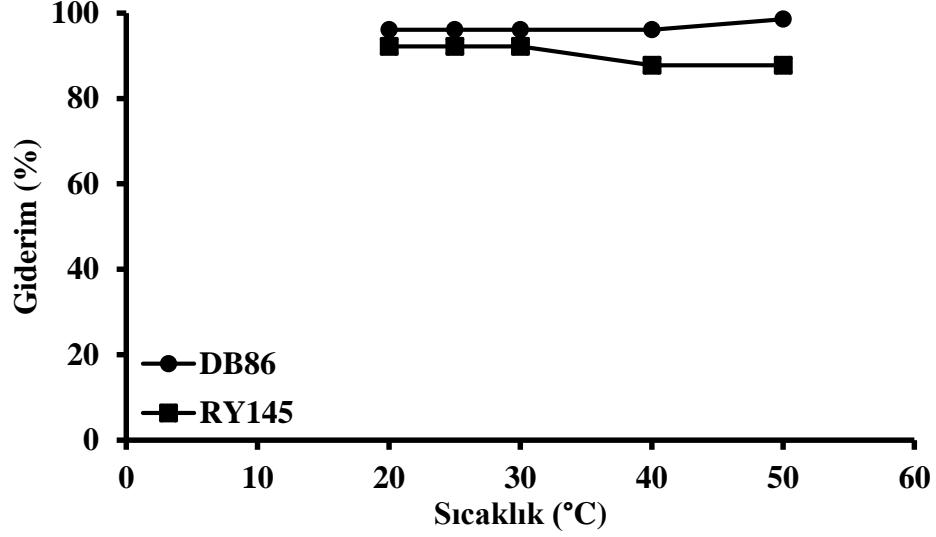
Karıştırma ya da çalkalama hızı ölü biyokütle etrafındaki sıvı film kalınlığının değişmesine neden olmaktadır. Düşük çalkalama hızlarında sıvı film kalınlığı daha yüksekken artan hızlarda azalmaktadır (Keskin ve ark, 2013). pH 4'te 60 dk ile yapılan biyosorpsiyon deneylerinin sonuçları Şekil 5.8'de gösterilmektedir. Karıştırma hızı 50 rpm'e ayarlandığında en düşük, 125 rpm ve üstünde ise maksimum giderim verimlerine ulaşılmıştır. RY145 için 50 rpm'de elde edilen giderim verimi ~%79, DB86 için ise ~%91'dir. 125 rpm çalkalama hızında ise bu oranlar RY145 için ~%92, DB86 için ise ~%96'ya ulaşmıştır. 125 rpm sonrasında sıvı film kalınlığında önemli bir değişim olmaması nedeniyle giderim yüzdeleri değişmemiştir.



Şekil 5.8. DB86 ve RY145 boya karışımının *U. chartarum* ile gideriminde karıştırma hızının etkisi

5.5. Sıcaklığın Etkisi

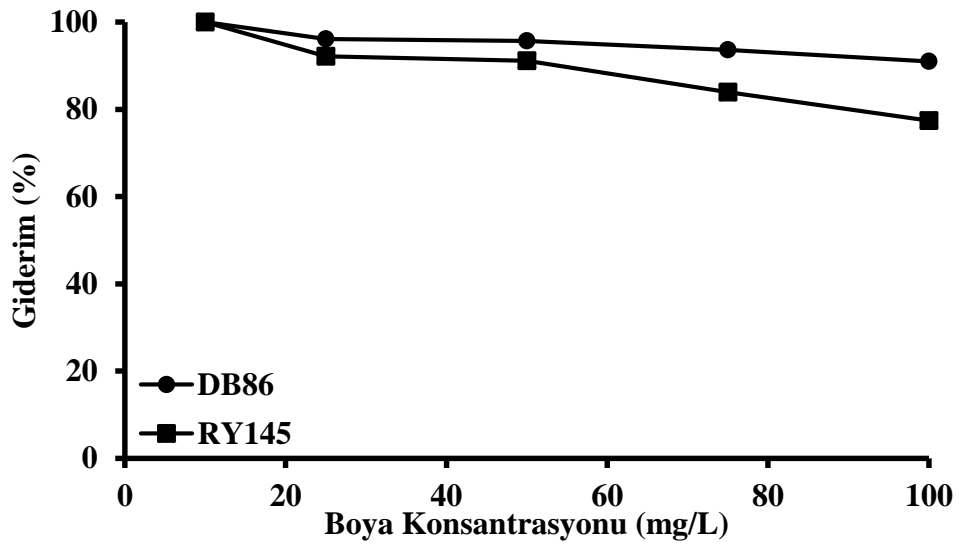
Farklı sıcaklık değerlerinde biyosorpsiyon verimi incelenmiş olup, sıcaklık artışıyla verimin çok değişmediği gözlenmiştir. Sıcaklık etkisi denemeleri pH 4'te 125 rpm karıştırma hızında 60 dk süreyle yapılmıştır. Sıcaklığın adsorpsiyon üzerindeki etkisi iki şekilde açıklanabilir. İlk etki sıcaklığın boya ile biyokütle arasındaki etkileşim enerjisini kırarak giderim verimini düşürmesidir (Kumar ve Gupta, 2023). İkincisi ise sıcaklık ile artan kinetik enerji nedeniyle analitlerin difüzyon hızının artması sonucu daha fazla boya molekülünün biyokütleyle ulaşabilmesi ve giderim yüzdesinin artmasıdır (Arnata ve ark, 2019). Bahsedilen bu etkilerden birincisi RY145 boyasının giderimini etkilemiştir (Şekil 5.9). Biyokütle ile etkileşimi daha zayıf olan RY145'in giderim verimi, etkileşim enerjisinin bozulması nedeniyle 25 °C'de ~%92 iken 40 °C'de ~%88'e düşmüştür. İkinci etki ise biyokütle ile daha güçlü etkileşime giren DB86 boyasının gideriminde gözlenmiştir. Artan kinetik enerji nedeniyle 25 °C'de ~%96 olan giderim verimi 50 °C'de ~%99'a çıkmıştır. Sıcaklığın artması proses maliyetlerini de arttırmaktadır ve gözlemlenen artış çok yüksek değildir. Sıcaklık artışı ile RY145 boya giderim veriminin düştüğü de göz önüne alınarak optimum sıcaklık 25 °C olarak belirlenmiştir.



Şekil 5.9. DB86 ve RY145 boya karışımının *U. chartarum* ile gideriminde sıcaklığın etkisi

5.6. Konsantrasyonun Etkisi

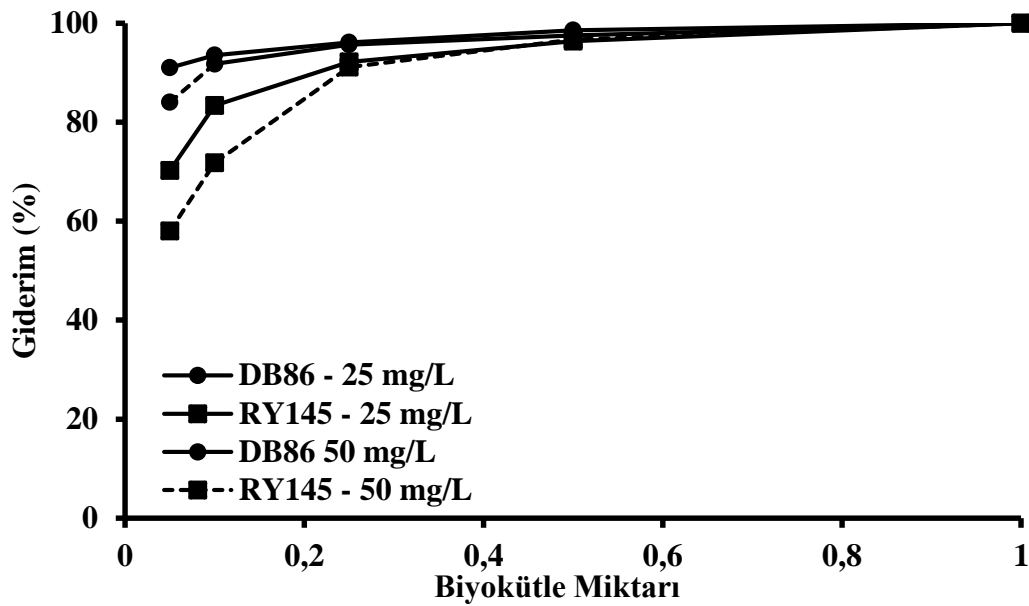
Konsantrasyon etkisi pH 4'te, 125 rpm çalkalama hızında, 25 °C sıcaklıkta 60 dk süreyle yapılmıştır (Şekil 5.10). Başlangıç boya konsantrasyonunun etkisi, etkileşime giren biyokütle gruplarının sayısı ile ilgilidir. Artan konsantrasyonların biyokütle gruplarının yetersiz kalması giderim verimini düşürmektedir. Her iki boya için de 10 mg/L boya konsantrasyonu kullanıldığında ~%100 giderim verimi elde edilmiştir. Konsantrasyon 100 mg/L'ye arttırıldığında ise giderim yüzdeleri RY145 için ~%77'ye, DB86 için ise ~%91'e düşmüştür.



Şekil 5.10. DB86 ve RY145 boya karışımının *U. chartarum* küfö ile gideriminde boya konsantrasyonunun etkisi.

5.7. Biyokütle Miktarının Etkisi

Biyokütle miktarının etkisi hem 25 mg/L hem de 50 mg/L boya konsantrasyon karışımı kullanılarak pH 4'te, 125 rpm açıklama hızında, 25 °C'de 60 dk süreyle yapılmıştır (Şekil 5.11). Biyokütle miktarının artması boya için etkileşime girebileceği grup miktarını arttırmaktadır. Yapılan denemelerde de artan biyokütle miktarı ile her iki boya için de giderim veriminin arttığı görülmüştür. 50 mg/L boya konsantrasyonu kullanılan denemelerde RY145'in giderim verimi 0,05 g biyokütle kullanıldığında ~%58, 1,00 g biyokütle kullanıldığında ise %100'e ulaşmıştır. DB86 boyası için bu değerler 0,05 g biyokütlede ~%84, 1,00 g biyokütlede ise %100'dür.

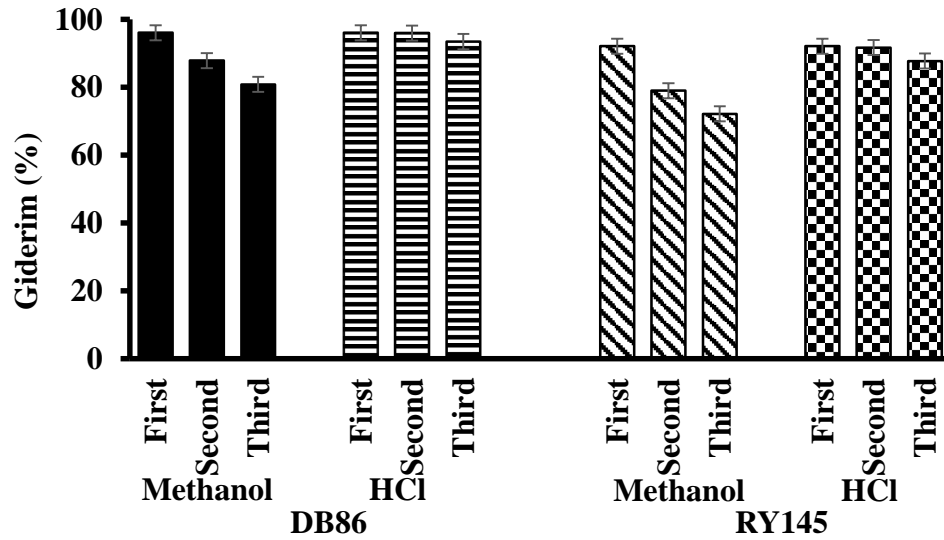


Şekil 5.11. DB86 ve RY145 boya karışımının gideriminde *U. chartarum* biyokütlesinin miktarının etkisi.

5.8. Desorpsiyon

Ölü biyokütlenin yeniden kullanımının araştırılması endüstriyel süreçler ve maliyet dikkate alındığından oldukça önemlidir. Biyokütlenin tekrar kullanılabilmesi için üzerine tutunan boyanın uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu rejenerasyon işlemi bağlı olan boyanın küf ile oluşturduğu etkileşim türüne göre farklı çözeltiler ile yapılabilmektedir. Fiziksel etkileşimler ile tutunan boyanın uzaklaştırılması için alkol çözeltileri yeterli olabilmektedir. Kimyasal bağlı boya için ise oluşan bağların kırılmasını sağlayacak asidik veya bazik çözeltilere ihtiyaç duyulur. Methanol, asit ve baz çözeltileri ile yapılan rejenerasyon işlemi sonrasında elde edilen küflerin tekrar kullanımına ait sonuçlar Şekil 5.12'de gösterilmiştir. Desorpsiyon

işlemlerinden önce pH 4'te, 125 rpm karıştırma hızında, 25 °C'de, 60 dk etkileşim süresinde, 0,25 g küf ve 25 mg/L boya karışımı kullanılarak biyosorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Her iki boya için de metanolün iyi bir desorpsiyon çözeltisi olmadığı sonucuna ulaşılmıştır. İlk kullanımdaki giderim yüzdeleri RY145 için ~%92 iken üçüncü kullanımda ~%72'ye, DB86 için ise ~%96'dan ~%81'e düşmüştür. Asit kullanıldığında ise tekrar kullanımdaki giderim yüzdeleri artmıştır. Üçüncü kullanımda RY145 için ~%88, DB86 için ise ~%93 giderim verimi elde edilmiştir. Rejenerasyon çözücüsü olarak baz kullanıldığında ise tekrar kullanımlarda giderim gerçekleşmemiştir. Bu sonuçlar %90 metanolün kimyasal bağlı boyaların giderimi için yeterli olmadığı, 1,0 M HCl asit çözeltisinin ise hem fiziksel hem de kimyasal bağlı boyaları biyokütle üzerinden uzaklaştırabildiğini göstermektedir. Giderim yüzdelerindeki düşüşte her desorpsiyon işleminden sonra kayıp yaşanan biyokütle miktarının da payı vardır. Asit ile yapılan rejenrasyon işlemlerinden sonra 0,25 g biyokütle miktarı sırasıyla ~0,22 g'a ve ~0,20 g'a düşmüştür. Metanol kullanıldığında ise ikinci kullanımda ~0,24 g, üçüncü kullanımda ~0,23 g biyokütle kalmıştır. Asit kullanımı biyokütleyle metanolden daha fazla kayıp yaşattığı görülebilmektedir.



Şekil 5.12. DB86 ve RY145 boya karışımlarının *U. chartarum* biyokütlesi ile desorpsiyon çalışmaları.

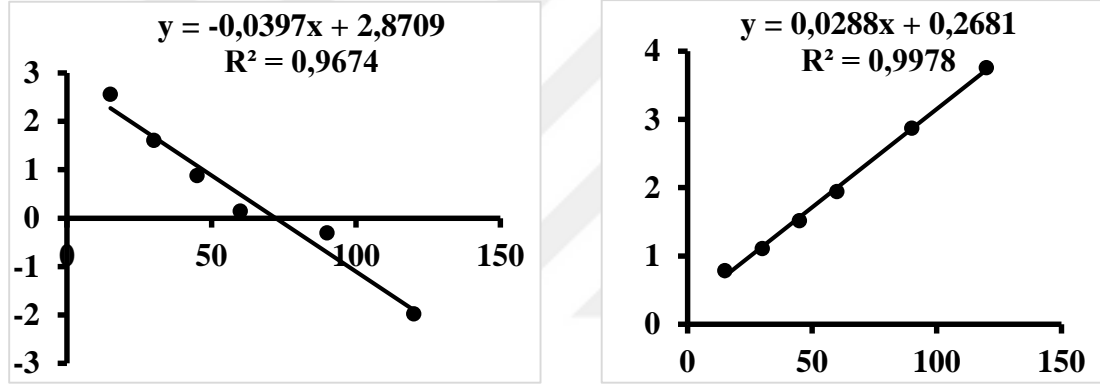
5.9. Kinetik

Yalancı birinci mertbe ve yalancı ikinci mertbe kinetik modellerine ait hesaplanan parametreler Tablo 5.3'de gösterilmiştir. Parametreleri hesaplamada kullanılan grafikler ise Şekil 5.13 ve 5.14'de gösterilmiştir. Yalancı ikinci mertbeye ait

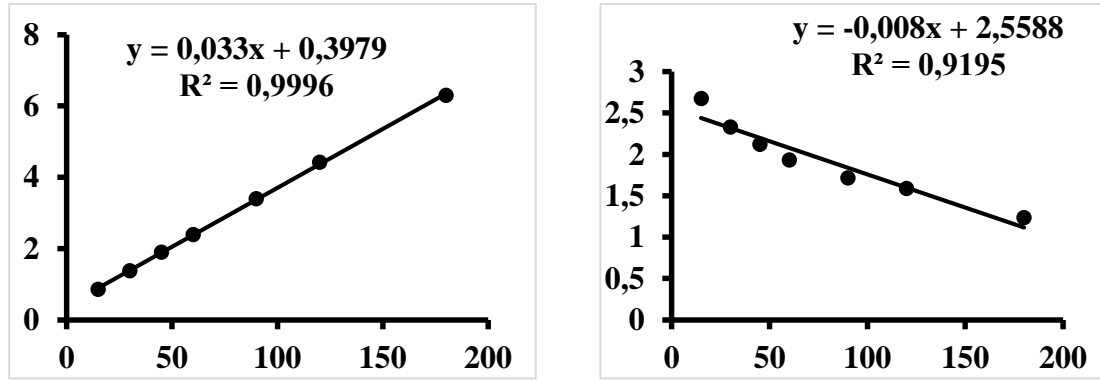
doğruların R^2 değerleri yalancı birinci mertebeye ait değerlerden her iki boya için de yüksek çıkmıştır. Bu durum biyosorpsiyonda hız belirleyen basamağın kimyasal sorpsiyon olduğu sonucunu ortaya çıkarmıştır. Bu sonuç desorpsiyon çalışmaları ile de uyumludur. Desorpsiyon için alkol çözeltisi yeterli gelmemiş, kimyasal bağlı boyaların etkili uzaklaştırılması için asit çözeltisinin kullanılması gerekmiştir.

Tablo 5.3. RY145 ve DB86 boyar maddelerinin yalancı birinci ve ikinci dereceden kinetik modelleri.

Boya	Yalancı birinci mertebe			Yalancı ikinci mertebe		
	q_e (mg/g)	k_1 (1/min)	R^2	q_e (mg/g)	k_2 (g/mg min)	R^2
RY145	12,9198	0,0080	0,9195	30,2826	0,0027	0,9996
DB86	17,6528	0,0398	0,9674	37,6876	0,0031	0,9978



Şekil 5.13. DB86 boyar maddesi için yalancı birinci ve ikinci dereceden kinetik modelleri.



Şekil 5.14. RY145 boyar maddesi için yalancı birinci ve ikinci dereceden kinetik modelleri.

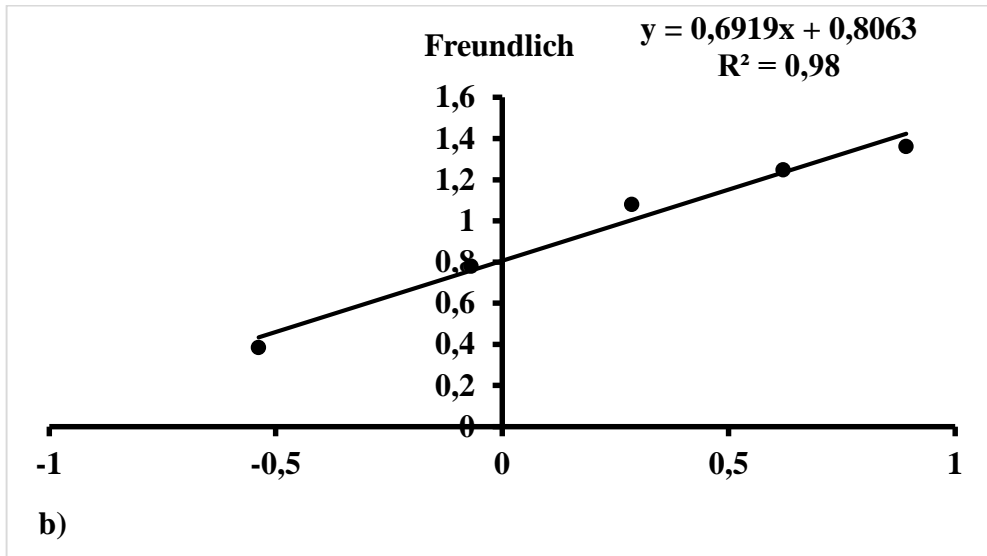
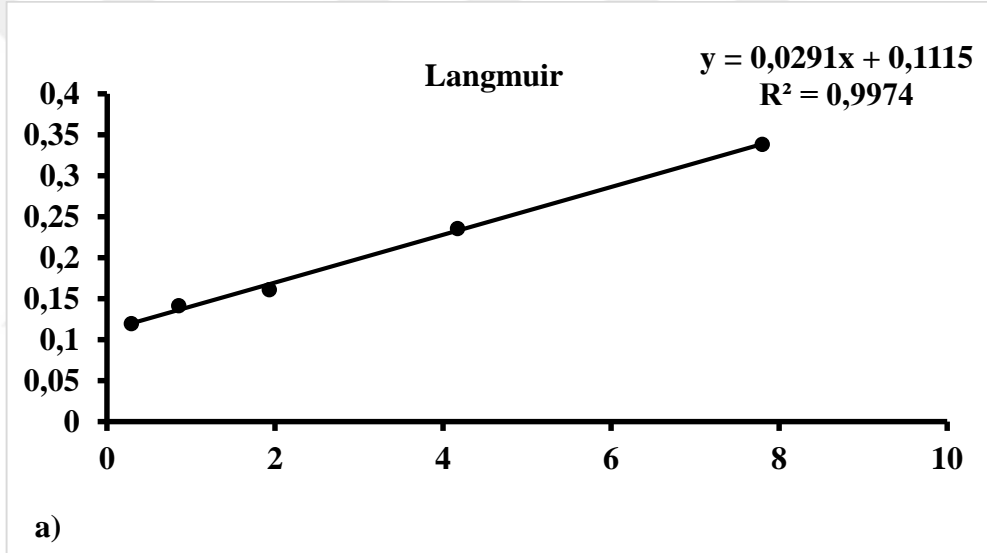
5.10. İzoterm

Langmuir ve Freundlich izotermine ait hesaplanan parametreler Tablo 5.4'de gösterilmiştir. Çizilen grafikler ise Şekil 5.15 ve 5.16'da gösterilmiştir. Langmuir

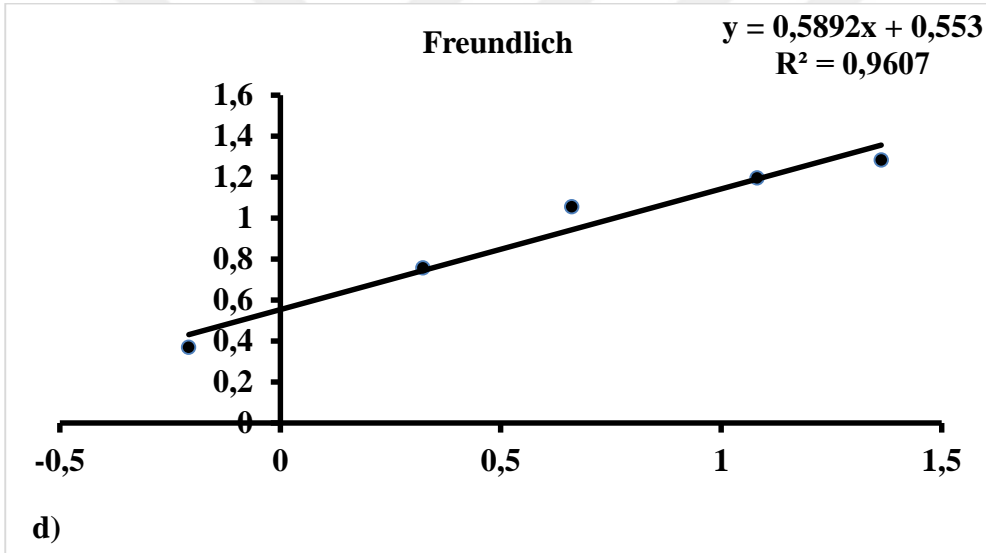
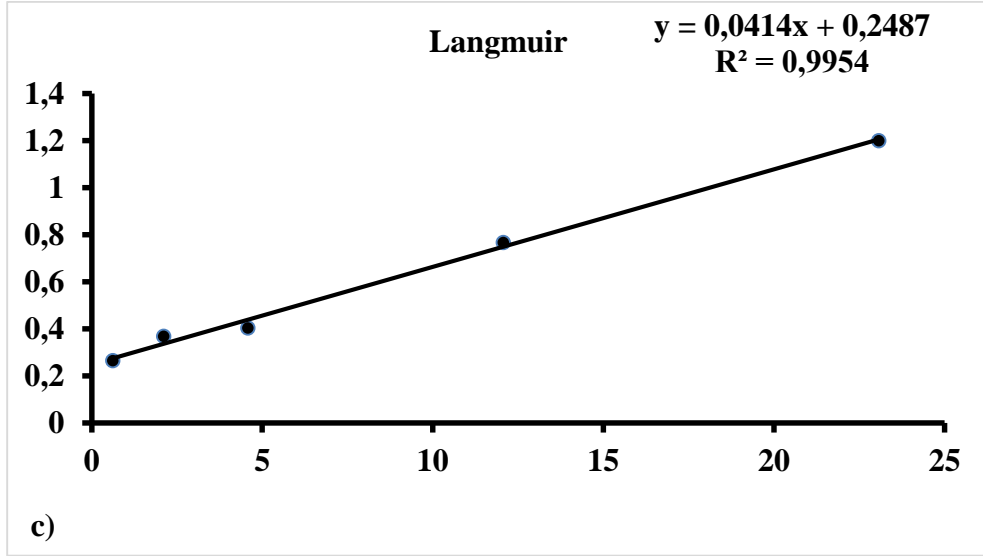
izoterm modeline ait R^2 değerleri her iki boya için de Freundlich izoterminin değerlerinden yuksek çıkmıştır. Bu durum biyosorpsiyonun Langmuir izotermine uyduğunu göstermektedir. Biyosorpsiyon işlemi tek tabakalı olarak gerçekleşmiş olup aynı biyoktle grubuna sadece tek boyanın tutunabileceği anlaşılmaktadır. Giderim yüzdesi artan biyoktle miktarı ile artmaktadır.

Tablo 5.4. RY145 ve DB86 boyar maddelerinin izoterm eşitlikleri.

Boya	Langmuir			Freundlich		
	Q_0 (mg/g)	b (L/mg)	R^2	K_f (mg/g)	n	R^2
RY145	24,1290	0,1666	0,9954	3,5731	1,6971	0,9607
DB86	34,3488	0,2610	0,9974	6,4011	1,4453	0,9800



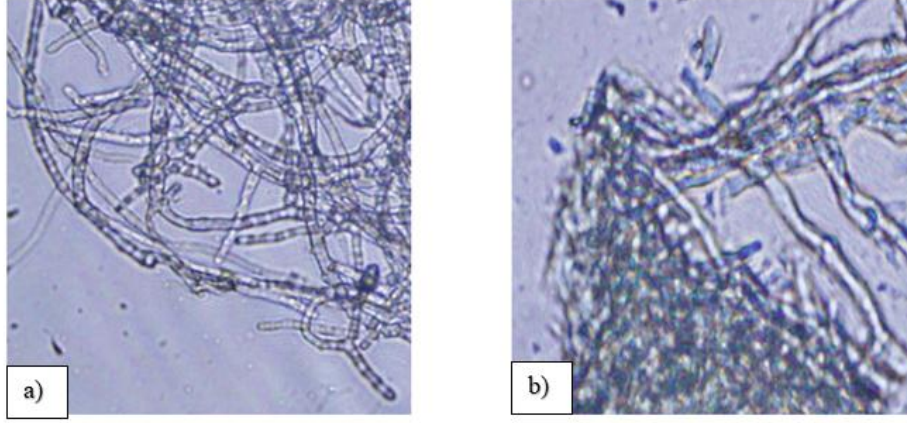
Şekil 5.15. DB86 boyar maddesi için Langmuir (a) ve Freundlich (b) izoterm modellerinin grafikleri.



Şekil 5.16. RY145 boyar maddesi için Langmuir (c) ve Freundlich (d) izoterm modellerinin grafikleri.

5.11. Biyokütle Karakterizasyonu

Canlı ve biyosorpsiyon sonrası küf görüntüleri optik mikroskop ile elde edilmiştir (Şekil 5.17). Biyosorpsiyon sonrası görüntülerinde küf uzantılarının daha renkli olduğu görülmektedir. Bu sarımsı ve mavimsi renklenmeler biyosorpsiyonda kullanılan RY145 (sarı) ve DB86 (mavi) boyaların küf üzerinde tutunması ile oluşmaktadır.

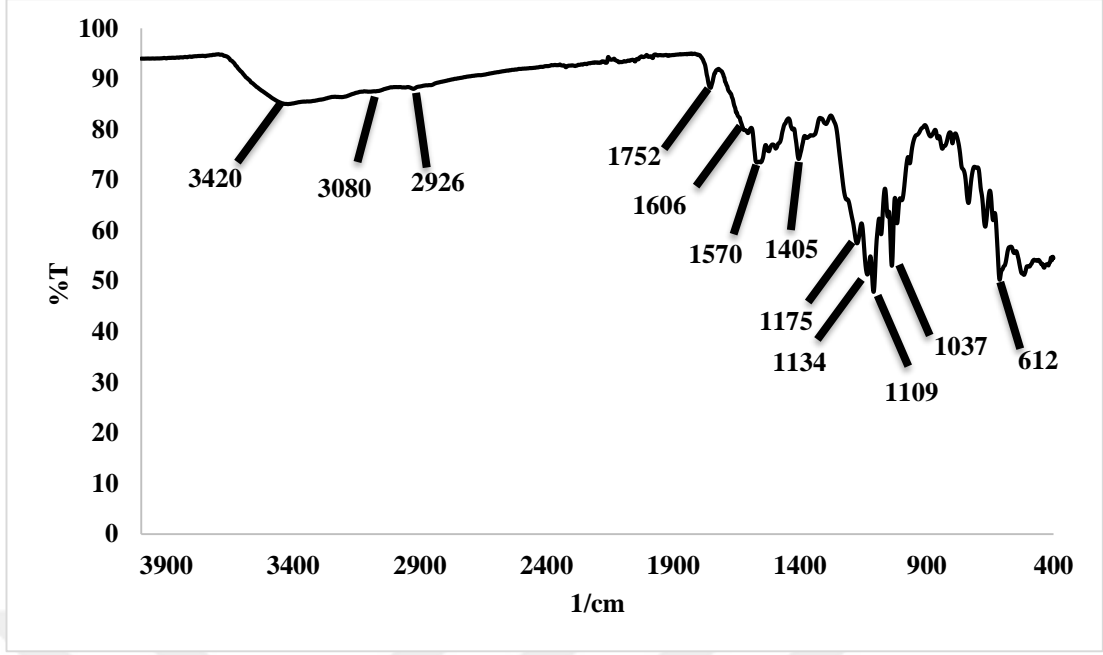


Şekil 5.17. Canlı (a) ve işlem görmüş ölü biyokütle (b) mikroskop resimleri.

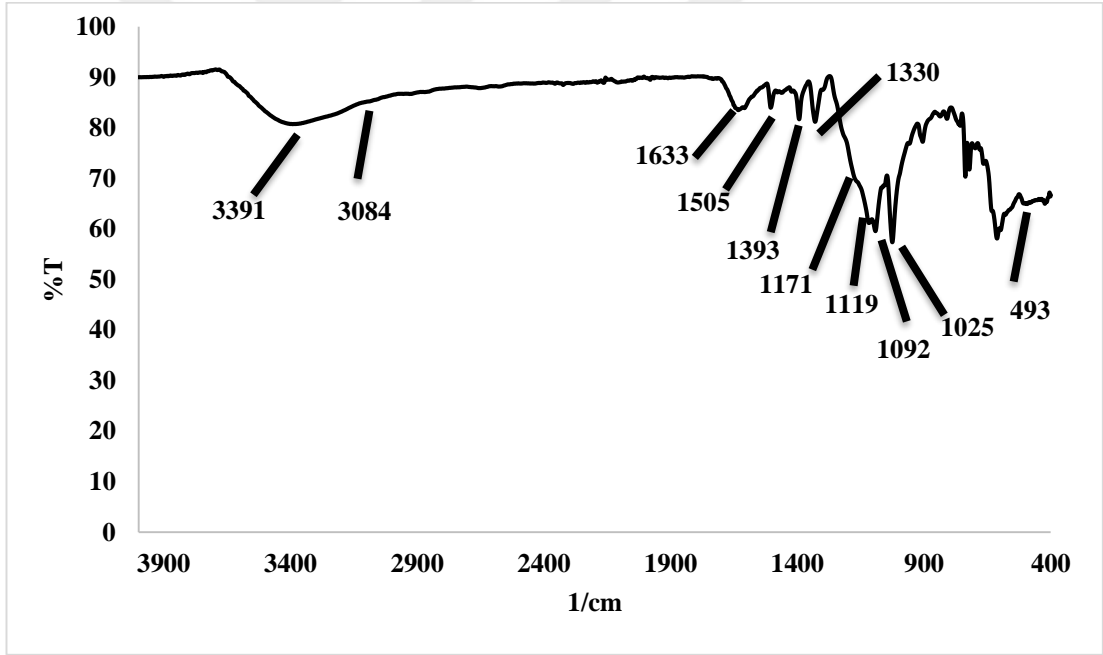
Hem küf üzerinde bulunan gruplar hem de boyaların fonksiyonel gruplarının analizi için alınan FTIR spektrumları Şekil 5.18, 5.19, 5.20 ve 5.21’de gösterilmektedir. RY145 ve DB86 boyalarının FTIR spektrumlarında görülen piklerin kaynaklandığı gruplar Tablo 5.5’te gösterilmiştir. Bazı grupların titreşim piklerinin örtüştüğü görülmüştür. Ayrıca her iki boyanın yapısında da OH grubu olmamasına rağmen boyanın havadan nem adsorbe etmesi nedeniyle O-H ve C-O titreşimleri de spektrumlarda görülmüştür. İşlem görmemiş ölü küf ve işlem sonrası ölü küf spektrumlarının karşılaştırılması ile küf üzerinde toplanan boyaların varlığı yorumlanabilir. Her iki spektrumda da $3500-3000\text{ cm}^{-1}$ bölgesindeki bantlar O-H ve N-H grup titreşimlerinin çakışması ile oluşmuştur. Alifatik C-H gruplarına ait titreşim piki her iki spektumda da 2924 cm^{-1} ’de ortaya çıkmıştır. İşlem görmemiş ölü küfün spektrumunda görülen 1625 cm^{-1} piki amit grubunun karbonil kısmına, 1529 cm^{-1} ’deki pik ise C=C grup titreşimlerine aittir. Bu pikler işlem görmüş küfte hafifçe kayarak sırasıyla 1627 cm^{-1} ve 1534 cm^{-1} ’de ortaya çıkmıştır. İşlem görmemiş ölü küfün spektrumundaki 1060 cm^{-1} ve 1031 cm^{-1} pikler sırasıyla C-H eğilme ve C-O gerilme titreşimlerine aittir. Bu pikler işlem sonrası ölü küfün spektrumunda boyaların titreşimleri ile de örtüşerek 1027 cm^{-1} ’de tek bir pik olarak ortaya çıkmıştır. İşlem sonrası ölü küfün spektrumunda görülen 1744 cm^{-1} ’deki titreşim piki işlem görmemiş küfün spektrumunda yoktur. Bu pik RY145 yapısında bulunan karbonile aittir ve bu boyanın küf üzerinde tutunduğunu göstermektedir. İşlem görmüş ölü küfün üzerinde DB86 boyasına ait belirgin bir pik görülemezken 495 cm^{-1} ’deki küçük pikin molekül yapısındaki Cu-C bağına ait olduğu düşünülmektedir.

Tablo 5.5. RY145 ve DB86 boyalarının FTIR pikleri

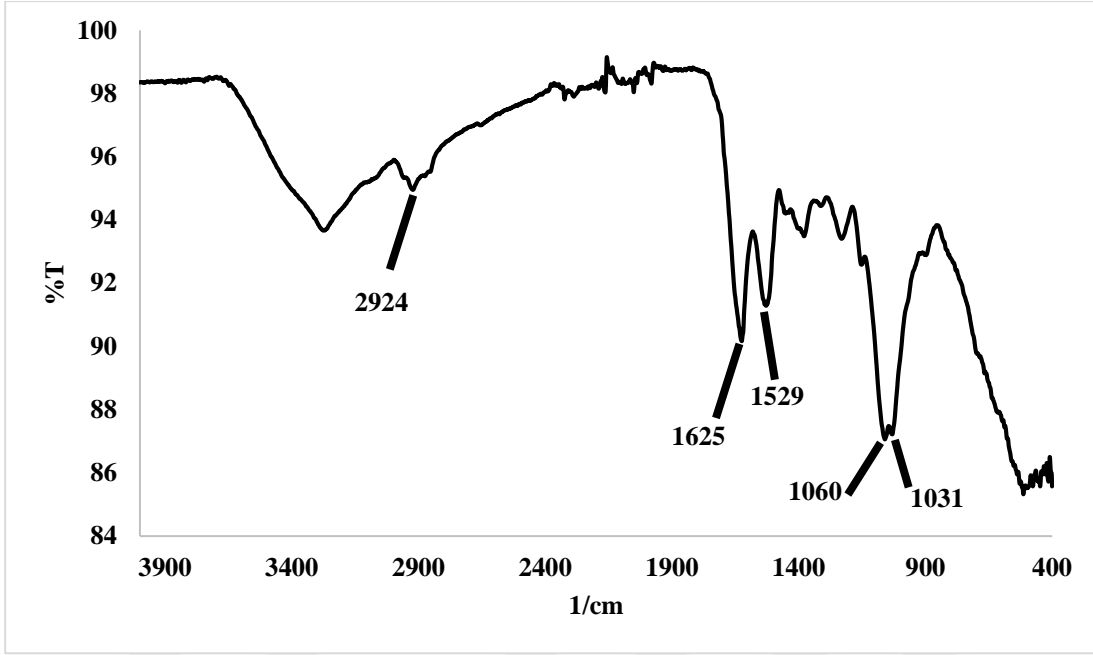
Fonksiyonel Grup	RY145 (cm ⁻¹)	DB86 (cm ⁻¹)
O-H ve N-H	3420	3391
Aromatik C-H	3080	3084
Alifatik C-H	2926	-
C=O	1752	-
C=N	1606	1633
C=C ve N=N	1570	1505
Altı karbonlu aromatik halka	1405	1393
Beş karbonlu aromatik halka	-	1330
C-N	1175	1171
SO ₃	1134 ve 1109	1119 ve 1092
C-O (eğilme) ve C-H (eğilme)	1037	1025
C-Cl	612	-
Cu-C	-	493



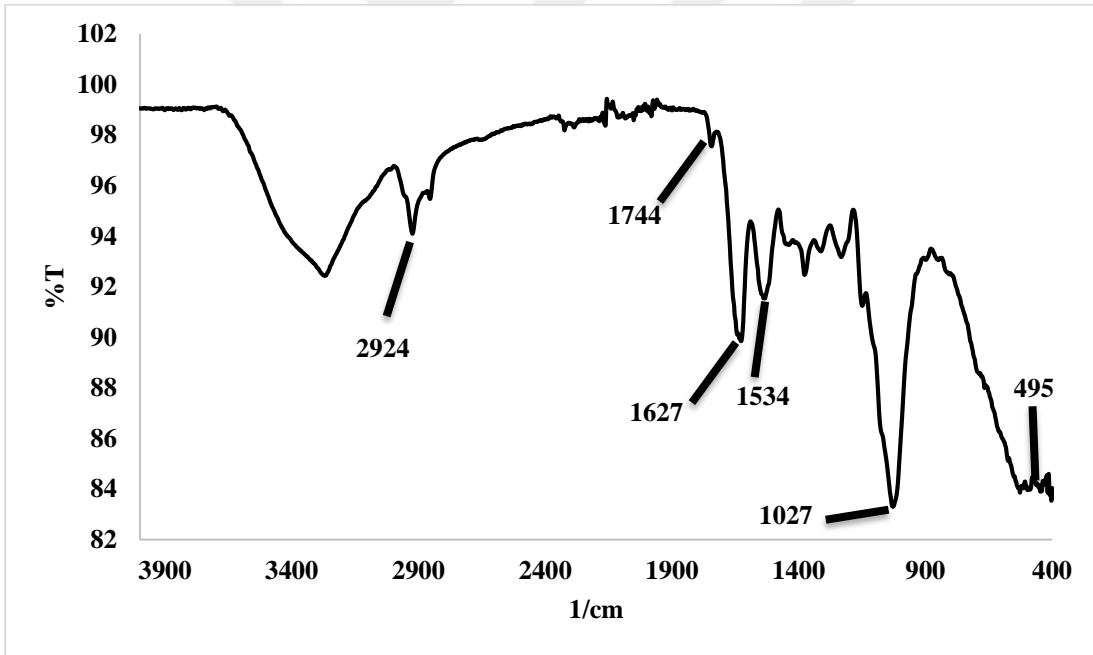
Şekil 5.18. RY145 boyar maddesinin FTIR spektrumu.



Şekil 5.19. DB86 boyar maddesinin FTIR spektrumu.



Şekil 5.20. *U. chartarum* FTIR spektrumu.



Şekil 5.21. Biyosorpsiyon sonrası *U. chartarum* FTIR spektrumu.

6. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada *U. Chartarum* küfö ile tekstil boyası olarak seçilen DB86 ve RY145 boyar maddelerinin biyosorpsiyonu araştırılmıştır. Karışım çözeltisindeki boyayı analiz etmek için birinci dereceden türev yöntemi kullanılmıştır. Boyar maddelerin molekülleri ve biyokütle arasındaki etkileşim FTIR spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Tüm çalışma sonuçları şu şekilde özetlenebilir:

Giderim verimliliği, pH 4'te, 60 dakika çalkalama süresinde ve 125 rpm çalkalama hızında, 0,25 g biyokütle ve her bir boya konsantrasyonundan 25 mg/L kullanılarak %100'de elde edildi.

pH etkinini incelenmesinde; pH'ın artması ile giderimin azalması pH_{pzc} ile açıklanabilir. Biyokütle pH_{pzc} üzerinde daha negatif, altındaki değerlerde ise pozitif yüklü hale gelir. Ayrıca boyaların yapısında bulunan $-SO_3Na$ grupları yüksek pH'larda iyonlaşarak negatif yüklü hale gelir ve biyokütlenin pozitif yüklü kısımları ile etkileşime girerek giderim veriminin azalmasına neden olur. pH 12'de hatta neredeyse hiç iyonlaşma olmadığından dolayı önemli ölçüde giderim de olmamıştır.

Her iki boya içinde 120. dakikada giderim verimliliği %100' e ulaşır. Artan süre birbiriyle etkileşime girmeyen grupların etkileşmesine olanak sağlamıştır. Diğer parametrelerin ayarlanması ile de daha kısa sürede yüksek giderim verimliliğine ulaşılabilir.

Biyosorbent miktarı arttıkça giderim yüzdesinin de arttığı deneysel sonuçlarla uyumludur. Farklı biyokütle miktarları kullanıldığında da konsantrasyon etkisinde görüldüğü gibi de benzer bir açıklama yapılabilir. Etkileşim için biyokütle gruplarının artması ile artan biyokütle miktarıyla birlikte giderim verimliliğinin arttığı görülmüştür. 25 ve 50 mg/L konsantrasyonda 1 g biyokütle ile %100 giderim sağlanmıştır.

Sıcaklık biyosorpsiyonu etkilemediğinden adsorpsiyon termodinamiği parametreleri araştırılmamıştır.

Asitle yapılan desorpsiyon çalışmasında; RY145 için biyokütlenin ikinci kullanımda giderim %91, üçüncü kullanımda %88 giderim; DB86 için ikinci kullanımda giderim %95, üçüncü kullanımda %93 gibi yüksek giderim verimliliği elde edilmiştir. Bu azalmanın nedeni ise desorpsiyon işlemleri sırasında biyokütle miktarında azalış olmasındandır. Başlangıç miktarının 0,25 gramdan ikinci kullanımda 0,22 grama, üçüncü kullanımda ise 0,20 grama düştüğü alınan tartımlarda ortaya çıkmıştır. Biyokütle, desorpsiyondan sonra boya karışımlarının tekrar tekrar uzaklaştırılması için verimli bir şekilde kullanılabilir. HCl ile arıtdıktan sonra giderim verimliliği hala yüksektir. Kemisorpsiyonun hız sınırlayıcı adım olduğu ancak fiziksel sorpsiyonun da yüksek olduğu ve tek katmanlı adsorpsiyonun gerçekleştirildiği sonucuna varılmıştır.

Artan biyokütle miktarı ile giderim veriminin artması Langmuir izoterminin sonucunu desteklemektedir. Yalancı ikinci dereceden kinetik modele uygun bulunmuştur.

Özellikle Marmara Bölgesinde yoğun olarak yer alan tekstil fabrika atık boyar maddeleri optimum koşullar altında, fabrika atık sularının temizlenmesiyle yüksek verimle adsorbe ettiği arıtmada büyük bir etkiye sahip olacağı, akarsu, göl, dere ve deniz gibi kaynaklara temiz ulaşacağı düşünülmektedir.

Penicillium oxalicum küfü ile Zhang ve ark. (2003), tarafından yapılan RY145'in biyosorpsiyonu için pH 2 ve 20 °C'de optimum koşul bulunmuş ve bu çalışmayı desteklemektedir.

Ning ve ark. (2018), *Aspergillus flavus* küfü ile DB86 boyasının renginin giderimini incelemişler ve asidik koşullarda özellikle pH 3-7 aralığında bu çalışmaya benzer grafiksel sonuçlar ve giderim oranları bulmuşlardır.

Çalışmadan elde edilen veriler *U. chartarum* küfünün tekstil endüstrisinde yer alan RY145 ve DB86 boyar maddelerinin atık sularda gideriminde verimli ve ekonomik olarak uygulanabilir bir adsorbent olarak kullanılma potansiyeline sahip olduğunu göstermektedir.

Litetarürde *Ulocladium chartarum* MRC72584 küfüne ait herhangi bir biyosorpsiyon çalışması olmamasından dolayı tezimi özgün kılmakta ve biyoteknolojik çalışmalar için umut verici niteliktedir.

KAYNAKLAR

- Aksu, Z. (2005). Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. *Process Biochemistry* (40), 997-1026. <http://doi.org/10.1016/j.procbio.2004.04.008>
- Al Hamadı, A. (2017). *Spirulina platensis ve Chlorella vulgaris ile boyar madde giderimi*, [Doktora Tezi], Gazi Üniversitesi.
- Arslan, S. (2011). *Sulu ortamdan Reaktif Kırmızısı 198 boyarmaddesinin giderimi için Thamnidium elegans fungal biyokütlesinin biyosorpsiyon özelliklerinin incelenmesi*, [Yüksek Lisans Tezi], Eskişehir Osmangazi Üniversitesi.
- Asri, G. N. (2021). *Tekstil endüstrisi atık sularının ileri oksidasyon yöntemleri ile arıtılması*, [Yüksek Lisans Tezi], Pamukkale Üniversitesi.
- Bağcı, G. (2012). *Atık sulardan Reactive Red 239'un biyosorpsiyonunun kinetik ve termodinamiği*, [Yüksek Lisans Tezi], Gazi Üniversitesi.
- Benkaddour, S., Slimani, R., Hiyane, H., Ouahabi, I. E., Hachoumi, I., Antri, S. E., & Lazar, S. (2018). Removal of reactive yellow 145 by adsorption onto treated watermelon seeds: Kinetic and isotherm studies. *Sustainable Chemistry and Pharmacy* (10), 16-21. <http://doi.org/10.1016/j.scp.2018.08.003>
- Caner, N., Kıran, İ., İlhan, S., Pınarbaşı, A., & İşcen, C. F. (2011). Biosorption of Reactive Yellow 145 dye by dried Penicillium restrictum : Isotherm, Kinetic, and Thermodynamic studies. *Separation Science and Technology* (46), 2283-2290. <http://doi.org/10.1080/01496395.2011.585211>
- Çerlek, H. (2005). *Farklı sübstitüentler içeren kurşun ftalosiyanınler*, [Yüksek Lisans Tezi], İstanbul Teknik Üniversitesi.
- Erdoğdular, A., & Kılç Apar, D. (2021). Biosorption of reactive dye Remazol Ultra Red RGB by metabolically active kefir biomass. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 36(2), 1055-1073. <http://doi.org/10.17341/gazimmfd.615654>

- Fat'hi, M., & Ahmadi, A. (2016). Dye removal from wastewater using shrimp chitosan as an eco-friendly adsorbent. *International Journal of Environmental Health Engineering*, 5, 5-10. <http://doi.org/10.4103/2277-9183.190645>.
- Garg, D., Majumder, C., Kumar, S., & Sarkar, B. (2019). Removal of Direct Blue-86 dye from aqueous solution using alginate encapsulated activated carbon (PnsAC-alginate) prepared from waste peanut shell. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7, 103365. <http://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103365>
- Grimsley, G., Pace, C., & Scholtz, J. (2009). Protein ionizable groups: pK values and their contribution to protein stability and solubility. *Journal Biol Chemistry*, 284, 13285-13289. <http://doi.org/10.1074/jbc.R800080200>
- Ho, Y., & McKay, G. (1998). The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solution by sphagnum moss peat. *Can J Chem Eng*, 76, 822-827. <http://doi.org/10.1002/cjce.5450760419>
- I. Wayan Arnata, S. S. (2019). Adsorption of anionic congo red dye by using cellulose from sago frond. *Pollution Research*, 38(3), 557-567. <http://doi.org/10.1002/cjce.5450760419>
- İsmayilova, V. (2021). *Bazı organik bileşiklerin Ulocladium chartarum küfö ile biyotransformasyonları*, [Yüksek Lisans Tezi], Sakarya Üniversitesi.
- Kabay, N. (2002). *Yeni o-o'-dihidroksi azo boyarmaddelerin metal komplekslerinin sentezi ve yapılarının aydınlatılması*, [Yüksek Lisans Tezi], Pamukkale Üniversitesi.
- Kalkan Koçoğlu, M. (2022). *Boyar Maddelerin Sınıflandırılması*. Nisan 12, 2024 tarihinde Ankara Üniversitesi Açık Ders Malzemeleri: <https://acikders.ankara.edu.tr/course/view.php?id=10466> adresinden alındı.
- Kaplan, B. E. (2019). *Tekstil Terbiye Atık Suyunda Manyetik Polimerlerle Renk Giderimi*, [Yüksek Lisans Tezi], Uludağ Üniversitesi.
- Keskin, C. S., Yılmaz Keskin, S., & Şahin, İ. (2013). Biosorption of cadmium, manganese, nickel, lead, and zinc ions by *Aspergillus tamaris*. *Desalination and Water Treatment*, 51(22-24), 4524-4529. <http://doi.org/10.1080/19443994.2012.752332>

- Kifetew, M., Fito, J., Alemayehu, E., Prabhu, S. V., & Worku, Z. (2023). Adsorptive removal of reactive yellow 145 dye from textile industry effluents using teff straw-activated carbon: Optimization Using Central Composite Design. *Water (Switzerland)*, 15(1281). <http://doi.org/10.3390/w15071281>
- Kodal, S. P. (2010). *Değişik biyosorbentlerle tekli ve ikili yüzey aktif madde ve boyarmadde biyosorpsiyonunun incelenmesi ve yüzey aktif maddenin boyarmadde biyosorpsiyonu üzerine etkilerinin araştırılması*, [Yüksek Lisans Tezi], Hacettepe Üniversitesi.
- Krishnasamy, S., SaiAtchyuth, B. A., Ravindiran, G., Subramaniyan, B., Ramalingam, M., Bhargava, J. U., Razack, N. A. (2022). Effective removal of Reactive Yellow 145 (RY145) using biochar derived from groundnut shell. *Advances in Materials Science and Engineering*, 7. <http://doi.org/10.1155/2022/8715669>
- Kumar, D., & Gupta, S. K. (2023). Green synthesis of novel biochar from *Abelmoschus esculentus* seeds for direct blue 86 dye removal: Characterization, RSM optimization, isotherms, kinetics, and fixed bed column studies. *Environ Pollut*, 337, 122559. <http://doi.org/10.1016/j.envpol.2023.122559>
- Küçükbaşol, E. (2019). *Androstendionun cladosporium sphaerospermum ve Ulocladium chartarum ile biyotransformasyonları*, [Yüksek Lisans Tezi], Sakarya Üniversitesi.
- Manav, E. (2014). *Ürolitik karışık mikroorganizma kültürü ile reaktif boyar maddelerin biyosorpsiyonu*, [Yüksek Lisans Tezi], Aksaray Üniversitesi.
- Namal, O. Ö. (2017). Tekstil endüstrisi atıksularının arıtımında kullanılan proseslerin araştırılması. *Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 6, 389-396. <http://doi.org/10.17100/nevbiltek.322169>
- Nemr, A. E., Abdelwahab, O., El-Sikaily, A., & Khaled, A. (2009). Removal of direct blue-86 from aqueous solution by new activated carbon developed from orange peel. *Journal of Hazardous Materials*, 161, 102-110. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.03.060>

- Ning, C., Qingyun, L., Aixing, T., Wei, S., & Youyan, L. (2018). Decolorization of a variety of dyes by *Aspergillus flavus* A5p1. *Bioprocess Biosyst Eng*, 41, 511-518. <http://doi.org/10.1007/s00449-017-1885-9>
- Özer, A. (2004). *Adsorpsiyon Kinetikleri Ders Notları*. Mersin Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü.
- Özgür, İ. (2006). *Türkiye'de tekstil ve konfeksiyon sektörünün durumu ve çıkış stratejileri*, [Yüksek Lisans Tezi], Kadir Has Üniversitesi.
- Popoola, L. (2019). Characterization and adsorptive behaviour of snail shell-rice husk (SS-RH) calcined particles (CPs) towards cationic dye. *Heliyon* 5, e01153. <http://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e01153>
- Santos, A. B. (2005). Reductive decolourisation of dyes by thermophilic anaerobic granular sludge. *Environmental Science*, 163-170. <http://doi.org/90-8504-134-1>
- Sarıkcı, Ö. (2013). *Acid red 97 ve nikel(II) iyonlarının tekli ve ikili karışımlarının *Padina pavonia*, *Dictyota dichotoma* ve *Sargassum acinarum*'a biyosorpsiyonu*, [Yüksek Lisans Tezi], Mersin Üniversitesi.
- Taçı, S. (2022, Ocak). *Endüstriyel atıksulardan üçlü boya karışımının elektrokoagülasyon yöntemi ile giderilmesi*, [Yüksek Lisans Tezi], Sakarya Üniversitesi.
- Ulaş, B. (2015, Eylül). *Atık sulardan tekstil boyasının biyosorpsiyonla giderilmesinin kesikli sistemde incelenmesi*, [Yüksek Lisans Tezi], Gazi Üniversitesi.
- Ulusal Biyoteknoloji Bilgi Merkezi. (2024, Mart 12). Reactive Yellow 145 için PubChem Bileşik Özeti: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/C.I.-Reactive-Yellow-145> adresinden alındı.
- Ulusal Biyoteknoloji Bilgi Merkezi. (2024, Mart 12). SID 376009011 için PubChem Madde Kaydı, Direct Blue 86: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/substance/376009011> adresinden alındı.
- Yalçın, F. (2022). *Atık su ve özellikleri*. Mart 10, 2024 tarihinde <https://haliccevre.com/atik-su-ve-ozellikleri> adresinden alındı.

Zhang, S. J., Yang, M., Yang, Q. X., Zhang, Y., Xin, B. P., & Pan, F. (2003). Biosorption of reactive dyes by the mycelium pellets of a new isolate of *Penicillium oxalicum*. *Biotechnol Lett*, 25(17), 1479-82. <http://doi.org/10.1023/a:1025036407588>





ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Gamze Eylül TÜZÜNER

ÖĞRENİM DURUMU:

- Lisans** : 2011, Sakarya Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü
- Lisans** : 2012, Sakarya Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü (Çift Anadal)
- Yükseklisans** : 2024, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Biyokimya Bilim Dalı

MESLEKİ DENEYİM:

2013-2024 yılları arası Milli Eğitim Bakanlığı'na bağlı çeşitli özel kurumlarda Kimya Öğretmeni olarak görev aldım.

TEZDEN TÜRETİLEN ESERLER:

Keskin, S.,C., Keskin Yılmaz S., ve Tüzüner G.E. (2024, 22-23, Haziran). Removal Of Binary Dye Mixture By *Ulocladium chartarum*. ERPAY, İ. (Ed.), 4. Bilsel International World Science And Research Congress (1, 482), İstanbul, Türkiye

DİĞER ESERLER:

Baran Ş., Gökyeşil G.E., Mites of Genus *Corynoppia* (Acari: Oribatida) with Description of a New Subspecies from Turkey, *Journal of the Acarological Society of Japan*, 2015, Volume 24, Issue 1, Pages 1-7.