

Manyetik *Trametes versicolor* Biyokütlesi İle Boyar Madde Giderimi

Gürhan CENGİZ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

Biyoloji Anabilim Dalı

Eylül 2013

Removal of Dyestuffs with Magnetically *Trametes versicolor* Cells

Gürhan CENGİZ

**MASTER OF SCIENCE THESIS**

Department of Biology

September 2013

Manyetik *Trametes versicolor* Biyokütlesi İle Boyar Madde Giderimi

Gürhan CENGİZ

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca  
Biyoloji Anabilim Dalı  
Genel Biyoloji Bilim Dalında  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Doç. Dr. Ahmet ÇABUK  
İkinci Danışman: Yrd. Doç. Dr. Mesut ŞAM

Eylül 2013

## ONAY

Biyoloji Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Gürhan CENGİZ' in YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “Manyetik *Trametes versicolor* Biyokütlesi İle Boyar Madde Giderimi” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

**Danışman** : Doç. Dr. Ahmet ÇABUK

**İkinci Danışman** : Yrd. Doç. Dr. Mesut ŞAM

### Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye : Prof. Dr. Semra İLHAN

Üye : Prof. Dr. Tamer AKAR

Üye : Doç. Dr. Ahmet ÇABUK

Üye : Yrd. Doç. Dr. Mesut ŞAM

Üye : Yrd. Doç. Dr. Buket KUNDUHOĞLU

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

Prof. Dr. Nimetullah BURNAK

Enstitü Müdürü

## ÖZET

Bu çalışmada tekstil endüstrisinde kullanılan, Reaktif Mavi 13 (RM13), Reaktif Sarı 85 (RS85) ve Reaktif Viyole 1 (RV1) gibi tekstil boyar maddelerinin renk giderimleri için manyetik hale getirilmiş *Trametes versicolor* biyokütlesinin kullanılabilirliği araştırılmıştır. Optimizasyon çalışmaları sonucunda manyetik *Trametes versicolor* biyokütlesi RM13 için %98,30, RS85 için %96,02 ve RV1 için %98,56 renk giderimi sağlanmıştır.

FT-IR analizi, bazı biyomoleküllerin piklerindeki değişimler söz konusu boyar maddelerin biyosorpsiyondan sorumlu gruplar olabileceklerini düşündürmektedir. Ayrıca yapılan toksisite testinde; RM13 boyar maddesinin 15. dakika  $EC_{50}$  değeri renk giderimi öncesi %5, renk giderimi sonrası bu değer %100; RS85 boyar maddesinin 15. dakika  $EC_{50}$  değeri renk giderimi öncesi %6, renk giderimi sonrası bu değer %80; RV1 boyar maddesinin 15. dakikada  $EC_{50}$  değerleri renk giderimi öncesi %6, renk giderimi sonrasında ise %100 bulunmuştur. Toksisitedeki bu değişim bize biyosorbent ile muamele edilmiş boyar maddelerin önemli ölçüde toksisitesinin azaldığını göstermiştir. Uygulanan izoterm modellerine göre her üç boyar maddenin adsorpsiyonunun da Langmuir izoterm modeline uygun olduğu anlaşılmıştır. Deneylerden elde edilen veriler ışığında yalancı ikinci dereceden kinetik yaklaşım modelinin daha uygun olduğu gözlemlenmiştir. Taramalı elektron mikroskobu ve manyetik kuvvet mikroskobu ile biyosorpsiyon işlemi sonrası doğal biyokütle ile manyetik biyokütle yüzeylerindeki farklılıklar görüntülenmiş; manyetik hale getirilmiş biyosorbentin yüzeyinde pürüzlerin arttığı ve dolayısı ile daha geniş bir yüzey alanının elde edildiği düşünülebilir. Yapılan EDX analizleri manyetik hale getirmek üzere yüzeye  $Fe_3O_4$  kaplanması ile yüzeydeki Fe miktarının önemli düzeyde arttığı görülmektedir. Boyar maddeler ile temas eden manyetik biyokütlerdeki C miktarındaki azalma, boyar maddelerin C ile bir kompleksleşme oluşturabileceğini düşündürmektedir. Sonuç olarak elde edilen veriler ışığında seçilen boyar maddeler için toksisitedeki azalma ve uygulama kolaylığı ile başarılı olarak nitelendirilebilecek sonuçlar doğrultusunda çevresel uygulamalar için de önemli bir biyosorbent geliştirildiği söylenebilir.

Anahtar Kelimeler: Biyosorpsiyon, nanopartikül  $Fe_3O_4$ , *Trametes versicolor*.

## SUMMARY

In this study, usability of magnetically modified *T. versicolor* biomass for removal of textile dyestuffs such as Reactive Blue 13 (RB13), Reactive Yellow 85 (RY85) and Reactive Violet 1 (RV1) has been investigated. At the end of optimization studies, magnetic *T. versicolor* biomass obtained 98.30%, 96.02% and 98.56% of color removal for RB13, RY85 and RV1, respectively.

FTIR analysis obtained that the changes of some biomolecules peaks are responsible from biosorption. Additionally, for the toxicity test at the end of 15 minutes, EC<sub>50</sub> values for RM13 before and after dye removal are 5% and 100%, for RY85 before and after dye removal are 6% and 80%, for RV1 before and after dye removal are 6% and 100%, respectively. The changes on the toxicity showed that the toxicity of dyestuffs decreased after treatment with biosorbents. According to applied isotherm models, adsorptions of all dyestuffs fitted to the Langmuir isotherm model. The results of experiments show that the pseudo-second order kinetic model is the most proper model for biosorption. Scanning electron microscope and magnetic force microscope images showed that differences between natural biomass and magnetic biomass occurred. It is considered that larger surface area is obtained because of increasing the rough nesses on the surface of the magnetic biosorbent. As a result of EDX analyses, the Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> coating for making magnetic caused the increase Fe amount on the surface. Decrease of carbon amount of magnetic biomass showed that a complexation may be between dyestuffs and carbon.. As a result of this study, we may say that an important biosorbent with decreasing the toxicity and ease of application has been developed.

Keywords: Biosorption, nanoparticle *Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>*, *Trametes versicolor*.

## TEŞEKKÜR

Çalışmalarımın yürütülmesi ve sonuçlandırılması sürecinde ilgi, imkan ve yardımlarını esirgemeyen başta danışman hocalarım Doç. Dr. Ahmet ÇABUK ve Yrd. Doç. Dr. Mesut ŞAM'a;

Çalışmamın başarılı olmasında katkısı olan ve desteklerini esirgemeyen başta Yrd. Doç. Dr. Pınar AYTAR, Serap GEDİKLİ ve Yağmur TOPTAŞ olmak üzere tüm değerli biyoteknoloji laboratuvarı çalışanlarına;

Çalışmamın temel taşları olan boyar maddelerin temin edildiği Sarar Tekstil Fabrikası'na;

Çalışmalarımda yaptığımız kinetik ve termodinamik hesaplamaları için Araş. Gör. Seda EROL'a, manyetik kuvvet mikroskobu analizi için Doç. Dr. Suat PAT'a, FT-IR analizleri için Prof. Dr. Okan Zafer ZEŞİLEL'e ve SEM-EDX analizi için Yrd. Doç. Dr. İlknur DAĞ'a;

Hayatım boyunca hep yanımda olan ve hiçbir fedakarlıktan kaçınmayarak beni destekleyen aileme, yüksek lisans eğitimim boyunca bana sabır gösterip yanımda olan nişanlım Gülşah GEREDE'ye sonsuz teşekkür ederim.

Gürhan CENGİZ

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
<b>ÖZET</b> .....	v
<b>SUMMARY</b> .....	vi
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	vii
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	xii
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	xiv
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
<b>2. GENEL BİLGİLER</b> .....	<b>3</b>
2.1. Boya ve Boyar Madde .....	3
2.2. Boyar Maddelerin Tarihçesi .....	4
2.3. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması .....	6
2.3.1. Boyar maddelerin çözünürlüklerine göre sınıflandırılması .....	6
2.3.2. Boyar maddelerin boyama özelliklerine göre sınıflandırılması .....	8
2.3.3. Boyar maddelerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması .....	17
2.4. Boyar Madde Haslığı .....	19
2.5. Boyar Maddelerin Çevreye Olan Etkileri .....	19
2.6. Tekstil Atıksularının Özellikleri .....	20
2.7. Atıksu Arıtımında Kullanılan Yöntemler .....	21
2.7.1. Kimyasal ve fiziksel yöntemler .....	21
2.7.2. Biyolojik yöntemler .....	22
2.8. Biyosorpsiyonda Kullanılan Biyosorbentler .....	27
2.8.1. Fungal biyosorbentler ve avantajları .....	30
2.8.2. Funguslarla yapılan biyosorpsiyon çalışmaları .....	30
2.8.3. <i>Trametes versicolor</i> .....	33
2.8.4 Modifiye biyosorbentler ve uygulamaları .....	34
2.9. Biyosorpsiyon İzotermi .....	45
2.10. Biyosorpsiyon Kinetiği .....	47
2.11. Biyosorpsiyon Termodinamiği .....	48



## İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
2.12. Manyetik Kuvvet Mikroskobu .....	48
<b>3. MATERYAL VE YÖNTEM .....</b>	<b>51</b>
3.1. Mikroorganizmaların Kültürasyonu ve Biyosorbentin Hazırlanması .....	51
3.1.1. Çalışmada kullanılan mikroorganizmalar .....	51
3.1.2. Biyokütlenin üretimi .....	51
3.1.3. Manyetik özellikli modifiye biyosorbentin hazırlanması .....	52
3.2. Stok Boyar Madde Çözeltilerinin Hazırlanması .....	53
3.3. Tarama Çalışması .....	54
3.4. Boyar Maddelerin Renk Giderimi İçin Uygun Koşullarının Belirlenmesi ....	55
3.4.1. Başlangıç pH değerinin renk giderimine etkisi .....	56
3.4.2. Başlangıç boyar madde konsantrasyonunun renk giderimine etkisi .....	56
3.4.3. Sürenin renk giderime etkisi .....	57
3.4.4. Çalkalama hızının renk giderimine etkisi .....	57
3.4.5. Biyokütle miktarının renk giderimine etkisi .....	57
3.4.6. Sıcaklığın renk giderimine etkisi .....	58
3.5. İzoterm Deneyleri.....	58
3.6. Biyosorpsiyonun Kinetik Modelleri İle Değerlendirilmesi .....	59
3.7. Biyosorpsiyon Termodinamiği .....	59
3.8. Doğal ve Manyetik Olarak Modifiye Edilmiş Biyokütlelerin Biyosorpsiyon Verimlerinin Karşılaştırılması .....	59
3.9. Toksikite Çalışmaları .....	60
3.10. FT-IR Spektrumu ve SEM-EDX Analizleri .....	60
3.11. Manyetik Kuvvet Mikroskobu Görüntüleri .....	60
<b>4. BULGULAR .....</b>	<b>63</b>
4.1. Renk Giderimi ve Tarama Çalışmaları .....	63

## İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
4.2. RM13 Boyar Maddesinin Renk Giderimi İçin Uygun Koşulların	
Belirlenmesi .....	64
4.2.1. Başlangıç pH değerinin renk giderimine etkisi .....	64
4.2.2. Başlangıç boyar madde konsantrasyonunun renk giderimine etkisi .....	65
4.2.3. Sürenin renk giderime etkisi .....	66
4.2.4. Çalkalama hızının renk giderimine etkisi .....	67
4.2.5. Biyokütle miktarının renk giderimine etkisi .....	68
4.2.6. Sıcaklığın renk giderimine etkisi .....	69
4.3. RS85 Boyar Maddesinin Renk Giderimi İçin Uygun Koşulların	
Belirlenmesi .....	70
4.3.1. Başlangıç pH değerinin renk giderimine etkisi .....	70
4.3.2. Başlangıç boyar madde konsantrasyonunun renk giderimine etkisi .....	71
4.3.3. Sürenin renk giderime etkisi .....	72
4.3.4. Çalkalama hızının renk giderimine etkisi .....	73
4.3.5. Biyokütle miktarının renk giderimine etkisi .....	74
4.3.6. Sıcaklığın renk giderimine etkisi .....	75
4.4. RV1 Boyar Maddesinin Renk Giderimi İçin Uygun Koşulların	
Belirlenmesi .....	76
4.4.1. Başlangıç pH değerinin renk giderimine etkisi .....	76
4.4.2. Başlangıç boyar madde konsantrasyonunun renk giderimine etkisi .....	77
4.4.3. Sürenin renk giderime etkisi .....	78
4.4.4. Çalkalama hızının renk giderimine etkisi .....	79
4.4.5. Biyokütle miktarının renk giderimine etkisi .....	80
4.4.6. Sıcaklığın renk giderimine etkisi .....	81
4.5. Doğal ve Manyetik Olarak Modifiye Edilmiş Biyokütlelerin Biyosorpsiyon	
Verimlerinin Karşılaştırılması.....	83
4.6. FT-IR Analizi .....	83
4.7. Toksikite Çalışmaları .....	87
4.8. İzoterm Deneyleleri .....	90

**İÇİNDEKİLER (devam)**

	<b><u>Sayfa</u></b>
4.8.1. Langmuir İzotermi .....	90
4.8.2. Freundlich İzotermi .....	91
4.9. Termodinamik Parametrelerin Hesaplamaları .....	92
4.10. Biyosorpsiyonun Kinetik Değerlendirilmesi .....	94
4.11. SEM-EDX Analizi .....	101
4.12. Manyetik Kuvvet Mikroskobu .....	107
<b>5. TARTIŞMA .....</b>	<b>109</b>
<b>6. KAYNAKLAR DİZİNİ .....</b>	<b>124</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Manyetik olarak modifiye edilmiş kuru maya ( <i>Kluyveromyces fragilis</i> ) hücreleri .....	37
2.2. Manyetik nanopartikülleri ve hücre yüzeyinde onların agregatlarını gösteren ferrosıvı ile modifiye edilmiş <i>Saccharomyces cerevisiae</i> hücrelerinin SEM ve TEM görüntüsü.....	38
2.3. Adsorbent olarak kullanılmak amacı ile manyetik olarak modifiye edilmiş tahıl tanelerinin manyetik ayırım öncesi ve sonrası görüntüleri .	41
2.4. Manyetik kuvvet mikroskobunun görüntüleme mekanizması .....	49
3.1. Manyetik özellik kazanmış kuru <i>T. versicolor</i> biyokütlesine ait fotoğraf .....	53
3.2. Manyetik tarama topografyası .....	61
3.3. Manyetik kuvvet şiddeti için renk derecesi .....	61
4.1. RM13 boyar maddesi renk gideriminde ortam pH' sınır etkisi .....	64
4.2. RM13 boyar maddesi renk gideriminde boyar madde konsantrasyonunun etkisi .....	65
4.3. RM13 boyar maddesi renk gideriminde sürenin etkisi .....	66
4.4. RM13 boyar maddesi renk gideriminde çalkalama hızının etkisi .....	67
4.5. RM13 boyar maddesi renk gideriminde biyokütle miktarının etkisi ..	68
4.6. RM13 boyar maddesi renk gideriminde sıcaklığın etkisi .....	69
4.7. RS85 boyar maddesi renk gideriminde ortam pH' sınır etkisi .....	70
4.8. RS85 boyar maddesi renk gideriminde boyar madde konsantrasyonunun etkisi.....	71
4.9. RS85 boyar maddesi renk gideriminde sürenin etkisi .....	72
4.10. RS85 boyar maddesi renk gideriminde çalkalama hızının etkisi .....	73
4.11. RS85 boyar maddesi renk gideriminde biyokütle miktarının etkisi ...	74
4.12. RS85 boyar maddesi renk gideriminde sıcaklığın etkisi .....	75
4.13. RV1 boyar maddesi renk gideriminde ortam pH' sınır etkisi .....	76
4.14. RV1 boyar maddesi renk gideriminde boyar madde konsantrasyonunun etkisi .....	77
4.15. RV1 boyar maddesi renk gideriminde sürenin etkisi .....	78
4.16. RV1 boyar maddesi renk gideriminde çalkalama hızının etkisi .....	80
4.17. RV1 boyar maddesi renk gideriminde biyokütle miktarının etkisi .....	81
4.18. RV1 boyar maddesi renk gideriminde sıcaklığın etkisi .....	82
4.19. <i>T. versicolor</i> biyokütlesinin FT-IR spektrumu .....	84
4.20. Manyetik nanopartikül ( $Fe_3O_4$ ) yüklü <i>T. versicolor</i> biyokütlesinin FT-IR spektrumu .....	84
4.21. Manyetik nanopartikül ( $Fe_3O_4$ ) yüklü <i>T. versicolor</i> biyokütlesi RM13 boyar maddesi ile renk giderimi sonrası FT-IR spektrumu .....	84
4.22. Manyetik nanopartikül ( $Fe_3O_4$ ) yüklü <i>T. versicolor</i> biyokütlesi RS85 boyar maddesi ile renk giderimi sonrası FT-IR spektrumu .....	85

### ŞEKİLLER DİZİNİ (devamı)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.23. Manyetik nanopartikül ( $Fe_3O_4$ ) yüklü <i>T. versicolor</i> biyokütlesi RV1 boyar maddesi ile renk giderimi sonrası FT-IR spektrumu .....	85
4.24. RM13 boyar maddesinin 5. ve 15. dakika toksisite grafiği .....	87
4.25. RM13 boyar maddesi yüklenmiş biyosorbent sisteminin 5. ve 15. dakika toksisite grafiği .....	88
4.26. RS85 boyar maddesinin 5. ve 15. dakika toksisite grafiği .....	88
4.27. RS85 boyar maddesi yüklenmiş biyosorbent sisteminin 5. ve 15. dakika toksisite grafiği .....	89
4.28. RV1 boyar maddesinin 5. ve 15. dakika toksisite grafiği .....	89
4.29. RV1 boyar maddesi yüklenmiş biyosorbent sisteminin 5. ve 15. dakika toksisite grafiği .....	90
4.30. Langmuir İzotermi .....	91
4.31. Freundlich İzotermi .....	92
4.32. Manyetik nanopartikül ( $Fe_3O_4$ ) yüklü <i>T. versicolor</i> biyosorbenti ile RS85 biyosorpsiyonuna sürenin etkisi .....	94
4.33. Manyetik nanopartikül ( $Fe_3O_4$ ) yüklü <i>T. versicolor</i> biyosorbenti ile RV1 biyosorpsiyonuna sürenin etkisi .....	95
4.34. Manyetik nanopartikül ( $Fe_3O_4$ ) yüklü <i>T. versicolor</i> biyosorbenti ile RM13 biyosorpsiyonuna sürenin etkisi .....	95
4.35. Manyetik nanopartikül ( $Fe_3O_4$ ) yüklü <i>T. versicolor</i> biyosorbenti ile RS85 boyar maddesinin biyosorpsiyonu için yalancı ikinci dereceden kinetik grafiği .....	96
4.36. Manyetik nanopartikül ( $Fe_3O_4$ ) yüklü <i>T. versicolor</i> biyosorbenti ile RV1 boyar maddesinin biyosorpsiyonu için yalancı ikinci dereceden kinetik grafiği .....	97
4.37. Manyetik nanopartikül ( $Fe_3O_4$ ) yüklü <i>T. versicolor</i> biyosorbenti ile RM13 boyar maddesinin biyosorpsiyonu için yalancı ikinci dereceden kinetik grafiği .....	97
4.38. Doğal <i>T. versicolor</i> biyokütlesinin yüzey görüntüsü .....	101
4.39. Manyetik nanopartikül ( $Fe_3O_4$ ) yüklü <i>T. versicolor</i> biyosorbentinin yüzey görüntüsü .....	102
4.40. RS85 yüklü manyetik nanopartikül ( $Fe_3O_4$ ) yüklü <i>T. versicolor</i> biyosorbentinin yüzey görüntüsü .....	102
4.41. RV1 yüklü manyetik nanopartikül ( $Fe_3O_4$ ) yüklü <i>T. versicolor</i> biyosorbentinin yüzey görüntüsü .....	103
4.42. RM13 yüklü manyetik nanopartikül ( $Fe_3O_4$ ) yüklü <i>T. versicolor</i> biyosorbentinin yüzey görüntüsü .....	103
4.43. Manyetik nanopartikül ( $Fe_3O_4$ ) yüklü <i>T. versicolor</i> biyosorbentinin manyetik kuvvet mikroskop görüntüsü .....	107
4.44. Manyetik tanecik konsantrasyonu azaltılmış biyosorbent sistemi .....	108
4.45. Manyetik tanecik konsantrasyonu artırılmış biyosorbent sistemi .....	118

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Kromofor ve oksokrom gruplar .....	4
2.2. Kromojen ve oksokrom boyar maddeler .....	6
2.3. Boyar madde biyosorpsiyonu çalışmalarında kullanılan biyosorbentlere örnekler .....	28-29
2.4. Manyetik olarak modifiye edilmiş mikrobiyal hücreler ve adsorbent olarak kullanımları .....	42
3.1. Her bir boyar madde için elde edilen en yüksek absorbands değerleri ...	54
3.2. Boyar maddelerin biyosorpsiyon verimleri .....	55
4.1. Boyar maddeler ve yapılan tarama çalışmasında belirlenen dalga boyları .....	63
4.2. RM13, RS85 ve RV1 boyar maddelerinin renk giderimi için seçilen en uygun koşullar .....	82
4.3. Doğal ve manyetik biyosorbentlerin biyosorpsiyon verimlerinin karşılaştırılması .....	83
4.4. Manyetik nanopartikül ( $Fe_3O_4$ ) yüklü <i>Trametes versicolor</i> biyosorbentinin RM13, RS85 ve RV1 boyar maddeleri ile muamele öncesi ve sonrasında yüzeydeki biyomoleküllerin değişimi .....	86
4.5. RM13, RS85 ve RV1 boyar maddeleri ve biyokütleyle muamele edilen boyar maddelerin toksisite yüzdeleri .....	87
4.6. Kullanılan izoterm sabitlerinin değerleri .....	93
4.7. Kullanılan termodinamik parametrelerinin değerleri .....	93
4.8. Manyetik nanopartikül ( $Fe_3O_4$ ) yüklü <i>T. versicolor</i> biyosorbenti ile RS85 boyar maddesinin biyosorpsiyonuna ait kinetik parametreler .....	98
4.9. Manyetik nanopartikül ( $Fe_3O_4$ ) yüklü <i>T. versicolor</i> biyosorbenti ile RV1 boyar maddesinin biyosorpsiyonuna ait kinetik parametreler .....	99
4.10. Manyetik nanopartikül ( $Fe_3O_4$ ) yüklü <i>T. versicolor</i> biyosorbenti ile RM13 boyar maddesinin biyosorpsiyonuna ait kinetik parametreler ....	100
4.11. Doğal <i>T. versicolor</i> biyokütlesinin yüzey görüntüsüne ait elementel analiz sonuçları .....	104
4.12. Manyetik nanopartikül ( $Fe_3O_4$ ) yüklü <i>T. versicolor</i> biyosorbentinin yüzey görüntüsüne ait elementel analiz sonuçları .....	104
4.13. RS85 yüklü manyetik nanopartikül ( $Fe_3O_4$ ) yüklü <i>T. versicolor</i> biyosorbentinin yüzey görüntüsüne ait elementel analiz sonuçları .....	105
4.14. RV1 yüklü manyetik nanopartikül ( $Fe_3O_4$ ) yüklü <i>T. versicolor</i> biyosorbentinin yüzey görüntüsüne ait elementel analiz sonuçları .....	105
4.15. RM13 yüklü manyetik nanopartikül ( $Fe_3O_4$ ) yüklü <i>T. versicolor</i> biyosorbentinin yüzey görüntüsüne ait elementel analiz sonuçları .....	106
5.1. Suda çözünebilen organik boyalar için manyetik modifiye edilmiş bazı mikrobiyal hücrelerin maksimum biyosorpsiyon kapasiteleri .....	116

## BÖLÜM 1

### 1. GİRİŞ

Dünyamızda su kaynaklarının kirlenmesi, sanayileşmenin başlamasının ardından yirmi birinci yüzyılda meydana gelen teknolojik gelişmelerle birlikte nüfus artışının, plansız kentleşmenin ve doğaya kontrolsüz atık deşarjlarının sonucunda giderek önemini arttıran bir konu haline gelmiştir. Özellikle endüstriyel kaynaklı kirleticilerin su kaynaklarına bertaraf edilmesi ile geri dönüşümü olmayan ağır çevre tahribatları meydana gelmektedir.

Su kaynaklarının kirliliğine neden olan bu unsurlar doğrudan ve dolaylı kirlilik kaynakları olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Doğrudan kirlilik kaynaklarından endüstri atıkları, rafineriler ve işlenmiş bitki atıkları; dolaylı kirlilik kaynaklarının içerdiği kirleticiler ise sulara karışarak toprağı, yer altı su kaynaklarını hatta yağmur suları aracılığı ile atmosferimizi olumsuz etkilemektedir. Kirleticiler ise genel olarak iki sınıf altında değerlendirilmektedirler. Bunlar organik ve inorganik özellikteki kirleticilerdir. Bazı organik su kirleticileri endüstriyel çözücüler, uçucu organik bileşikler, kimyasal mücadele ilaçları, boyar maddeler gibi kirleticileri içermektedir. İnorganik su kirleticileri ise metal, gübre gibi asidik kirleticileri kapsamaktadır (Vijayaraghavan and Yum, 2008).

Sayıları her geçen gün artış göstermekte olan tekstil endüstri tesislerinin, sentetik kompleks organik boyaları renk verici madde olarak kullanımları da buna paralel olarak artış göstermektedir. Tekstil endüstrileri, renklendirme malzemesi olan sentetik kompleks organik boyaları gün geçtikçe artan miktarlarda kullanmaktadırlar (O'Neill et. al., 1999).

Tekstil sanayinde kullanılan boyar maddeler, boyama ünitelerinden sonra tekstil fabrikası çıkış sularına verilmektedir. Renkli çıkış suyunun, boyama, baskı ve yıkama işlemlerinden kaynaklandığı, renk derecesinin ise boyar madde derişimine ve kullanılan maddenin yapısına bağlı olduğu yapılan araştırmalar sonucunda ortaya konulmuştur (Carliell et. al., 1996).

Bu boyar maddelerin giderilmesinde ise genellikle fiziksel ve kimyasal yöntemler kullanılmaktadır. Bunun yanında kullanılan bu tekniklerin tesis, donanım ve malzeme yönünden maliyetli olmaları ve bu kirleticilerin habitatımız üzerine olan olumsuz etkilerinin tam olarak giderilememeleri gibi eksiklikleri bulunmaktadır. (Zhang and Yu, 2000). Bu nedenlerden dolayı düşük maliyete sahip, daha etkili bir yöntemin çok önemli getirileri olacaktır. Bunun için de en etkili yöntem biyoteknolojidir.

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

Günümüzde su kirliliğinin önüne geçilebilmesi için uygulanan biyoteknolojik yöntemlerden biri olan biyosorpsiyon, hücresel biyokütlelerden yararlanılarak sulu ortamlardaki boyar madde ve metal gibi kirleticilerin uzaklaştırılması olarak tanımlanmakta ve atıksuların temizlenmesinde önemli bir alternatif oluşturmaktadır. Yöntemin ucuz olması, yüksek verim elde edilmesi, uygulama kolaylığı gibi avantajları biyosorpsiyon alanındaki araştırmalara olan ilgiyi giderek arttırmaktadır (Gadd, 2000).

Çalışmada, nano- $Fe_3O_4$  tanecikleri, gluteraldehitin çapraz bağlama özelliği uygulanarak *Trametes versicolor* hücreleri üzerine immobilizasyonu sağlanmış ve elde edilen manyetik özellikli modifiye biyosorbent ile tekstil boyar maddesi içeren sulu çözeltilerde renk giderimi araştırılmış, çalışılan her boyar madde için optimum biyosorpsiyon şartları belirlenmiş, biyosorpsiyon sürecinin matematiksel olarak ifade edilmesinde kullanılan izotermler (Langmuir ve Freundlich) hesaplanmış ve grafikleri çizilmiş; biyosorpsiyon kinetiği ve termodinamiği değerlendirilmiştir. Ayrıca biyosorpsiyon sonrası çalışılan boyar maddelerin toksisiteleri incelenmiş, işlem sonrası kimyasal bağlardaki değişimi görmek amacı ile de FT-IR analizi yapılmıştır. Bunun yanı sıra manyetik olarak modifiye edilmiş biyosorbentin görüntüsü taramalı elektron mikroskobu ve manyetik kuvvet mikroskobu ile incelenmiştir.



## BÖLÜM 2

### 2. GENEL BİLGİLER

#### 2.1. Boya ve Boyar Madde

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

Boyarlar genelde anorganik yapıdadır, boyar maddelerin ise hepsi organik yapıdadır. Boyalar uygulanan yüzeyde bir değişiklik yapmaz ve uygulandıkları yüzeyden kazıyarak uzaklaştırılabilirlerken boyar maddeler uygulandıkları yüzeyde kimyasal bir olayla kararlı yapı oluşturup malzeme yüzeyinde yapı bakımından değişiklik meydana getirirler. Ayrıca boyar madde ile temas eden malzemenin yüzeyi kazıma, silme, yıkama gibi basit işlemlerle ortadan uzaklaştırılmaz.

Boyar maddeler çift bağ içerirler. Hem kromofor hem de oksokrom grubuna sahip mezomer sistemlerdir. Kromofor grup, 400 – 750 nm dalga boyu arasındaki görünür ışığı absorbe eden ve boyar maddenin elyafın üzerine ve içine tutunmasını sağlar. En önemlileri;  $-C=C-$ ,  $-C=N-$ ,  $-C=O$ ,  $-N=N-$ ,  $-NO_2$  ve  $-NO$  gruplarıdır (Başer ve İnanıcı, 1990). Oksokromlar ise elektron verici gruplardır. Yapısında ortaklaşmış elektron çifti barındırırlar, kromofor tarafından oluşturulan rengin çözünebilirliğini ve boyar maddenin ipliğe bağlanmasını sağlarlar. En önemlileri;  $NH_2$ ,  $-NR_2$ ,  $-NHR$ ,  $-COOH$ ,  $-SO_3H$ ,  $-OH$  ve  $-OCH_3$  gruplarıdır (Gomes, 2002; Başer ve İnanıcı, 1990).

**Çizelge 2.1.** Kromofor ve oksokrom gruplar (Başer ve İnancı, 1990).

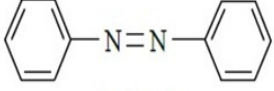
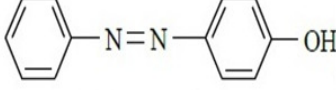
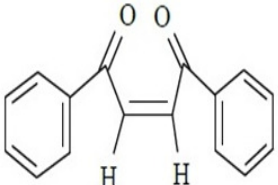
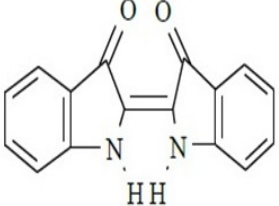
Kromofor Gruplar		Oksokrom Gruplar	
$-\ddot{N} = \ddot{N}-$	Azo	$-\text{HN}_2$	Amino
$\begin{array}{l} \diagup \\ \text{C} = \text{O} \\ \diagdown \end{array}$	Karbonil	$-\text{NHR}$ $-\text{NR}_2$ }	Substitue amino
$\begin{array}{l} \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{l} \text{O}^- \\ \text{O}^- \end{array}$	Nitro	$-\text{OH}$	Hidroksil
$\begin{array}{l} \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagdown \end{array}$	Etilen	$-\text{SH}$	Tiyoalkol
$\begin{array}{l} \diagup \\ \text{C} = \text{NH} \\ \diagdown \end{array}$	Karbamino	$-\text{OCH}_3$	Metoksi
$\begin{array}{l} \diagup \\ \text{C} = \text{S} \\ \diagdown \end{array}$	Tiyokarbonil	$-\text{SO}_3\text{H}$	Sulfonik asid
$-\text{N} = \text{O}$	Nitrozo	$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$	Fenolik

## 2.2. Boyar Maddelerin Tarihçesi

- Azo grubu içeren ilk asit boyar madde 1876'da bulunan A.Oranj II'dir.
- İlk asit boyar maddesi ise 1862 yılında Nichelson tarafından anilin mavinin sülfolandırılması ile elde edilmiştir. Anilin mavi o zamanlar bazik bir boya idi.
- Fitalosiyanın boyar madde grubundan olan Coomassie Turgoise Blau 3G trisülfon türevidir. Işık haslıkları diğer asit grubuna göre çok yüksektir.
- Doğal indigo sentetik indigonun bulunmasından 5000 yıl önce Hindistan'da yetişen bir bitkiden (Indigofera) elde edilmekte idi. Doğu akdeniz sahillerinde bulunan bir salyangozdan elde edilen Trianpurple boyası da M.Ö. 1600'lerde Girit'de kraliyet mensuplarının tören elbiselerinin boyanmasında kullanılmıştır.
- İndigo sentezi ilk olarak Adolf Von Beyer tarafından bulunup, 1897'de piyasaya çıkarılmıştır.

- 1901 yılında Rene Bohn indigonun antraktion türevini de elde etmeye uğraşırken tesadüfen indanthronu keşfetmiştir.
- İlk direkt boya, 1884 yılında Bottiger tarafından bulunan D. Kırmızı Kongo'dur.
- İlk reaktif boya 1956 yılında bulunan Procion'lardır.
- İlk kron boya, 1869 yılında üretilen Alizarin Gelb 2G'dir. *Alizarin rubia tinctorum L* bitkisinden elde edilmiştir.
- Azo grubundan asit boyaların 60 adet sarısı, 122 adet kırmızı çeşidi vardır. 1912 yılında Bohn, salisilik asit artığı içeren azo boyalarını da suda çözülebilen kron komplekslerinin mümkün olduğunu bulmuştur. Bunu takiben 1915 İsviçre'de Ciba, Almanya'da Basf, Neolan ve Platinct adlı 1:1 metal kompleks boyar maddeleri üretmişlerdir.
- 1951 yılında Ciba-Geigy bir metal atomuna karşı iki boyar madde molekülü içeren, bu nedenle 1:2 metal kompleksler denilen Cibalan ve Irgalan serilerini piyasaya çıkarmıştır.
- 1959 yılında ICI tarafından üretilen procinyl boyaları, dispers boyar madde moleküllerine klorotrianiil grubu süpstive etmekle elde edilen reaktif boyar maddelerdir. Poliamid elyafta yaş haslığı yüksektir.
- Ülkemizde ilk 1943'de bir hakiki boya üretim girişimi olmakla birlikte, ilk kez 1966 yılında Polonya ve Sümer Bank ortaklığı ile Tarsus'da bir boya fabrikası kurularak asit, direkt ve krom boyaları üretilmiştir (Kuruloğlu, 2006).

**Çizelge 2.2.** Kromojen ve oksokrom boyar maddeler (Erdoğan, 2008).

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

### 2.3. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması

Boyar maddeler birçok şekilde sınıflandırılabilir. Sınıflandırma çözümlülüklerine, boyama özelliklerine, kimyasal yapılarına, kullanış yerlerine göre yapılmaktadır (Kurbanova et. al., 1998; Seventekin, 1988).

#### 2.3.1 Boyar maddelerin çözümlülüklerine göre sınıflandırılması;

##### 2.3.1.1 Suda çözümlenen boyar maddeler

Boyar madde molekülü en az bir tane tuz oluşturabilen grup taşır. Boyar maddenin sentezi sırasında kullanılan başlangıç maddeleri suda çözümlendirici grup içermiyorsa, bu grubu boyar madde molekülüne sonradan eklemek suretiyle de çözümlülük sağlanabilir. Ancak tercih edilen yöntem boyar madde sentezinde başlangıç maddelerinin iyonik grup içermesidir. Suda çözümlenen boyar maddeler tuz teşkil edebilen grubun karakterine göre üçe ayrılırlar (Seydioğlu, 2009).

✓ Anyonik suda çözünen boyar maddeler

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

✓ Katyonik suda çözünen boyar maddeler

Moleküldeki çözünlüğü sağlayan grup olarak bir bazik grup (örneğin,  $-\text{NH}_2$ ), asitlerle tuz oluşturmuş halde bulunmaktadır. Asit olarak anorganik asitler (HCl) veya  $(\text{COOH})_2$  gibi organik asitler kullanılmaktadır (Seydioğlu, 2009).

✓ Zwitter iyon karakterli boyar maddeler

Bunların molekülünde hem asidik hem bazik gruplar bulunmaktadır. Bunlar bir iç tuz oluşturmaktadırlar. Boyama sırasında bazik veya nötral durumda anyonik boyar madde gibi davranış göstermektedirler (Seydioğlu, 2009).

### 2.3.1.2. Suda çözünmeyen boyar maddeler

Tekstilde ve diğer alanlarda kullanılan ve suda çözünmeyen boyar maddeleri çeşitli gruplara ayırmak mümkündür (Seydioğlu, 2009).

• Substratta çözünen boyar maddeler

Suda çok ince süspansiyonlar halinde dağıtılarak özellikle sentetik elyaf üzerine uygulanan dispersiyon boyar maddeleri bu sınıfa girer (Seydioğlu, 2009).

• Organik çözücülerde çözünen boyar maddeler

Bu sınıfta olan boyar maddeler her çeşit organik çözücüde çözümlenirler. Solvent boyar maddeleri de denilen bu boyar maddeler spray veya lak halinde uygulanabilirler. Matbaa mürekkebi, vaks ve petrol ürünlerinin renklendirilmesinde kullanılırlar (Seydioğlu, 2009).

- Geçici çözünürlüğü olan boyar maddeler

Çeşitli indirgenme maddeleri ile suda çözünebilir hale getirildikten sonra elyafa uygulanabilirler. Daha sonra elyaf içindeyken yeniden yükseltgenerek suda çözünmez hale getirilirler. Küpe ve kükürt boyar maddeleri bu prensibe göre uygulanırlar (Seydioğlu, 2009).

- Polikondenzasyon boyar maddeleri

Son yıllarda geliştirilen ve elyaf üzerine uygulanırken veya uygulandıktan sonra birbiri ile veya başka moleküllerle kondanse olarak büyük moleküller oluşturan boyar maddelerdir. Bunların Inthion boyar maddeleri elyaf üzerinde sodyumsülfür ile polimer yapıda disülfürleri oluştururlar (Seydioğlu, 2009).

- Elyaf içinde oluşturulan boyar maddeler

İki ayrı bileşenden elyaf içinde kimyasal bir reaksiyonla oluşturulan boyar maddeler bu sınıfa girer. Bunlar suda çözünmeyen pigmentlerdir. Azoik boyar maddeler ve fitasiyaninler bu sınıfa girerler (Seydioğlu, 2009).

- Pigmentler

Elyafa ve diğer substratlara karşı affinitesi olmayan, boyar maddelerden farklı yapıda bileşiklerdir. Pigmentler süspansiyonları halinde kuruyan yağlar ve reçineler içinde uygulanırlar (Seydioğlu, 2009).

### **2.3.2. Boyar maddelerin boyama özelliklerine göre sınıflandırılması;**

#### **2.3.2.1. Bazik boyar maddeler**

Organik bazların hidroklorürleri olup, katyonik grubu renkli kısımda taşırlar. Pozitif yük taşıyıcı olarak, N ya da S elementi içerirler. Yapılarından dolayı bazik (proton alan) olarak etki ettiklerinden anyonik grup içeren liflere bağlanmaktadır. Başlıca poliakrilonitril, kısmen de yün ve pamuk elyafının boyanmasında kullanılırlar. Elyaf-boyar madde ilişkisi iyoniktir; boyar madde katyonu, elyafın anyonik grupları ile tuz oluşturmaktadır (Kurbanova et. al., 1998; Seventekin, 1988).

### 2.3.2.2. Asidik boyar maddeler

Genel formülleri  $Bm-SO_3-Na$  (Bm: boyar madde, renkli kısım) şeklinde yazılabilen asit boyar maddeleri molekülde bir veya birden fazla sülfonik asit grubu ( $SO_3H$ ) veya karboksilik asit grubu ( $-COOH$ ) içerirler. Bu boyar maddeler, öncelikle yün, ipek, poliamid, katyonik modifiye akrilonitril elyafı ile kağıt, deri ve besin maddelerinin boyanmasında kullanılmaktadır. Bu boyar maddelere asidik boyar maddeler ismi verilmesinin nedeni, uygulamanın asidik banyolarda yapılması ve tamamına yakınının organik asitlerin tuzları oluşlarından. Asit boyar maddeleri kimyasal yapı açısından anyonik boyar maddeler grubuna girmektedir. Sülfonik asit grubu içeren direkt, metal-kompleks ve reaktif boyar maddeler de anyonik yapıya boyar maddelerdir. Fakat farklı yöntemlerle boyama yapılmasından dolayı asit boyar maddeler sınıfına girmemektedir. Asit boyar maddelerle elyaf arasında iyonik bağ oluşmakta ve elyafa bağlanabilmektedirler (Kurbanova et. al., 1998; Seventekin, 1988).

### 2.3.2.3. Direkt boyar maddeler

Bunlar genellikle sülfonik bazen de karboksilik asitlerin sodyum tuzlarıdır. Yapı bakımından direkt ve asit boyar maddeler arasında kesin bir sınır bulunmamaktadır. Boyama yöntemi farklılık gerektirmektedir. Direkt boyar maddeler önceden bir işlem yapmaksızın (mordanlama) boyar madde çözeltisinden selüloz ya da yüne doğrudan doğruya kimyasal olarak bağlanmaktadır. Elyafın iç misellerinde hiçbir kimyasal bağ meydana getirmeksizin depo edilmektedirler. Renkli gruplarda bazik grup içeren direkt boyar maddeler, sulu çözeltide zwitter iyon şeklinde bulunurlar. Suya karşı dayanıklılığı (yaş özellikleri) sınırlıdır. Fakat boyama sonrası yapılan ek işlemlerle yaş özelliklerinin düzeltilebildiği belirtilmektedir (Kurbanova et. al., 1998; Seventekin, 1988).

Molekül yapıları bakımından büyük bir kısmı diazo ve poliazo boyar maddeleri olan direkt boyar maddelerle pamuk ve rejenere selüloz liflerinin boyanması ucuz ve basit bir şekilde yapılabilir. Düzgün boyamaların eldesi için, direkt boyar maddelerin boyama özelliklerine göre sınıflandırılması aşağıda görüldüğü gibidir:

- a. A sınıfı boyar maddeler: Kendi kendine düzgülleşen yani, migrasyon ve düzgülleşme özelliği iyi olan boyar maddelerdir. Yaş haslıklar düşüktür.

- b. B sınıfı boyar maddeler: Kendiliğinden düzgünleşmeyen, fakat eklenen tuzun miktarının ayarlanması ile düzgünleşmesi kontrol edilebilen boyar maddelerdir. Herhangi bir kırıksıklık çok zor giderilir.
- c. C sınıfı boyar maddeler: Bu tip boyar maddeler kendi kendine düzgünleşmediği gibi, tuza karşı çok hassas oldukları için tuzun miktarı ile oynayarak da tam bir sonuç elde edilemez. Ancak hem tuz, hem de sıcaklığın kontrol edilmesiyle düzgünlük sağlanabilir (Seydioğlu, 2009).

Direkt boyar maddelerin avantajları ise;

- Suda çözünürler. Suda çözünmelerini yapılarındaki sülfü grupları, nadiren de karboksil grupları sağlar.
- Herhangi bir özel işlem yapılmadan lif tarafından alınabilirler.
- Elyafa karşı substantiviteyi yüksektir.
- Boyanma işlemleri çok basittir.
- Boyama esnasında kuvvetli pH değerleri ya da sert koşullar gerekmediğinden elyafa zarar vermezler.
- Direkt boyar maddeler ucuzdur. Esas olarak direkt boyar maddelerin maliyet avantajları daha konsantre olmaları ve daha koyu boyamalar vermeleridir (Seydioğlu, 2009).

#### 2.3.2.4. Mordan boyar maddeler

Mordan sözcüğü, boyar maddeyi elyafa tespit eden madde ve bileşim anlamını taşımaktadır. Birçok doğal ve sentetik boyar madde bu sınıfta yer almaktadır. Bunlar, asidik veya bazik fonksiyonel gruplar içermekte ve bitkisel ya da hayvansal elyaf ile kararsız bileşikler oluşturmaktadırlar. Bu nedenle hem elyaf hem de boyar maddeye karşı aynı kimyasal ilgiyi gösteren bir madde (mordan) önce elyaf ile işleme girmekte ve daha sonra elyaf ile boyar madde suda çözünmeyen bir bileşik vermek üzere tepkimeye girmektedir. Böylece boyar maddenin elyaf üzerinde tutunduğu belirtilmektedir. Mordan olarak suda çözünmeyen hidroksitleri oluşturan Al, Sn, Fe, Cr tuzları kullanılmaktadır. Bu tuzların katyonları ile boyar madde molekülleri elyaf üzerinde



suda çözünmeyen kompleksler oluşturmaktadır. Günümüzde yalnız krom tuzlarının yün boyamada kullanımı önem kazanmıştır (Kurbanova et. al., 1998; Seventekin, 1988).

#### 2.3.2.5. Reaktif boyar maddeler

Elyaf yapısındaki fonksiyonel gruplar ile gerçek bağ oluşturabilen reaktif gruplar içeren boyar maddelerdir. Bu boyar maddeler selülozik elyaf, ipek, yün ve poliamid boyanmasında kullanılır. Bütün reaktif boyar maddelerin ortak özelliği hepsinin kromoforu taşıyan renkli bir grupta birlikte, bir reaktif ve bir de moleküle çözünürlük sağlayan grup içermesidir. (Başer ve İnanıcı, 1990). Ayrıca, reaktif boyar maddelerin ışık, yaş ve ter haslıkları yüksektir (Başer, 1992).

Reaktif boyar maddelerinin sınıflandırılması şu şekilde olabilmektedir:

- a) Yüksek reaktifliğe sahip soğukta boyayan boyar maddeler: Soğukta boyayan reaktif boyar maddeler için sıcaklık 20-40 °C arasındadır. Reaktiflik yüksek olduğu için sıcaklığı yükseltmeden ve alkali ilavesini arttırmadan elyaf ile çok kolay reaksiyona girerler. Bunların avantajları:
  - Daha hızlı boyama yapmak.
  - Daha az kimyasal madde tüketimi.
  - Daha az enerji tüketimi.
  - Yüksek boyar madde verimi.
  - Tekrarlanabilme olanağının daha iyi olması.
  - Aynı zamanda düşük dayanıklılıkları yüzünden yıkanmalarının çok kolay olmasıdır. Yüksek sıcaklıkta durulama yeterlidir.
- b) Orta derecede reaktifliğe sahip ılıkta boyayan boyar maddeler: Esas olarak, bu grup sınıflandırma pek yaygın değildir. Genel olarak soğuk grupta değerlendirilirler.

- c) Az reaktifliğe sahip sıcakta boyayan boyar maddeler: Bu tip, monoklortriazin (M.C.T) veya triklorprimidin (T.C.P) grubu içeren boyar maddelerdir. Boyama sıcaklıkları 60-80 °C arasındadır. Reaksiyon kabiliyetleri zayıf olduğu için sıcaklığı yükseltmek ve alkali ilavesini arttırmakla aktivite sağlanır. Sıcak boyamada sıcaklığın yüksekliği nedeni ile çok düzgün boyamalar elde edilir ve boyar madde nüfuzu mükemmeldir. Bunların en büyük avantajları; hidroliz tehlikesinin az olması ve daha iyi nüfuz etmeleridir (Yakartepe, 1995).

Reaktif boyar maddelerin genel avantajları ise;

- Yıkama haslıkları iyi, ışığa haslıkları mükemmeldir. Yıkama haslıkları katyonik ard işlem maddeleri ile arttırılabilmektedir.
- Parlak ve canlı renkleri vardır. Reaktif boyar maddelerle elde edilen renklerle, ancak asit boyar maddelerinin ipek üzerinde verdiği sonuç rekabet edebilir.
- Yüksek ölçüde tekrarlanabilirlik mümkündür.
- Düzgün boyama elde etmek kolaydır.
- Renk paleti mükemmeldir.
- Kombinasyon boyamalar (trikromi) için uygundur.
- Hemen hemen tüm yarı ve kontinü metodlara göre uygulanabilirler.
- Ayrıca yaklaşık tüm emdirme ve çektirme metodlarına uygundur.
- Bu boyar maddeler basit ve hızlı aplikasyon teknikleri ile ekonomik açıdan önemlidir (Yakartepe, 1995).

Reaktif boyar maddelerin dezavantajları ise,

- Klor haslıkları ve bazik çözeltilere haslıkları iyi değildir. Merserize, soda kaynatma, ağartma gibi işlemlere dayanıklı olmadıklarından, terbiye görecekt ipliği boyalı kumaş dokumada kullanılmazlar.
- Perboratlı yıkama haslıkları bazı vinilsülfon tiplerinde çok iyi değildir. Zamanla renkte açılma meydana gelir.

- Bazik işlemlerde, özellikle sıcaklık da yüksek ise, liflere kovalent olarak bağlanan boyar maddenin bir kısmı kopar ve lifle reaksiyona girme yeteneğini kaybeden boyar madde şekline dönüşür.
- Reaktif boyar maddelerle boyama ya da baskı sonrası ard işlemler uzun ve zaman alıcıdır.
- Ard işlemler reaktif boyama ve baskılarda önemli bir maliyettir. Atıksu problemi oluşturur (Yakartepe, 1995).

#### 2.3.2.6. Küpe boyar maddeleri

Karbonil grubu içeren ve suda çözünmeyen boyar maddelerdir. Bunlar indirgeme yolu ile suda çözünür hale getirilmekte ve bu halde iken elyafa bağlanması sağlanmaktadır. Daha sonra elyafa bağlı haldeyken oksidasyonla yeniden suda çözünmez hale getirilmektedirler. İndirgen olarak sodyum ditiyonit ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ), oksidasyon için hava oksijeni kullanılır. İndirgeme sonucu boyar madde molekülündeki keto grubu enol grubuna dönüşmektedir. Meydana gelen sodyum leuko bileşiğinin direkt boyar maddeler gibi elyafa bağlanma aktifliği yüksektir. Daha çok selülozik, kısmen de protein elyafın boyanması ve baskı boya yapımında kullanılmaktadırlar. Doğal kökenli olanları (indigo) eskiden beri bilinmektedir. Küpe boyar maddesindeki karbonil grubu oksijeni indirgediğinde enolat oksijenine dönüşmektedir. Bu nedenle küpeleme (indirgeme) işlemi sonucunda az veya çok bir renk değişimi meydana gelmektedir (Kurbanova et. al., 1998; Seventekin, 1988).

Küpe boyar maddelerin avantajları ise;

- Küpe boyar maddeler sınıf olarak, özellikle antrakininon tipleri ışığa ve tüm yaş işlemlere karşı yüksek haslıklar gösterirler. Yaş haslıklarının iyi olması, suda çözünmez bileşiklerin oluşturulmasındandır.
- Boyama ve baskıda has renkler olarak bilinen boyaların temelini oluştururlar.
- Küpe boyar maddeler kuvvetli yükseltgen ağartıcılara karşı dirençlidirler.
- Yüksek fabrikasyon haslıkları nedeniyle, ipliği boyalı olarak kullanılacak mamullerde temel boyar madde sınıfıdır.

- Nüans tekrar edilebilirliği iyidir (Yakartepe, 1995).
  - Küpe boyar maddelerin dezavantajları ise;
    - Küpe boyar maddelerinin renkleri, reaktif ve direkt boyar maddelere nazaran oldukça donuktur.
    - Esas dezavantajları, çok adımlı süreç ve çok sayıda kimyasal gerektirmeleridir.
    - Kendi maliyetleri kadar, uygulama metodlarının da maliyet yüksekliği sebebi ile pahalıdırlar.
    - Küpe boyar maddelerinin bazıları, özellikle ışık etkisi altında kullanılan mamullerde oksidasyon katalizatorü etkisi göstererek liflerin zarar görmesine neden olur (Yakartepe, 1995).

#### 2.3.2.7. İnkişaf boyar maddeleri

Tekstil maddesi üzerinde, çözünmeyen azo boyar maddelerini oluşturmak için kullanılan boyar maddelerdir. Elyafa bağlandıktan sonra, elyaf üzerinde istenilen boyar madde özelliği kazandırılabilen bütün boyar maddeler bu sınıfa girerler. Azoik boyar maddeler de denilen Naftol-AS boyar maddeleri ile fitalosiyanın boyar maddeleri bu sınıfta yer almaktadırlar. Bunlardan, elyaf bağlanma aktifliği yüksek olan bileşikler önce elyafa bağlanma işleminden geçirilmektedirler. Daha sonra ikinci bileşenle reaksiyona girmesi sağlanarak suda çözünmeyen boyar maddeye dönüşmektedirler (Kurbanova et. al., 1998; Seventekin, 1988).

Işık haslığı ve klora dayanıklılıkları nedeniyle parlak naftol kırmızısı meşhurdur. Bu boyar maddeler, direkt boyar maddelere göre çok daha üstün yaş haslıklar verirler. Merserize ve ağartma işlemlerine de dayanıklıdırlar.

Düşük sürtme haslıkları ve reçete hazırlamada hesaplamaların karışıklığı bu boyar maddelerin dezavantajıdır. Günümüzde; bazı inkişaf boyar maddelerinin kullanımları, insan sağlığına zarar vermesi (allerjik ve hijyenik) ve ekolojik nedenlerle Ekotex standartlarına göre sakıncalı bulunmuştur (Tarakçıoğlu, 1983).

#### 2.3.2.8. Metal-Kompleks boyar maddeler

Belirli gruplara sahip azo boyar maddeleri ile metal iyonlarının kompleks oluşturması sonucu meydana gelen boyar maddelere metal-kompleks boyar maddeler adı verilmektedir. Kompleks oluşumunda azo grubunun rol oynadığı bilinmektedir. Metal katyonu olarak Co, Cr, Cu ve Ni iyonları yaygın olarak kullanılmaktadır. Krom komplekslerin daha çok yün, poliamid; bakır komplekslerin ise pamuk ve deri boyacılığında kullanıldığı belirtilmektedir (Kurbanova et. al., 1998; Seventekin, 1988).

#### 2.3.2.9. Dispersiyon boyar maddeler

1934 yılına kadar selüloz asetat boyar maddeleri olarak bilinen dispers boyar maddeler, bugün hidrofobik elyaflara sulu süspansiyonlar şeklinde uygulanan, suda çözünürlüğü çok az olan boyar madde olarak tanımlanmaktadır (Zollinger, 1991). Boyar madde, boyama işlemi sırasında dispersiyon ortamında hidrofob elyaf üzerine difüzyon yolu ile taşınmaktadır. Boyama olayı, boyar maddenin elyaf içinde çözünmesi şeklinde gerçekleşmektedir. Dispersiyon boyar maddeleri başlıca poliester elyafın ve ayrıca poliamid ve akrilik elyafın boyanmasında kullanıldığı belirtilmektedir (Kurbanova et. al., 1998; Seventekin, 1988).

Dispers boyalar hemen hemen tüm selüloz asetat ve tereftalatın boyanmasında etkilidir. Bu boyalar naylon üzerinde orta dereceli yıkama haslığına sahiptirler, buna rağmen düzgün boyama yapabilmelerinden ötürü tercih edilirler. Dispers boyalar plastik yüzeylerin renklendirilmesinde de kullanılırlar (Seydioğlu, 2009).

Dispers boyalar kimyasal yapıları temel alınarak sınıflandırılır. En önemli dispers boyalar; monoazo, diazo, antrakinin, nitrodifenilamin, metin, kinofalon ve aftokinon boyalardır (Seydioğlu, 2009).

#### 2.3.2.10. Pigment boyar maddeleri

Tekstil elyafının boyanmasında, organik ve anorganik pigmentler de kullanılabilir. Daha çok organik olanları tercih edilmektedir. Pigmentlerin elyaflara bağlanma aktifliği bulunmamaktadır. Pigment boyar maddelerinin kimyasal bağ ve absorpsiyon yapmadıkları, bağlayıcı madde denilen sentetik reçineler ile elyaf

yüzeyle bağlanmalarının sağlandığı belirtilmektedir (Kurbanova et. al., 1998; Seventekin, 1988). Pigment çeşitleri şu şekilde sınıflandırılabilir:

- Organik pigmentler: Anorganik pigment renklerine nazaran daha saf ve daha parlaktır. Organik azo pigmentleri, genel olarak, anorganik pigmentlerden daha iyi sürtme haslığına sahiptir. Çok iyi parlaklık verir. Ancak bazı organo metalik pigmentlerin düşük alkali dayanıklılığı baskı için uygunsuzluk oluşturur.
- Anorganik pigmentler: Birçok ağır metal elementlerinin, oksitleri, sülfatları, karbonatları, silikatları ve kromatlarını kapsar. Anorganik pigmentler genellikle daha ucuzdur, havaya daha dayanıklıdır ve organik pigment renklerine göre kimyasal dayanımı daha fazladır.
- Metalik pigmentler: Tekstil materyali üzerine pigment baskıcılıkta olduğu gibi bir bağlayıcı ile basılabilen, ince, disperse olabilen indirgenmiş metallerdir.
- Floresan boyar maddeleri: Floresan etkisi yapan pigmentlerdir. Bu tip boyar maddelerin ışık haslıkları iyi değildir. Konsantrasyonları düşük olduğu için yüksek miktarda kullanım gerektirirler (Zollinger, 2003).

Pigment boyar maddelerin avantajları ise;

- Ekonomik ve hızlı olarak aktarılırlar.
- Pigmentler, boyar maddeler gibi tekstil lifine bağlanmadıkları için her tür lif için kullanılabilirler. Lif karışımları için bu çok avantajlıdır.
- Birçok pigment rengin ışık haslıkları çok yüksektir.
- Life afiniteleri olmadığından emdirme metodunun uygulanması kolaydır, baş son farkı ortaya çıkmaz.
- Buruşmazlık yüksek terbiyesi ile aynı adımda uygulanabilirler.
- Maliyetleri düşüktür.
- Lif çekim işlemleri sırasında, lif çekme eriyiğine veya çözeltilisine ilave edilebilirler (Zollinger, 2003).

Pigment boyar maddelerin dezavantajları ise;

- Boyamaların sürtme ve mekanik yıkama haslıkları düşüktür.
- Pigment boyar maddelerle birlikte kullanılan bağlayıcılar kumaşta sertlik meydana getirirler.
- Pigment boyar maddelerle renklendirilmiş kumaşlarda sürtme haslığı çok iyi değildir.
- Migrasyon nedeniyle boyama esnasında kırıxıklık oluşma tehlikesi vardır.
- Boyamalarda elde edilebilecek koyuluk artışı, belli bir konsantrasyondan sonra (10 g/l üzerinde), normal boyar maddelere oranla çok fazla boyar madde kullanımı ile sağlanır (Zollinger, 2003).

### **2.3.3. Boyar maddelerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması**

Boyar maddelerin yapısal olarak sınıflandırılması, molekülün temel yapısı, molekülün kromofor ve renk verici özellikteki grupları esas alınarak yapılır (Kurbanova et. al., 1998).

#### **2.3.3.1. Nitro boyar maddeler**

Nitro boyar maddeleri; fenol, naftol veya aromatik aminlerin nitro grubu içeren türevleridir. Bunlar en eski sentetik boyalar olarak bilinmektedir. Bu boyaların yapısında nitro ve bazı hallerde sülfo grup olduğundan dolayı asidik özellik göstermekte ve teknik sınıflandırmaya göre asidik boyar madde grubunda yer almaktadırlar (Kurbanova et. al., 1998).

#### **2.3.3.2. Azo boyar maddeler**

Yapısında bir veya birkaç azo grubu (-N=N-) olan bileşiklerdir. Azo boyalar en yaygın kullanılan boyar maddeleridir. Bu boyar maddeler tekstil, lak-boya, poliografiya, lastik, deri, plastik materyaller, sentetik elyafların boyanmasında ve diğer sanayii alanlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Azo boyar maddeler, yapısındaki azo grubun sayısına bağlı olarak isimlendirilmektedirler:

- Mono - azo boyar maddeler: Bir azo grubu taşır.

- Di - azo boyar maddeler: İki azo grubu taşır.

- Tri - azo boyar maddeler: Üç azo grubu taşır.

- Poli - azo boyar maddeler: Üçten fazla azo grubu taşır.

Bu boyar madde grubu boyacılık ve basmacılıkta kullanılan birçok boyar maddeyi içermektedir. Anyonik yapıdaki asit boyar maddeleri bu grup içerisinde önemli bir yer tutmaktadır. Bazik, reaktif, pigment, inkişaf ve lak boyar maddeler de bu grupta yer alabilmektedir. Substantif boyar maddelerin çok azı bu grupta yer almaktadır. Oksitlenebilen aminoazo boyar maddeleri de bu grup içerisinde bulunabilmektedir (Kurbanova et. al., 1998; Seventekin, 1988).

#### 2.3.3.3. Kükürt boyar maddeleri

Polimerik moleküler türlerin kompleks karışımlarının büyük miktarda kükürt (-S-), disülfür (-S-S-), ve polisülfür (-S<sub>n</sub>-) içerdiği bilinmektedir (Christie, 2001). Sıklıkla kullanıldığı alanlar elyaf ve pamuk boyanmasıdır. İndio boyar maddelere göre pamuğu daha kolay boyamaktadırlar. Ayrıca küpe boyar maddelerle karşılaştırıldıklarında daha ekonomiktirler (Tarakçıoğlu, 1979). Selülozik elyafın boyanmasında en çok kullanılan boyar maddelerdir (Başer ve İnanıcı, 1990; Wahl, 1919).

#### 2.3.3.4. Karbonil boyar maddeleri

Yapısında konjuge çift bağlar ve bunlara konjuge durumda en az iki karbonil grubu içeren bileşiklerdir (Vursavuş, 1999).

#### 2.3.3.5. Polimetin ve polien boyar maddeleri

Bu tür boyar maddeler yapılarında bir veya daha fazla methin (-CH-) grupları içermektedir. Polien boyar maddeler genellikle alifatik veya alisiklik gruplarla sonlanan bir dizi konjuge olmuş çift bağ içermektedir. Konjuge sistemlerin varlığı renkliliği sağlamaktadır. Polimetin boyar maddelerde polimetin zincirinin her iki ucu elektron



verici ve elektron alıcı gruplarla sonlandırılır. Polimetin boyar maddeler tipik bir verici-alıcı boyar maddeler olarak kabul edilirler (Arslan, 2011).

#### 2.3.3.6. Arilmetin boyar maddeleri

Genel formülleri Ar-X-Ar şeklinde olan boyar maddelerdir. X'in temsil ettiği grup, arilmetin boyar maddelerinde absorpsiyon sisteminin temel elemanını oluşturmaktadır. Eğer bu bileşikte X'in yerine C atomu yerleştirilirse bileşiğin adı arilkarbonyum olur. Arilkarbonyum boyar maddeleri tarihteki ilk sentetik boyar maddelerdir ki daha sonraları tekstil uygulamaları için geliştirilmişlerdir (Christie, 2001).

#### 2.3.3.7. Azo [18] annulen boyar maddeleri

Bu tipteki boyar maddeler konjuge olmuş ve  $18\pi$  elektronlu çift bağlara sahip olup heterosiklik halka içerirler. Kana kırmızı rengini veren hemoglobinin ve bitkilere yeşil rengini veren klorofil azo boyar maddelere örnek olarak gösterilebilmektedir. Kağıt, deri, plastik ve baskı boyamacılığında kullanılırlar (Başer and İnanıcı, 1990).

### **2.4. Boyar Madde Haslığı**

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

### **2.5. Boyar Maddelerin Çevreye Olan Etkileri**

Boyar maddelerin çoğu, 1 mg/L gibi düşük konsantrasyonlarda bile su içinde görünür. Tekstil atıksularında boyar madde miktarı 10-200 mg/L arasında değişiklik göstermektedir (O'Neill et. al., 1999). Boyar madde içeren atıksular doğal bir su

ortamına karıştıkları zaman ışığın yansımaya neden oldukları için ışığın suya girişini engelleyerek sudaki ekolojik dengeyi bozarlar. Böylece fotosentez solunum dengesi bozulmaktadır. Sonuçta da çözünmüş oksijen seviyesi azalmakta ve aerobik organizmaları olumsuz yönde etkilemektedir. Tüm bu etkilerin neticesinde anaerobik sürecin başlamaktadır. Boyar maddeler, görünüm, ışık geçirgenliği ve gaz çözünürlüğünü etkilediklerinden dolayı alıcı ortama verilmeden önce mutlaka rengin giderilmesi gereklidir (Banat et. al., 1996).

Sentetik kökenli boyar maddeler kompleks aromatik moleküler yapılara sahiptirler ve fazlasıyla kararlı bileşiklerdir. Bu yüzden biyolojik olarak parçalanmaları da oldukça zordur (Fewson, 1988; Seshadri et. al., 1994). Sonuç olarak doğal ortama bırakılan boyar maddeler birçok organizma için toksik ve kanserojenik etki yaratabilmekte ve ekosistemi tehdit etmektedir (Prigione et. al., 2008).

## **2.6. Tekstil Atıksularının Özellikleri**

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

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

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

## **2.7. Atıksu Arıtımında Kullanılan Yöntemler**

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

Boyar madde içeren atıksuyun karakterini; boyar maddenin kimyasal yapısı, uygulama tesisinin öngördüğü süreç, atıksuyun barındırdığı renk miktarı ve içerdiği kimyasallar oluşturmaktadır. Bu tür atıksulardan renk giderimi için seçilecek yöntemler atıksuyun karakterine bağlıdır (O'Neill et. al., 1999).

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

### **2.7.1. Kimyasal ve fiziksel yöntemler**

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

Adsorpsiyon, membran filtrasyonu veya iyon değişimi gibi teknikler, her ne kadar bazı sınırlamaları olsa da etkili olarak kullanılan fiziksel yöntemler arasında yer alır. Boya uzaklaştırılması işleminde, adsorpsiyon bu teknikler arasında en yaygın

kullanılan yöntemdir. Bununla birlikte, bu düşük maliyetli adsorbentlerin genellikle düşük adsorpsiyon kapasiteleri nedeni ile daha çok miktarda adsorbente gerek duyulduğu çok sayıda araştırmacı tarafından rapor edilmiştir. Aktif karbonla renk giderimi özellikle katyonik, mordant ve asit boyalar için etkiliyken, dispers, direkt, vat, pigment ve reaktif boyalar için daha az bir renk giderimi söz konusudur. Membran filtrasyonu tekniği uygulamalarında, sistemin sıcaklığa, kimyasal çevreye ve mikrobiyal aktiviteye karşı dirençli olması gibi özellikleri nedeni ile diğer yöntemlere göre önemli avantaj oluşturmaktadır. Ancak membran teknolojileri, arıtmadan sonra kalan yoğun atığın bertaraf edilmesi problemleri oluşturması, sermaye giderlerinin yüksek olması, membranın tıkanma olasılığı ve yenilenme gerekliliği gibi dezavantajlara da sahiptir. Kullanımı ekonomik olmaması nedeni ile yaygın olmayan iyon değişimi yöntemi dispers boyalar için çok etkili değildir.

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

### **2.7.2. Biyolojik yöntemler**

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

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

#### **2.7.2.1. Aerobik yöntem**

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

Azo boyar maddeler gibi sentetik boyar maddelerin aerobik şartlar altında mikrobiyal parçalanmaya karşı dirençlidirler. Bunun nedeni boya malzemelerinin,

kimyasal ve ışık kaynaklı oksidatif etkiler sonucu renklerinin solmamasını sağlayacak şekilde sentezlenmeleridir. Boyar maddelerin aerobik biyodegradasyonunu zorlaştıran diğer bir faktör ise moleküler ağırlıklarının yüksek olması nedeniyle biyolojik hücre zarından geçişlerinin zor olmasıdır. Azo, diazo ve reaktif boyar madde içeren bir tekstil atıksuyu renginin mikrobiyal süreçlerle giderilmesinin araştırıldığı bir çalışmada aerobik kolonlardan izole edilmiş saf bakteri kültürlerinin renk giderimini gerçekleştirmediği belirlenmiştir (Nigam et. al., 1996).

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

#### 2.7.2.2. Anaerobik yöntem

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

Azo bağının kırılmasıyla, anaerobik olarak parçalanamayan aromatik aminler de oluşabilmektedir. Boyar maddeler normalde sitotoksik, mutajenik veya kanserojenik değilken, anaerobik parçalanma sonucu oluşan aminler bu özellikleri gösterebilmektedir. Bu nedenle anaerobik sistemler aerobik arıtmadan önce yer alan bir ön arıtım yöntemi olarak önerilmektedirler. Çünkü aromatik aminler, aromatik bileşiğin halkasının açılması ve hidrosilasyonla aerobik ortamda mineralize olabilmektedirler. Böylece boyar madde içeren atıksuların kombine anaerobik-aerobik süreçlerle arıtılması sonucu ilk basamakta etkili bir renk giderimi sağlanmakta ve anaerobik ortamda dirençli olan aromatik aminler aerobik basamakta giderilebilmektedir (Kocaer ve Alkan, 2002).

#### 2.7.2.2. Biyosorpsiyon

Kimyasal maddelerin mikrobiyal kütle tarafından adsorpsiyonu veya kütlede birikimi biyosorpsiyon olarak ifade edilmektedir. Ölü bakteriler, maya ve mantarlar boyar madde içeren atıksuların renginin giderilmesinde kullanılabilir. Tekstil boyar maddelerinin kimyası geniş bir yelpazede değişiklik gösterdiği için mikroorganizmalarla olan etkileşimler boyar maddenin kimyasına ve mikrobiyal kütlenin spesifik kimyasına dayanmaktadır. Bu nedenle kullanılan mikroorganizmanın cinsine ve boyar maddeye bağlı olarak farklı bağlanma hızları ve kapasiteleri söz konusudur. Boyar madde içeren atıksu çok toksik olduğunda biyosorpsiyon avantajlı olmaktadır (Robinson et. al., 2001).

Biyosorpsiyonda hücre ya pasif ya da aktif giderim yapar. Pasif alımda, biyosorbent yüzeyindeki aktif merkezlere yüzey adsorpsiyonu, kompleks ve şelat oluşumu gibi mekanizmalarla gerçekleşir, aktif alımdaysa kirletici maddenin hücre içine alınımı şeklinde olup mikro çökelme, hücre zarından sitoplazmaya taşınım ve sitoplâzmadaki protein, lipit gibi yapılara bağlanma veya vakuollerde birikme şeklinde olur. Biyosorpsiyon canlı ya da ölü biyosorbentlerle olabilmektedir. Ölü biyosorbentlerle yapılan biyosorpsiyonun avantajları oldukça fazladır (Aksu, 2004).

#### ❖ Biyosorpsiyonu etkileyen faktörler

Suda çözünebilen (hidrofilik) bir madde, suda çözünemeyen (hidrofobik) diğer bir maddeye göre daha az adsorbe olacaktır. Aynı şekilde hidrofobik ve hidrofilik olan

iki gurubu içeren bir molekülün hidrofilik ucu tutunmayı sağlayacaktır. Molekül büyüklüğü de adsorpsiyonu etkilemektedir. Adsorbantın gözenek büyüklüğüne uygun büyüklükte olan molekül daha iyi adsorbe olacaktır. Çok bileşenli çözeltiler içerisinde bulunan madde, saf olarak bulunduğu çözeltideki durumuna göre daha az adsorbe olur. Bunun nedeni aynı çözücüde birlikte bulunduğu diğer maddelerle olan adsorbe olma rekabetidir. Biyosorpsiyona etki eden faktörlerin başlıcaları; yüzey alanı, biyosorbentten partikül boyutu, çalkalama hızı, ortamın pH değeri ve sıcaklıktır (Girgin, 2011).

a) Biyosorbentten yüzey alanı

Adsorpsiyon bir yüzey olayıdır. Bu nedenle en fazla adsorpsiyon miktarı spesifik yüzey alanı ile doğru orantılıdır. Spesifik yüzey alanı, toplam yüzey alanının adsorpsiyonda kullanılabilir kısmı olarak tanımlanır. Bu nedenle belirli ağırlıktaki katı adsorbentten sağlayacağı adsorpsiyon kirlenici miktarı, katının daha küçük parçalara ayrılmış ve poroz (gözenek) hali için daha büyüktür. Dolayısı ile adsorpsiyon miktarı, katı adsorbentten birim yüzey ağırlığı ve çok gözenekli olması ile artış gösterir. Adsorbantın yüzey alanı genişledikçe adsorplanan miktarı da artmaktadır (Girgin, 2011).

b) Biyosorbentten partikül boyutu

Bir adsorbant partikülünün büyüklüğü, adsorpsiyon hızını etkiler. Yani adsorpsiyon hızı, partikül boyutu azaldıkça artmaktadır. Sabit boyuttaki partiküllerin adsorpsiyon hızı ve adsorpsiyon oranı belli bir boyut aralığındaki adsorbentten dozajı ile yaklaşık lineer olarak değişmektedir. Bu dozaj çözelti fazında kalan safsızlık konsantrasyonunda büyük değişimler meydana getirmemektedir. Kalan safsızlık konsantrasyonundaki büyük farklar, adsorpsiyon kapasitesi ve hızı için ikinci bir değişkeni işaret etmektedir. Atıksu arıtımında kullanılan toz aktif karbonların adsorpsiyon hızı granül aktif karbonların adsorpsiyon hızından daha büyüktür (Girgin, 2011).

c) pH değeri

Adsorpsiyonu etkileyen en önemli faktör ortamın pH değeridir. Adsorpsiyonun meydana geldiği çözeltinin pH değeri bir veya birkaç nedenden dolayı adsorpsiyon miktarını etkilemektedir. Hidrojen ( $H^+$ ) ve hidroksil ( $OH^-$ ) iyonlarının kuvvetli bir şekilde adsorbe olmalarından dolayı diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH'ından etkilenmektedir. Asidik veya bazik bileşiğin iyonlaşması adsorpsiyonunu etkilemekte ve pH'da iyonlaşma derecesini kontrol etmese bile adsorpsiyonu etkilemektedir. Adsorpsiyon işleminde farklı iyonların farklı pH değerlerinde adsorblanması ancak spesifik pH değerlerinde önemli iken, anyonik iyonların adsorpsiyonu ise düşük pH değerlerinde gerçekleşerek hemen hemen %100 iyon giderme verimine sahip olmaktadır. Genel olarak tipik organik kirleticilerin sudan adsorpsiyonu azalan pH ile artmaktadır (Girgin, 2011).

d) Biyosorpsiyon sıcaklığı

Adsorpsiyon reaksiyonları sıcaklığa bağlı olarak endotermik veya ekzotermik oluşuna göre değişir. Birçok reaksiyonda genellikle sıcaklık arttığında reaksiyon hızının arttığı ifade edilmektedir. Adsorpsiyon işleminde ise sıcaklık önemli bir kriter olup, adsorpsiyon hızını etkilemektedir (Girgin, 2011).

e) Çalkalama Hızı

Adsorpsiyon hızı, ortamın karıştırma hızına bağlı olarak ya film difüzyonu ya da por difüzyonu ile kontrol edilmektedir. Düşük karıştırma hızlarında partikül etrafındaki sıvı film kalınlığı fazla olacak ve film difüzyonu hızı adsorpsiyonu sınırlayan etmen olacaktır. Eğer sistemde yeterli bir karışım sağlanır ise, film difüzyon hızı, hızı sınırlandıran etmen olan por difüzyon noktasına doğru artar. Genelde por difüzyonu yüksek hızda karıştırılan kesikli sistemlerde adsorpsiyon hızını sınırlayıcı en önemli etmendir (Girgin, 2011).



## 2.8. Biyosorpsiyonda Kullanılan Biyosorbentler

Boyar madde ve metal giderimi için kullanılan biyosorbentler bakteri, fungus, alg, endüstriyel atık, tarımsal atık ve diğer polisakkarit maddeleridir.

Boyar madde gideriminde bakteriyel kaynaklı biyosorbentleri *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Streptomyces* cinslerini içermektedir. Önemli fungal biyosorbentler ise *Trametes*, *Aspergillus*, *Rhizopus*, *Penicillium* cinsleridir. Bu mikroorganizmalar çok çeşitli endüstriyel süreçlerde kullanıldığından düşük maliyette ya da maliyet olmaksızın atık olarak elde edilebilme olanağı bulunmaktadır.

Ayrıca algler de biyosorpsiyonda kullanılabilen oldukça etkin mikroorganizmalardır. Yosun olarak bilinen deniz algleri dünyanın birçok bölgesinde bulunabilen biyolojik kaynaklardır. Kırmızı, yeşil ve kahverengi alglerle bu konuda çalışmalar yapılmış kahverengi alglerin biyosorbent olarak oldukça etkin organizmalar oldukları görülmüştür. Bunun sebebinin ise hücre duvarlarındaki jel formunda bulunan aljinattan kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu alglerin makroskopik yapısı, biyosorpsiyon uygulamaları için uygun olan biyosorbent partiküllerinin üretimi için bir temel oluşturmaktadır. Fakat bu algler sadece agar, aljinat ve karragenan üretimi için kullanılmakta ve bir atık olarak düşünülmemektedir. Bu nedenle bir biyosorpsiyon uygulaması için alg seçilirken çok dikkat edilmesi gerekir. Vieira ve arkadaşları, kahverengi bir alg olan *Sargassum*'un en iyi metal sorbentlerinden biri olduğunu ortaya çıkarmıştır (Vieira and Volesky, 2000).

Mikroorganizmalar arasından fungal biyokütleler, hücre duvarı materyallerinin sahip olduğu özelliklerinden dolayı biyosorpsiyonda avantajlı mikroorganizmalardır. Özellikle *Rhizopus*, *Aspergillus*, *Streptovercillum* ve *Saccharomyces* cinsleri bu uygulamada oldukça etkili fungal cinslerdir (Gupta et. al., 2000).

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

**Çizelge 2.3.** Boyar madde biyosorpsiyonu çalışmalarında kullanılan biyosorbentlere örnekler

<b>Çeşitli Biyosorbentler</b>	<b>Boyar madde</b>	<b>Referans</b>
Aktif çamur	Basic Kırmızısı 29, Basic Mavisi 54 Basic Kırmızısı 18	Chu and Chen (2002)
<i>Aspergillus niger</i>	Kongo Kırmızısı Synazol Kırmızı HF6BN, Synazol Sarı HF2GR	Fu vand Viraraghavan (2001); Khalaf (2008)
<i>Aspergillus foetidus</i>	Reaktif Siyah 5	Patel and Suresh (2008)
<i>Candida sp.</i>	Remazol Mavisi	Aksu ve Dönmez (2003)
<i>Candida tropicalis</i>	CI Reaktif Mavisi 21, CI Reaktif Kırmızısı 141, CI Reaktif Mavisi 221	Pajot et. al., (2007)
<i>Citrus sinensis</i>	Reaktif Sarısı 42, Reaktif Kırmızısı 45	Asgher and Bhatti (2010)
<i>Coriolus versicolor</i>	Basic Yeşil 4, Poly R-478, Asit Mavisi 74, Reaktif Mavisi 19	Levin et. al., (2004)
<i>Escherichia coli</i>	Reaktif Mavisi 5 Reaktif Kırmızısı 22 Reaktif Violet 2	Hu (1996)
<i>Fomitopsis carnea</i>	Orlamar Kırmızı BG, Orlamar Kırmızı GTL Orlamar Mavi G	Mittal and Gupta (1996)
<i>Fomes sclerodermus</i>	Malachite yeşili	Papinutti et. al., (2006)
<i>Ganoderma sp.</i>	Asit kırmızısı 27	Revankar and Lele (2007)
<i>Rhizopus oryzae</i>	Reaktif Siyah 5, Sulfur Siyahı 1	Polman (1996)

**Çizelge 2.3. (devamı)** Boyar madde biyosorpsiyonu çalışmalarında kullanılan biyosorbentlere örnekler

<b>Çeşitli Biyosorbentler</b>	<b>Boyar madde</b>	<b>Referans</b>
<i>Irpex lacteus</i>	Reaktif Turuncu 16, Remazol brilliant Mavisi R	Svobodova et. al., (2008)
<i>Kluyveromyces marxianus</i>	Remazol Siyah B , RemTurkuaz Mavisi Remazol Kırmızı Rem	Bustard et. al., (1998)
<i>Lentinula edodes</i>	Poly R-478	Hatvani and Mecs (2003)
<i>Myrothecium verrucaria</i>	Turuncu II	Brahimi-Horn et. al., (1992)
<i>Phanerochaete chrysosporium</i>	Malachite Yeşili	Papinutti et. al., (2006)
<i>Pleurotus ostreatus</i>	Disperse turuncu 3, Disperse sarı 3	Zhao vand Hardin (2007)
<i>Rhizopus arrhizus</i>	Gemazol Turkuaz mavi-G, Direct Mavi 1, Direct Kırmızı 128	Aksu and Çağatay (2006); Bayramoğlu ve Arica (2007)
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	Remazol Mavi, Asit Kırmızısı 97, Reaktif Mavisi 19, Reaktif Yeşili, Reaktif Mavisi 38, Reaktif Mavisi 3,	Aksu ve Dönmez (2003); Jadhav (2007); Kumari and Abraham (2007)
<i>Trametes versicolor</i>	Gri Lanaset G	Romero et. al., (2006)
<i>Trichophyton rubrum</i>	Remazol Tiefschwarz, Remazol Mavi RR, Supranol Turkuaz GGL	Yeşildalı et. al., (2006)
<i>Trichosporon Beigelii</i>	Reaktif Mavisi 171	Saratale et. al., (2009)

### 2.8.1. Fungal biyosorbentler ve avantajları

Adsorpsiyon bir yüzey reaksiyonu olduğu için biyosorpsiyonda kullanılacak biyosorbentın yüzey alanının özellikleri ve polaritesi önemli bir faktördür. Biyosorpsiyon kapasitesinde biyosorbentın iyonik yükü önemli rol oynamaktadır. Fungal biosorbentlerin yüzeylerinde boyar madde ve metal gibi kirleticilerin bağlanabileceği çok çeşitli fonksiyonel grup olduğu için biyosorbentler içinde önemli bir grup oluştururlar (Gadd, 1990.; Paknikar et. al., 1993). Biyosorpsiyonda biyosorbent olarak kullanılan fungusların bu çeşitli fonksiyonel grupları dışında daha pek çok avantajları vardır. Bazı biyosorbentlerle karşılaştırıldıklarında örneğin bitki ya da alg biyosorbentlerine göre daha hızlı büyüebilme yetenekleri vardır. Kültürleri çok kolay olmaktadır. Dahası, kolayca büyüdükleri için fermentasyon teknolojisinde de kullanılırlar. Üretimlerinin kolay olması dışında büyüdükleri besiyerleri de pahalı değildir ve biyokütle üretimi fazla miktardadır. Bu şekilde fermentasyon teknolojisinde kullanılmaları da ekonomik avantaj sağlamaktadır. Bir diğer en önemli özellikleri de patojenite göstermemeleridir. Böylelikle güvenle kullanılmaktadırlar (Girgin, 2011).

### 2.8.2. Funguslarla yapılan biyosorpsiyon çalışmaları

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

Diğer bir çalışmada *T.versicolor*'ın Amaranth, Tropaeolin, Reaktif Mavisi 15, Kongo Kırmızısı, Reaktif Siyah 5, Cibacran Brilliant Kırmızı 36-P, Cibacron Brilliant

Sarı 3B-A ve Remazol Brilliant Mavi R boyar maddeleri üzerindeki renk giderimi etkisi araştırılmıştır. Bu çalışma 2 g/l glukoz ve 30-55 mg/L boyar madde içeren sentetik besiyerinde gerçekleştirilmiştir. Spektrofotometrik analizler sonucunda Amaranth, Tropaeolin O, Kongo Kırmızısı, Reaktif Mavi 15 ve Reaktif Siyah 5'in sırasıyla 3,5; 24,8; 22; 20 ve 48 saat sonra tamamen renklerinin giderildiği saptanmıştır. Fakat Cibacron Brilliant Kırmızısı 36-P, Cibacron Brilliant Sarısı 3B-A ve Remazol Brilliant Mavi R boyar maddelerinin renklerinin kısmen giderildiği belirtilmiştir (Ramsay and Nguyen, 2002).

Nilsson ve arkadaşları, beyaz çürükçül mantarla desteklenmiş döner disk sistemi kullanarak tekstil boyar maddelerinin renk giderimini çalışmışlardır. Çalışmanın ilk kısmı Reaktif Mavisi 4 (anthraquinone boyar madde) ve Reaktif Kırmızısı 2 (azo boyar madde) ile hazırlanmış sentetik atıksu ile yürütülürken, son kısmı ise Tanzania'daki bir tekstil endüstrisinden alınan gerçek tekstil atıksuyu ile gerçekleştirilmiştir. *T. versicolor*'un karbon kaynağı olarak glukoz kullanıldığında Reaktif Mavisi 4 ve Reaktif Kırmızısı 2 boyar maddelerinin renklerini giderdiği gözlenmiştir. Ayrıca mantarın kayın ağacı odunlarından oluşan diskler üzerinde geliştirildiğinde Reaktif Mavisi 4'ün rengini % 70 oranında giderdiği saptanmıştır. Glukoz eklenmeden de gerçekleştirilen bu çalışmada; 200 mg/L boyar madde konsantrasyonunda ve 3 günlük hidrolik bekleme süresi sonunda boyar madde giderimi gözlenmiştir. Gerçek tekstil atıksuyunun boyar madde giderimi organik (bitki kaynaklı) süngerler üzerinde geliştirilen *Pleurotus flabellatus* mantarı kullanılarak test edilmiştir. 25 saat'lik hidrolik bekleme süresi sonunda sistemin çıkış suyu 584 nm dalga boyunda spektrofotometrede ölçülmüştür. Sistemin giriş suyundaki boyar madde oranı 0,3 iken çıkış suyundaki bu oranın 0,1 olması boyar maddenin giderildiğini göstermiştir (Nilsson et. al., 2006).

Swamy (1998), tarafından Amaranth, Remazol Siyah B, Remazol Turuncu, Remazol Brilliant Mavisi, Reaktif Mavisi ve Trapaedin boyar maddelerinin agar plaklarında renk giderimi test edilmiştir. *Bjerkandera* sp. BOS55, *Phanerochaete chrysosporium* ve *T. versicolor* beyaz çürükçül mantarların kullanıldığı bu çalışmada 9 günlük periyotta rengin büyük bir kısmı giderilmiştir. Bu üç beyaz çürükçül mantarın statik ve sulu kültürlerde besiyerinin yüzeyi boyunca somut bir şekilde gelişen misel yapısının boyar maddeleri gidermediği gözlenmiştir. Çalkalamalı kültürde *Bjerkandera*

sp. BOS55 peletleri yalnızca Amaranth, Remazol Siyah B ve Remazol Turuncu boyar maddelerinin rengini giderirken *P.chryso sporium* ve *T.versicolor* peletleri pek çok boyar maddenin rengini gidermiştir. *Bjerkandera* sp. BOS55 ve *Phanerochaete chryso sporium*'un batch kültürlerine tekrarlı boya eklemeleri yapılmış ve renk giderim veriminin düştüğü gözlenmiştir. Buna karşın *T. versicolor*'ın farklı boyar maddelerin ve boyar madde karışımlarının tekrarlı eklendiği batch kültürlerinde peletlerin boyayı gözle görülebilir bir biyosorpsiyonu olmaksızın rengi çok hızlı bir şekilde giderdiği saptanmıştır. Çözeltinin seçimi hem boyar madde eklenmesi hem de renk giderimi sırasında pH'nın sabit tutulması için önemli bir etkiye sahiptir. pH stabilitesini sağlamak amacıyla 2,2'-dimetil süksinik asit kullanılmıştır (Swamy, 1998).

Ramsay ve arkadaşları, su yosunu bazlı bir ortamda geliştirilen *T. versicolor*'ın tekrarlı batch kültürlerde tekstil boyalarının renk giderimini çalışmışlardır. Bu çalışmada boyar madde içeren 3 farklı modifiye Kirk's besiyeri kullanılmıştır (1. 0,22 g/l amonyum tartarate, 2. aynı solüsyon thiamin, iz elementler ve glukoz, 3. yalnızca 1,5-10 g/l glukoz içeren Kirk's besiyeri). Yalnızca glukoz (0,5 g/l) içeren besiyerinde Amaranth, Reaktif Siyah 5, Reaktif Mavisi 19 ve Direct Siyah 22'nin renklerinin %75'i giderilmiştir. Aynı zamanda bu boyar maddelerin karışımlarının da renginin tamamen giderildiği belirlenmiştir. Sıvı besiyerinde homojenize edilerek geliştirilmiş misel parçaları 1 g/l CaCl<sub>2</sub> içeren stok solüsyonunda 6 °C'de 48 gün saklanmıştır. Stok solüsyonda saklanan bu misellerle boyar madde gideriminin çok daha hızlı olduğu gözlenmiştir (Ramsay et al., 2005).

Shin ve arkadaşları, hint keneviri üzerine immobilize ettikleri *T. versicolor* ATCC 20869 suşunun renk giderim aktivitesini araştırmışlardır. 4 haftalık çalkalama süresi sonunda, sabitleştirilmiş mantarın Amaranth boyar maddesinin (50 mg/L) rengini glukoz eklemesi yapılmaksızın 5 mg/L/h oranında giderdiği belirlenmiştir. 1g/L glukoz eklemesi yapıldığında boyar maddenin çok daha hızlı (8 mg/L/h) parçalandığı gözlenmiştir. Bu çalışma sonucunda renk giderimi siklusunun sayısı arttıkça giderim veriminin azaldığı anlaşılmıştır (Shin et. al., 2002).

Wong ve Yu yaptıkları çalışmada, *T.versicolor*'da renk gideriminin boyar maddenin yapısına bağlı olduğunu bildirmişlerdir. Antrokinon tipi boyar maddeler

enzim (lakkaz) için uygun bir substrat iken azo ve indigo boyar maddeler lakkaz için uygun bir substrat olmadığını belirtmişlerdir (Wong and Yu, 1999).

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

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

Amaral ve arkadaşları, tarafından yapılan çalışmalarda *T. versicolor*'ın 3 adet sentetik tekstil boyar maddesinin (Reaktif Turuncu 4, Reaktif Kırmızısı 23 ve Reaktif Siyah 5) eşit miktarda karışımıyla oluşturulan sentetik atıksu ve gerçek tekstil atıksuyundaki renk giderimi araştırılmıştır. Glukoz varlığında ve yokluğunda sürdürülen bu çalışmalarda farklı boyar madde konsantrasyonları (0, 50, 100 ve 300 mg/L) test edilmiştir. 10 günlük süre sonunda glukozun varlığında ve pH 4,5 iken 50-100 mg/L boyar madde konsantrasyonlarında rengin % 97'si; 300 mg/L boyar madde konsantrasyonunda % 87'si giderilmiştir. 42 kez sulandırılmış gerçek tekstil atıksuyunda ise 50 mg/L boyar madde konsantrasyonunda renk giderimi % 92 olarak saptanmıştır (Amaral et. al., 2004).

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

### **2.8.3. *Trametes versicolor***

Polyporaceae grubuna dahil olan bu mantar *Coriolus versicolor* adıyla da bilinmektedir. Yüzeyinde ince tüylere sahip olan, organizmanın kalıtsal özelliklerine ve bulunduğu çevreye göre değişiklik gösteren farklı renk tonlarına sahip konsantrik renkli halkalar; yeşil, gri, mavi, kahverengi, sarı, pas sarısı kuşaklar barındırır ve ayrıca

kenarları krem veya beyaz renkli bir kuşakla çerçevenmiştir. Hindi kuyruğunu andırır. Dünyada çok yaygın olup odun tahripçisidir. Bu mantar bazen beyaz çürükçül etmen bazen de parazit olarak ağaçlar üzerinde görülür. İlkbahar ve sonbaharda ölü ve kurumak üzere olan ağaç kütüklerinde toplu şekilde çıkar. Bu mantarın sahip olduğu ligninolitik enzimleri çevre biyoteknolojisi başta olmak üzere biyoteknolojide çok geniş yelpazede kullanılmaktadır. Aynı zamanda bu mantarın çok değerli tıbbi bileşikleri vardır. Taşıdığı en önemli bileşik crystin (PSC) adıyla bilinmektedir. PSC proteinlere bağlı polisakkarit demektir. Bu bileşik HIV dahil bir çok virüsün gelişmesini baskı altına alır. Kanselerin çoğunda olumlu etki yaptığı da bilinmektedir. Özellikle gastrointestinal kanserlerde Japonya'da ilaç olarak kullanılmaktadır (Mercimek, 2007).

Sentetik boyar maddeler, tekstil endüstrilerinden açığa çıkan endüstriyel atıksular ile çevreye verilmektedir. Bu endüstrilerden deşarj edilen atıksuların alıcı ortama bırakılmadan önce uygun yöntemlerle arıtılması gerekmektedir. Çalışmamızda sentetik boyar maddelerin maliyeti düşük ve kısa sürede biyolojik olarak arıtılması amaçlanmaktadır. Bu amaçla beyaz çürükçül mantar olan *T. versicolor* kullanılmıştır (Mercimek, 2007).

#### **2.8.4. Modifiye biyosorbentler ve uygulamaları**

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

##### **2.8.4.1. Kimyasal olarak modifiye edilen biyosorbentler**

Kimyasal modifikasyon yöntemleri ön işlem, bağlanma bölgelerini artırma, bu bölgelerin modifikasyonu ve polimerizasyonudur. Genelde yapılan kimyasal ön işlemler; biyomasın asit, baz, etanol ve asetonla işlem görmesidir. Kimyasal ön işlemin başarısı biyokütlenin kendisinin hücresel bileşenlerine bağlıdır. Birçok örnekte asidik ön işlem başarılı olmuştur. Bu durumun; bağlanma bölgelerini bloke eden iyon ve safsızlıkların asit uygulaması ile kolayca uzaklaştırılabilmesinden kaynaklandığı



düşünülmektedir. Sar ve arkadaşları, liyofilize *Pseudomonas aeruginosa* hücrelerinin  $\text{Cu}^{+2}$  ve  $\text{Ni}^{+2}$  metallerini sorplama kapasitelerinin NaOH,  $\text{NH}_4\text{OH}$  veya toluenle muamele edildiğinde arttığını ancak  $80\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ısıtarak, otoklavlayarak, asit, deterjan ya da aseton uygulayarak sorpsiyon sürecinin olumsuz etkilendiğini bildirmişlerdir (Sar et. al., 1999). Bu kimyasal ön işlemler birçok biyosorbent için önemli olmasına karşın özellikle endüstriyel atıklar açısından biyosorpsiyon kapasitelerinin artırılması her zaman mümkün olamamaktadır (Vijayaraghavan et. al., 2008).

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

#### 2.8.4.2. Genetik olarak modifiye edilmiş biyosorbentler

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

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

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

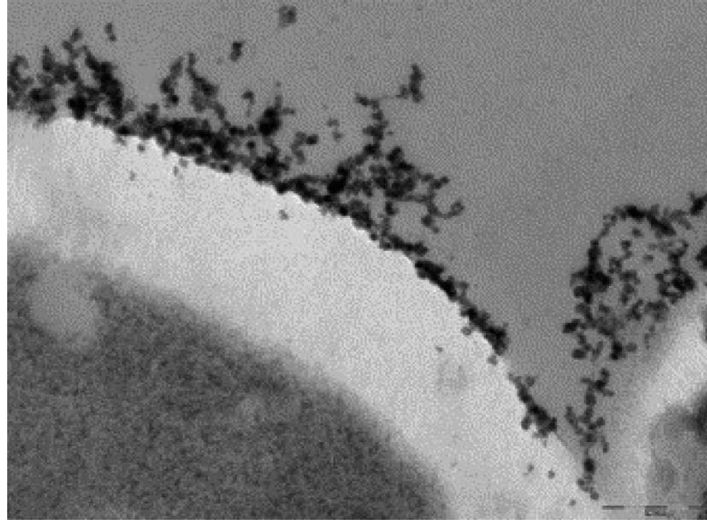
#### 2.8.4.3. İmmobilize biyosorbentler ve uygulamaları

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

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

#### 2.8.4.4. Manyetik Biyosorbentler

Hücre içi biyojenik manyetik nanopartikül sentezleme yeteneğine sahip olan ve bu sayede manyetik olarak ayrılabilen magnetotaktik bakteriler hariç diğer mikroorganizmaları buldukları ortamdaki manyetik olarak ayırmak mümkün değildir. Manyetik ayırma teknikleri uygulanmak istendiğinde hücreler öncelikle manyetik partiküllerle kompleksler oluşturularak manyetik hale getirilmelidir. Genellikle mikrobiyal hücreler manyetik sıvı uygulaması (Safarikova et. al., 2005), maghemit partikülleri bağlayarak (Wong and Fung, 1997) immunomanyetik nano- ve mikropartiküller ile spesifik etkileşimlerle (Safarik and Safarikova, 1999) hücre yüzeyinde paramanyetik bileşiklerin biyolojik olarak gerçekleştirilen presipitasyonu ile (Bahaj et. al., 1991), manyetik partiküllerin varlığında bifonksiyonel bir reaktif ile izole edilmiş hücre duvarı ya da hücrelerin çapraz bağlanmasıyla (Ivanova et. al., 1996; Patzak et. al., 1997) ya da biyoyumlu polimerlere manyetik partiküllerle birlikte tuzaklanarak (Brady et. al., 1996) elde edilebilmektedir. Şekil 2.1, manyetik olarak modifiye edilmiş maya hücrelerinin TEM görüntüsünü vermektedir.



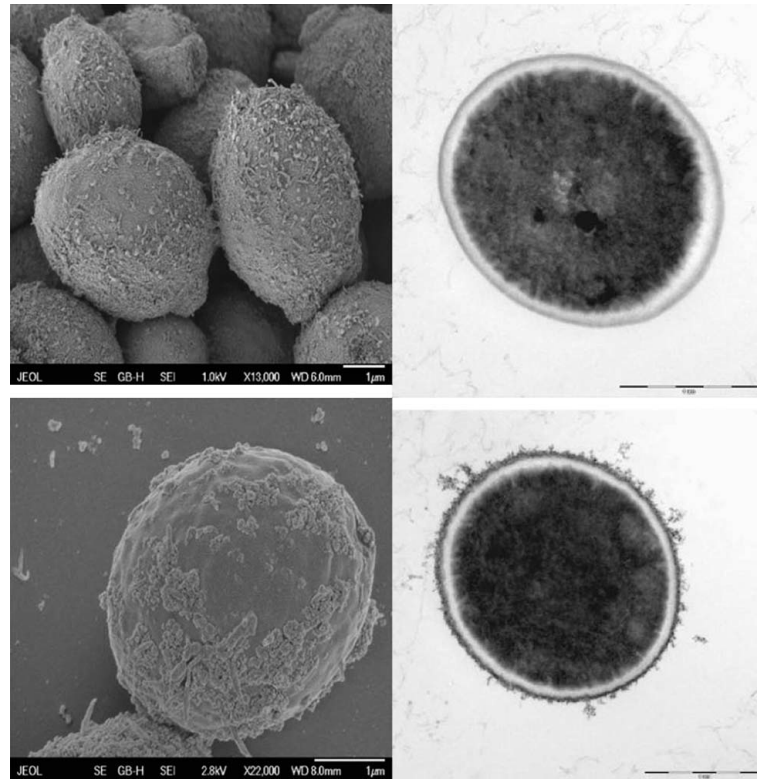
Şekil 2.1. Manyetik olarak modifiye edilmiş kuru maya (*Kluyveromyces fragilis*) hücreleri (bar=200 nm) (Safarik et. al., 2007).

Biyokütlelerin manyetik hale getirilmesinde izlenen yöntemler aşağıda sıralanmıştır:

a) Hücre yüzeyinde manyetik nano- ve mikropartiküllerin bağlanması: Uygun bir manyetik sıvı kullanarak mikrobiyal hücrelerin manyetik modifikasyonu sağlanabilir. Bu amaçla manyetik sıvı ile stabilize edilebilen perklorik asit maya hücreleri ile karıştırılabilmektedir. Kısa bir süre sonra da manyetik partiküller, hücre yüzeyinde presipite olmaktadır. Yıkama işleminden sonra manyetik olarak modifiye edilmiş hücreler, stabil bir adsorbent oluşumunu sağlamak için ısıtılmaktadır (Safarikova et. al., 2005). Şekil 2.2, ferro sıvı ile modifiye edilmiş *Saccharomyces cerevisiae* hücrelerini göstermektedir.

b) Manyetik taşıyıcılar üzerindeki mikrobiyal hücrelerin kovalent immobilizasyonu: Kovalent bağlama biyopolimerin immobilizasyonu için yaygın bir şekilde kullanılan bir tekniktir. Ancak bu teknik canlı hücrelerin immobilizasyonu için pek tercih edilmemektedir. Kovalent bağlama genellikle bir reaktif bağlama yardımı ile ya da matriks üzerindeki reaktif gruplar aracılığıyla mümkündür. Bu yolla taşıyıcı hücreler bağlanabilmektedir. Aminosilan, karbodimiid ve glutaraldehit gibi çeşitli ajanlar taşıyıcı yüzey üzerinde spesifik bir grupla karşılaştırılması için kullanılabilmektedir; böylelikle hücre yüzeyinde reaktif gruplarla etkileşime

girebilmektedir. Tüm hücrelerin ya da hücre duvarlarının immobilizasyonu difüzyon sınırlaması aracılığıyla engellenemeyen bir sistem üretebilmektedir (Safarikova et. al., 2007).



Şekil 2.2. (sol) Manyetik nanopartikülleri ve hücre yüzeyinde onların agregatlarını gösteren ferrosıvı ile modifiye edilmiş *Saccharomyces cerevisiae* hücrelerinin SEM görüntüsü. (sağ) TEM görüntüsü. Üst-doğal hücre, alt-ferrosıvı ile modifiye edilmiş hücre (hücre duvarında manyetik demir oksit nanopartiküllerin atakları görülmektedir) (Safarikova et. al., 2009).

c) Biyouyumlu polimer içine hücrelerin tuzaklanması: Mikrobiyal hücreler doğal ya da sentetik taşıyıcılar içinde tutuklanabilmektedir. Bu taşıyıcılar, sağlanan jel ile birlikte mekanizmaya bağlı olarak gruplandırılabilir. Jeller polimerizasyonla (poliakrilamid, polimetakrilat gibi), çapraz bağlama (protein gibi), polikondensasyon (poliüretan, epoksi reçineleri gibi), termal jelleşme (jelatini agar, agaroz gibi), iyonotropik jelleşme (aljinat, kitosan gibi) ve presipitasyon ( selüloz, selüloz triasetat

gibi) ile oluşturulabilmektedir. Jel, hücrelerin ve uygun manyetik malzemenin varlığında oluşturulmaktadır. Bu yöntemin en büyük dezavantajı; makromolekül bileşikler adsorplandığında karşılaşılan sterik engel ve difüzyon sınırlaması olabilmektedir. Bu yöntemle ilgili literatürde çalışmalar mevcuttur (Brodelius and Vandamme, 1987).

d) Hücrelerin ya da hücre duvarlarının çapraz bağlanması: Mikrobiyal hücre duvarları serbest amino ve/veya karboksil grupları içerir böylelikle glutaraldehit veya toluen diisosiyanat gibi çok fonksiyonlu reaktiflerle kolayca çapraz bağlanabilmektedir. Hücreler genellikle jelatin, albumin, kollejen gibi inert bir proteinin varlığında çapraz bağlanabilmektedir. Mikrobiyal hücreler, polielektrolit ekleyerek bir flokülasyon mekanizması aracılığıyla iyonik çapraz bağlanarak da immobilize edilebilmektedir (Patzak et. al., 1997).

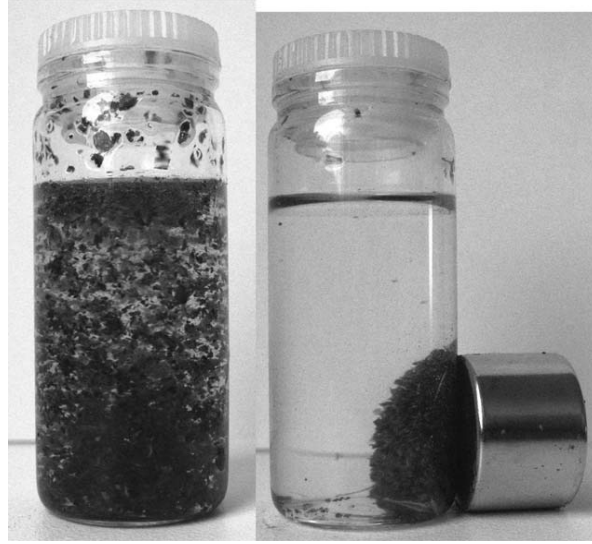
e) İmmünomanyetik nano- ve mikropartiküllerle spesifik etkileşimler: Mikrobiyal hücrelerin immünomanyetik modifikasyonu, hücre süspansiyonu eklendiğinde hedef hücreye selektif olarak bağlanarak bir antikor sisteminin oluşumuna neden olan manyetik mikro- ve nanopartiküllerle ilgilidir. İnkübasyondan sonra manyetik partiküllere bağlanan hücreler uygun bir manyetik ayırıcı ile izole edilebilmektedir. Hem monoklonal hem de poliklonal antikorlar bu amaçla kullanılabilir. Direkt yöntemde uygun antikorlar manyetik partiküllerle eşleştirilir, daha sonra doğrudan örneğe eklenir (Safarik and Safarikova, 1999). Dolaylı yöntemde ise hücre süspansiyonu primer antikorla inkübe edilir, bu da hedef hücreler bağlanır. Hedef hücrelerin duyarlılığı antikorların uygun bir oryantasyonunu ve manyetik partiküller ve hücreler arasındaki optimum sayıda etkileşim olasılığı sağlayacaktır. Spesifik antijen-antikor vasıtasıyla gerçekleştirilen bu bağlanma hem ökaryotik hem de prokaryotik hücrelerin (mikrobiyal patojenler, kök ve kanser hücreleri gibi) immünomanyetik ayrılmasında tercih edilmektedir (Safarik and Safarikova, 1999).

f) Hücre yüzeyine paramanyetik katyonların bağlanması: Lantanitler özellikle erbiyum, çeşitli hücrelerin manyetik etiketlenmesinde kullanılmaktadır. Erbiyum iyonları hücrenin dış yüzeyi için yüksek bir afiniteye sahiptir böylece onları birçok kimyasal yapıda bulunan yüksek atomik manyetik dipol momentinden korur. Hücre yüzeyine erbiyum bağlanma mekanizması çoğunlukla iyoniktir, glikoproteinlerdeki

karboksil grupları gibi farklı erbiyum bağlanma bölgeleri mevcuttur. Lantanitin bağlandığı bir diğer bölge de hücre duvarı üzerindeki kalsiyum reseptör bölgeleridir. Hem gram (-) hem de (+) manyetik olarak modifiye edilebilmektedir (Zborowski et. al., 1993).

g) Hücre yüzeyinde paramanyetik bileşiklerin biyolojik presipitasyonu: Spesifik mikroorganizmalar metabolizmaları ve büyümeleri sonucunda yüzeylerinde ağır metalleri presipite edebilirler. Bu, onlara dış çevreden gelebilecek büyük miktardaki metalleri biriktirme yeteneği vermektedir. Gliserol-3-fosfatta gelişen mikroorganizmalar enzimatik olarak hücrede fosfat iyonları üretir. Ağır metal fosfatları genellikle çözülemez, bu da bunların niçin hücre yüzeyinde presipite olduklarını açıklar. Bazı mikroorganizmalar da anaerobik şartlarda sülfatı indirger. Sonuç olarak paramanyetik katyonlar ortamda mevcutsa çözilemeyen paramanyetik tuzlar hücre üzerinde presipite olurlar. *Desulfovibrio* kültürleri anaerobik olarak büyütülüp santifüjden sonra hücreler demir sülfat çözeltisinde süspanse edildiğinde yüksek konsantrasyonda paramanyetik sülfid presipitatları elde edilmiş olur, bu da oluşan ürünün manyetik ayrımını sağlar. Elde edilen sülfidler, pestisit gibi çeşitli organik ksenobiyotikleri etkili bir şekilde adsorbe edebilmektedir (Bahaj et. al., 1991).

Manyetik ayırma teknikleri çeşitli biyoteknolojik alanda çok farklı uygulamalarda göze çarpmaktadır. Şekil 2.3, manyetik olarak modifiye edilmiş tahıl tanelerinin manyetik ayırım öncesi ve sonrasını göstermektedir. Manyetik nano- ve mikropartiküller prokaryotik ve ökaryotik hücrelerin immünomanyetik ayrılmasında (Safarik and Safarikova, 1999), biyolojik olarak aktif çeşitli bileşiklerin manyetik ayrılmasında (Safarik and Safarikova, 2004), ksenobiyotiklerin uzaklaştırılmasında (Yavuz et al., 2004) ve çeşitli biyomedikal uygulamalarda kullanılmaktadır (Saiyed et. al., 2003).



Şekil 2.3. Adsorbent olarak kullanılmak amacıyla manyetik olarak modifiye edilmiş tahıl tanelerinin manyetik ayırma öncesi ve sonrası görüntüleri (Safarik et. al., 2011)

Klasik kromotografik yöntemlerin kullanımına dayanan geleneksel adsorpsiyon teknikleri çok zaman alıcıdır. Manyetik olarak stabilize edilmiş akışkan yataklar, toksik bileşiklerin hızlı ve seçici bir uzaklaştırılması için manyetik bir sürece olanak sağlar (Denizli et al., 1998). Manyetik ayırma geleneksel yaklaşımlara nazaran ikinci bir atık üretmemesi, malzemelerin tekrardan kullanılabilir olması, endüstriyel ölçekte kolay uygulanabilir bir süreç olması ve sudaki ve atıktaki spesifik metal çeşitlerini fikse edebilmesi gibi çeşitli avantajlara sahiptir (Ngomsik et al., 2006; Li et al., 2008). Bu sürece dayalı akışkan yatak kartuşları paket yatak kolondan daha fazla akış hızına ve daha düşük işletim basıncına sahiptir. Özellikle herhangi bir tıkanma olmaksızın yüksek taşınım transfer hızından dolayı manyetik olarak stabilize edilmiş akışkan yatakta atıksu ile manyetik adsorbent teması gibi çok fazla viskoz ortamlarla ilgilenildiğinde manyetik adsorbentler çok avantajlı olabilmektedir. Bu yöntem ile ağır metal iyonları da adsorbent yüzeyindeki bağlanma bölgelerine taşınım yoluyla doğrudan transfer edilebilir (Denizli et. al., 2000; Say and Denizli, 2000).

Çizelge 2.4, manyetik olarak modifiye edilmiş hücreleri ve sulardan organik ksenobiyotik maddelerin uzaklaştırılması için manyetik adsorbent olarak kullanılmaları ile ilgili literatürdeki bazı çalışmaları göstermektedir.

**Çizelge 2.4.** Manyetik olarak modifiye edilmiş mikrobiyal hücreler ve adsorbent olarak kullanımları

<b>Mikroorganizma</b>	<b>Manyetik modifikasyon</b>	<b>Adsorbe edilen bileşik</b>	<b>Kaynakça</b>
<i>Chlorella vulgaris</i>	Manyetik sıvı uygulaması	Suda çözünen boyar maddeler	Safarikova et. al., 2008
<i>Kleyveromyces fragilis</i>	Manyetik sıvı uygulaması	Suda çözünen boyar maddeler	Safarik et. al., 2007
<i>Rhodopseudomonas spheroides</i>	Magnetit mikropartiküllerin adsorpsiyonu	Lindan	Mac Rae, 1985
<i>Rhodopseudomonas spheroides</i>	Magnetit mikropartiküllerin adsorpsiyonu	Klorlu hidrokarbonlar	Mac Rae, 1986
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	Manyetik sıvı uygulaması	Suda çözünen boyar maddeler	Safarik et. al., 2002
<i>Saccharomyces cerevisiae</i> subsp. <i>uvarum</i>	Manyetik sıvı uygulaması	Suda çözünen boyar maddeler	Safarikova et. al., 2005

Manyetik olarak modifiye edilmiş hücreler çok farklı alanlarda da kullanılabilir. Bağlanmış manyetik nanopartiküller daha iyi bir termal toleransa imkan tanıyan işlem görmüş hücrelerin fizyolojik durumlarını olumlu bir şekilde etkileyebilir. Böylelikle biyoaktif bileşiklerin üretimi ya da biyosüreçlerin hızları artırılabilir. Bu sistem hücresel düzeyde biyotik-abiyotik etkileşimleri çalışmak için etkili bir model sunabilir.

Manyetik olarak modifiye edilmiş mikrobiyal hücreler; manyetik olarak yanıt verebilen tüm-hücre biyokatalisti, biyoaktif bileşiklerin üreticileri, ileri sensör sistemlerin kısımları, manyetik mikroeletromekaniksel sistemlerde aktif elementleri ya



da spesifik ve spesifik olmayan adsorbentler gibi biyolojik arařtırmalarda umut verici yeni araçlar olarak dūřünölmektedir (Safarik and Safarikova, 2007).

Ferrik oksit, mangan oksit, alüminyum oksit, titanyum oksit, magnezyum oksit ve seryum oksit gibi nano ölçekli metal oksitler sulu çözeltilerden ağır metal adsorpsiyonu için büyük yüzey alanı ve spesifik afinite sağlar. Günümüze değin değişen deneysel şartlar altında ağır metallerin uzaklaştırabilmek ve çeşitli tekniklerden yararlanmak suretiyle metal uzaklaştırmadan sorumlu mekanizmaları aydınlatabilmek için nano ölçekli metal oksitler sentezlenerek bu amaçla kullanılmış ve yeni teknolojiler geliştirilmiştir. Böylelikle elde edilen granöler oksitler ya da kompozit malzemeler daha paratik kullanım alanı sunmuştur (Hua et al., 2012).

Sentezleme kolaylığı ve kaynak bulma açısından elverişli olması gibi nedenlerden dolayı nano ölçekli ferrik oksitler toksik metal sorpsiyonu için düşük maliyet ile elde edilebilmektedir (Deliyanni et. al., 2004). Atıksudan ağır metallerin uzaklaştırılması için en çok kullanılan nano ölçekli ferrik oksitler; goetit ( $\alpha$ -FeOOH), hematit ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (Grossl et. al., 1994; Chen et. al., 2010), amorf hidrodemir oksit (Fan et. al., 2005), maghemit ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (Hu et. al., 2005; Hu et. al., 2006), magnetit (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) (Mandavian et. al., 2010; Wang et. al., 2010; Badruddoza et. al., 2011; Liu et. al., 2008; Huang et. al., 2009; Guan et. al., 2007) ve demir/demir oksittir (Fe@Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>) (Macdonald et. al., 2008).

Goetitin kimyasal doğası ve büyük yüzey alanı onu metal katyonları için etkili bir sorbent yapar (Schwertmann et. al., 1979). Gross ve arkadaşları goetitte Cu<sup>+2</sup> adsorpsiyonu ve goetitten Cu<sup>+2</sup> desorpsiyonun çalışmıştır (Grossl et. al., 1994). Bu süreç arka plandaki elektrolitlere karşı duyarlı olmamıştır. Nano-goetit üzerindeki Cu (II) sorpsiyonunun iç-küresel bir yüzey kompleksi oluşturduğu gözlemlenmiştir. Goetit üzerindeki +2 yüklü metal katyonun adsorpsiyon hızı doğrudan spesifik bir metal katyonun primer hidrasyon küresinden su molekülünün açığa çıkması ile ilgilidir (Hayes et. al., 1987).

Sulu ferrik oksit azot gazı varlığında karbonatsız bir ortamda ferrik klorür ya da nitrat çözeltileri ile amonyumun presipitasyonu sağlanarak hazırlanabilmektedir (Fan et al., 2005). Bu yolla Dzombak ve Morel 3,8 nm çapında pora ve 600 m<sup>2</sup>/g yüzey alanına sahip sulu ferrik hidroksit nanopartikölu elde edebilmiştir (Dzombak et al., 1986). Bu

tipteki nanopartiküllere ağır metallerin sorpsiyonu iyonik gücün değişimine duyarlıdır. Süreç iki basamakla tanımlanabilir: dış yüzeye metal iyonlarının hızlı adsorpsiyonu ve mikropor duvarları boyunca partiküller arası yavaş bir difüzyon (Fan et al., 2005).

Maghemit ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) nanojelleri azot gazı varlığında deoksijenlenmiş saf suda  $\text{FeCl}_3$  ve  $\text{FeCl}_2$  karışımına  $\text{NH}_4\text{OH}$  çözeltisi eklemek suretiyle so-jel yöntemi ile hazırlanabilmektedir. Elde edilen ürün kırmızı-kahverengidir ve etanol eklendikten sonra dışarıda oluşturulacak manyetik alan yardımı ile toplanabilmektedir. Sentezlenen partiküllerin doygunluk momentinden dolayı bu maghemit nanopartiküllerinin herhangi bir sürekli magnetizasyon olmaksızın manyetik alana çok iyi bir şekilde yanıt verdiği düşünülmektedir (Hu et. al., 2005). TEM resimleri sol-gel yöntemde sentezlenen maghemit nanopartiküllerinin ortalama 10 nm çapında ayrılabilirdiğini göstermiştir (Hu et. al., 2005; 2006).

Hu ve arkadaşları nano-maghemit ile Cr (VI) uzaklaştırılmasını çalışmışlar ve pH azaldıkça adsorptif kapasitenin arttığını gözlemlemişlerdir. Nano-maghemit, sudan Cr (VI) için yüksek seçicilik göstermiş ve diğer var alan birçok iyon için ihmal edilebilir bir rekabet görülümüştür. X-ray difraksiyon (XRD), X-ray fotoelektron spektroskopisi (XPS) ve Raman spektroskopisi tekniklerine dayanarak Cr (VI)'nin ortamda kaldığı sürece hiçbir kimyasal redoks reaksiyonu meydana gelmemiştir; bu maghemitin de stabilitesine olanak tanımıştır (Hu et. al., 2005).

Bir diğer önemli manyetik nanomateryal ise nano ölçekli magnetittir. 1:2 oranında  $\text{Fe}^{+2}$  ve  $\text{Fe}^{+3}$  içeren çözeltiliye alkalik karbonat ekleyerek magnetit nanopartikül hazırlamak için kimyasal ko-presipitasyon yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Tartaj et. al., 2003; 2005). Oleik asit gibi bir sürfektan presipitasyon süresince kullanıldığında partikül boyutunun küçültüldüğü görülmüştür (Maity et. al., 2007). Hava oksidasyonunun neden olduğu  $\text{Fe}^{+2}$  ve  $\text{Fe}^{+3}$  oranlarındaki değişimi önlemek için 2 yöntem önerilmiştir. Bunlardan ilki azot ile inert bir ortamda reaksiyonu gerçekleştirmek diğeri ise  $\text{Fe}^{+3}:\text{Fe}^{+2}$  oranını 2:1'den daha az bir orana ayarlamaktır, böylelikle  $\text{Fe}^{+2}$ 'nin  $\text{Fe}^{+3}$ 'e oksidasyonundan sonra oran 2:1'e yaklaşacaktır (Khalafalla et. al., 1980; Fu et. al., 2001; Dobson et. al., 1999; Molday et. al., 1982). Bununla birlikte nano- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nano- $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 'e okside edilebilecektir. Sonuç olarak elde edilen  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  veya  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  hidrosollerinin boyutu literatürde bildirildiğinden çok daha küçük olmuştur ve sol'leri

stabilize etmek için herhangi bir sürfektana ihtiyaç duyulmamıştır (Liu et. al., 2008; Pathak et al., 2003; Chang et. al., 2005; Ngomsik et. al., 2005). Nanopartiküller oleik asitle kaplandığında spesifik doygunluk magnetizasyon değeri ( $\sigma_s$ ) değeri azalmıştır. Taramalı elektron mikroskop görüntüleri hazırlanan  $Fe_3O_4$  nanopartikül sol'ünün ortalama  $8.5 \pm 1.3$  nm'ye sahip olduğu görülmüştür (Kang et. al., 1996). Ağır metallerin uzaklaştırılması için nano  $Fe_3O_4$ , kompozit sorbentler için manyetik merkez olarak yaygın bir şekilde kullanılmıştır (Mandavian et. al., 2010; Wang et. al., 2010; Shin et. al., 2007; Liu et. al., 2008; Huang et. al., 2009; Chang et. al., 2005; Warner et. al., 2010).

## 2.9. Biyosorpsiyon İzotermi

Biyosorpsiyon olayının kinetiği iki basamaktan oluşmaktadır. Birinci basamak, organizma yüzeyinde gerçekleşen fiziksel adsorpsiyon veya iyon değişimi içerir. Bu basamaklar çok hızlıdır ve mikroorganizma metal ya da boyar madde ile etkileştikten kısa bir süre sonra denge oluşur. Hızlı giderim genellikle yüzey adsorpsiyonu sonucu gerçekleşir. Bu basamağa pasif giderim denir. Metal ya da boyar madde alınımında ikinci basamağa ise aktif giderim denir. Bu basamak; metal iyonlarının ya da boyar madde moleküllerinin hücre zarından içeri taşınımını içeren, metabolik aktiviteye bağlı, daha yavaş, hücre içi giderim basamağıdır (Chong et. al., 2000).

Adsorpsiyon izotermi; adsorbentin verilen atıksuyun artımında ekonomik olup olmayacağı, adsorbentin adsorbe edebileceği maksimum kirletici miktarı ve adsorbentin ömrünü tahmin etmede de kullanılır (Aksoy, 2008).

Ağır metal iyonlarının ya da boyar madde moleküllerinin mikroorganizma yüzeyine tutunması adsorpsiyon izotermi ile gösterilebilen tersinir bir taşınım olayıdır. Adsorpsiyon izotermi biyosorpsiyon olayını ifade eden hız denklemleridir. Biyosorpsiyon sırasında hız denklemi, biyokütle yüzeyine adsorplanan metal iyonu miktarı ( $q_d$ ) ve çözültide adsorplanmadan kalan metal iyonu ya da boyar madde miktarı ( $C_d$ ) arasında kurulur.

Biyosorpsiyon dengesi, su ve atıksu arıtma uygulamaları verilerinin analiz edilmesinde yaygın olarak kullanılabilen Langmuir veya Freundlich adsorpsiyon izotermi ile gösterilebilir (Aslan et. al., 2007).

Langmuir denklemi, tek tabakalı kimyasal adsorpsiyon için türetilmiştir. Homojen yüzeylerdeki adsorpsiyona uygulanmaktadır. Langmuir izoterminde adsorpsiyon kapasitesine ulaşılmış ve yüzey tabaka ile kaplanmış olur (Langmuir, 1918). Langmuir denkleminin doğrusal formu Eşitlik 2.1 ile verilmiştir:

$$C_e/q_e = 1/(K_L \cdot q_{mak}) + C_e/q_{mak} \quad (1)$$

Burada  $C_d$  adsorplanan denge derişimi (mg/L),  $q_d$  birim adsorban kütlesi başına adsorplanan madde miktarı (mg/g),  $Q_0$  (mg/g) ve  $b$  (ya da  $K_L$ ) (l/mg) ise sırası ile en yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon enerjisi ile ilişkili Langmuir sabitleridir.  $C_d$  değerlerine karşı  $C_d/q_d$  değerlerinin grafiğe geçirilmesi ile elde edilen doğrunun eğim ve kesme noktasından Langmuir sabitleri bulunabilir.

Adsorpsiyon izotermi verilerinin analiz edildiği diğer bir eşitlik olan Freundlich izotermi heterojen yüzeyler için en önemli izotermidir (Freundlich, 1909). Freundlich'e göre bir adsorbanın yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyon alanları heterojendir. Freundlich denkleminin doğrusallaştırılmış şekli Eşitlik 2.2'de verilmiştir:

$$\ln qd = \ln k_f + (1/n) \ln C_d$$

Burada  $C_d$  ve  $q_d$  sırasıyla dengedeki çözeltinin derişimi (mg/L) ve birim adsorban tarafından adsorplanan miktar (mg/g),  $k_f$  (mg/g) ve  $1/n$  ise sırası ile adsorpsiyon kapasitesi ve şiddeti ile ilgili Freundlich sabitleridir. Burada  $\ln C_d$  değerlerine karşı  $qd$  değerleri grafiğe geçirilerek elde edilen doğruların eğim ve kesme noktalarından Freundlich sabitleri hesaplanabilir.  $K_f$ 'nin değerlerinin yüksek olması adsorban tarafından adsorplanan maddenin kolayca tutulduğu anlamına gelmektedir.  $1/n$ 'nin değeri; 0 ve 1 arasında ise bu durum adsorpsiyonun elverişli olduğunu göstermektedir (Donmez et al., 1999; Donmez and Aksu, 2002).

## 2.10. Biyosorpsiyon Kinetiği

Biyosorpsiyon kinetiği çalışılmasının temel amacı; bir adsorpsiyon süreci için gerekli olan zamanı tahmin etmektir. Biyosorpsiyon kinetik verilerinin analizinde en yaygın kullanılan kinetik modelleri, birinci mertebeden geri dönüşümlü kinetik modeli, yalancı ikinci mertebeden kinetik yaklaşım modeli, Lagergren ampirik kinetik modeli ve Elovich kinetik modelleridir (Aksoy, 2008).

Birinci mertebeden geri dönüşümlü kinetik modelinde sıvı fazdan katı faza adsorbatın sorpsiyonunun iki faz arasında kurulan geri dönüşümlü bir denge reaksiyonu olduğu göze alınır.

En çok kullanılan adsorpsiyon kinetiklerinden biri olan Lagergren ampirik kinetik modeli aşağıdaki gibi ifade edilmektedir. Bu ifade birinci dereceden hız ifadesidir.

$$dq_t/dt = K_{ad} (q_e - q_t)$$

Bu eşitlikte,  $K_{ad}$  (Lagergren kinetik model hız sabiti-dak<sup>-1</sup>),  $q_e$  (Adsorpsiyon kapasitesi- mg/g),  $q_t$  (t anında adsorplanan madde konsantrasyonudur-mg/g). Bu eşitlikte  $\log (q_e - q_t)$ -t (zaman) grafiğe geçirilirse lineer doğrunun eğimi  $K_{ad}$  katsayısının değerini verir (Lagergren, 1998).

Adsorpsiyon kinetik verilerinin analizinde kullanılan diğer bir kinetik modeli de yalancı ikinci mertebeden kinetik modeli olup aşağıdaki eşitlik ile ifade edilir:

$$dq_t/dt = k (q_e - q_t)^2$$

Bu eşitlik lineerleştirilirse;

$$t/q_t = 1/kq_e^2 + (1/q_e)t$$

Bu eşitlikte  $k$  (yalancı ikinci mertebeden hız sabitidir-g/mg.dk),  $q_e$  (dengede adsorplanan madde miktarı-mg/g),  $q_t$  (t anında adsorplanan madde konsantrasyonudur-mg/g) (Ho and Mckay, 1998).

Adsorpsiyon kinetik verilerinin analizinde kullanılan bir diğer kinetik modeli de Elovich kinetik modeli olup aşağıdaki eşitlik ile ifade edilir:

$$dq_t/dt = \alpha \exp(-\beta q_t)$$

Bu eşitlikte  $\alpha$  (başlangıç adsorpsiyon hız sabiti-mg/g.dk),  $\beta$  (dearpsiyon sabiti-g/mg),  $q_t$  (t anında adsorplanan madde konsantrasyonudur-mg/g) (Low, 1960).

## 2.11. Biyosorpsiyon Termodinamiği

Doğal olarak bir sistem en düşük enerjiye ve en yüksek entropiye ulaşma eğilimindedir. Bunun için negatif  $\Delta H^0$  (ısı açığa çıkan) ve pozitif  $\Delta S^0$  (artan entropi) değerine sahip bir reaksiyon, ürünlerin oluşumu yönünde ilerler. Sabit basınç altında gerçekleştirilen bir reaksiyonun entalpi değişimi ( $\Delta H^0$ ), adsorpladığı ısıya eşittir. Böyle olunca reaksiyon oluşurken reaksiyona girenler ısı absorplıyorsa,  $\Delta H^0$  pozitifdir, endotermiktir, negatif ise ekzotermiktir. Sürecin standart molar ve Gibbs serbest enerjisi (bir reaksiyonun itici gücü-  $\Delta G^0$ ) aşağıdaki eşitlik ile belirlenir (Kobya, 2006).

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

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T(\Delta^{\circ}C)$$

Burada;  $\Delta G$ , reaksiyonun serbest enerji değişikliği (J);  $\Delta G^0$ , standart serbest enerji (J);  $R$ , standart gaz sabitidir (8,314 J/K.mol = 1.99 cal/Kmol);  $T$ , sıcaklık (K);  $\Delta H$ , entalpi değişimini belirtmektedir.

Negatif  $\Delta G^0$  değerlerinde sürecin mümkün olduğunu ve adsorpsiyonun doğal olarak kendiliğinden gerçekleştiğini ifade etmektedir, tepkime ekzotermiktir. Sabit basınç altında bir reaksiyonun denge sabiti ile sıcaklık arasındaki ilişki aşağıdaki eşitlikteki (van't Hoff eşitliği) gibi tanımlanmıştır (Stumm and Morgan, 1996).

$$\ln(b) = (\Delta S/R) - (\Delta H^0/RT)$$

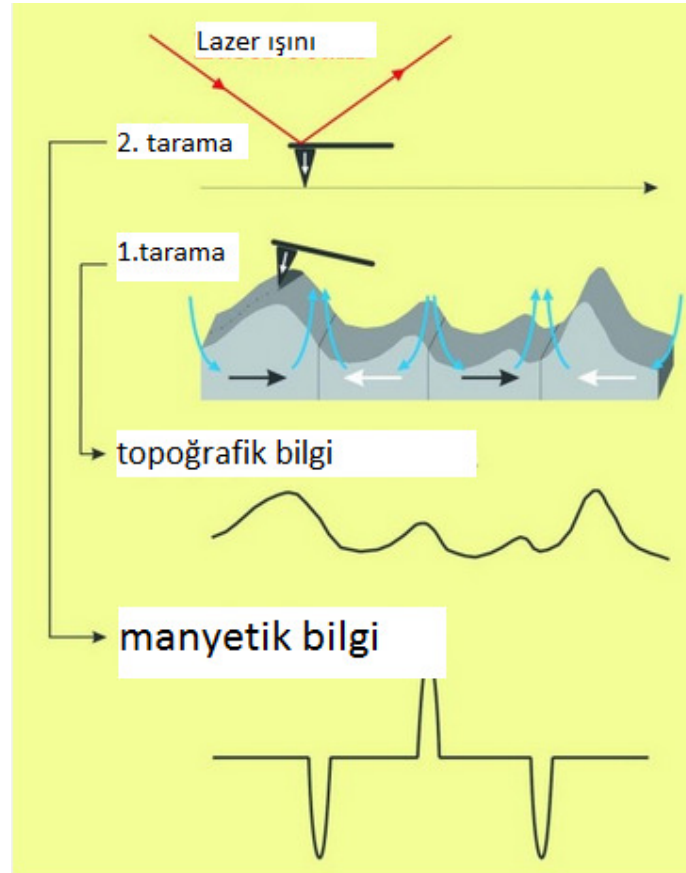
$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

Bu bağıntılara göre farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen adsorpsiyon denge izoterm verilerinden elde edilecek denge sabiti değerlerine karşı  $\ln b - (1/T)$  verileri grafiğe geçirilerek elde edilen doğrunun eğiminden  $\Delta H^0_{ads}$  belirlenebilir.

## 2.12. Manyetik Kuvvet Mikroskobu

Manyetik kuvvet mikroskobu (MKM), Şekil 2.4'de görüldüğü gibi mavi oklarla gösterilmiş olan manyetik öğelerin (bitlerin) kenarlarından ya da manyetik duvarlarında oluşturulan manyetik alanları rasgele bulmaya çalışmaktadır. Bu amaçla küçük bir manyetik iğne, bir desteğin sonuna bağlanır ve iğne eksen boyunca gezdirilerek mıknatıslanır. Sırası ile bu uç, manyetik öğenin (bit) yüzeyinden dışarı ve içeri

manyetik rasgele alanlar noktasını iteler. Desteğin dönmesi sebebi ile bir dedektörün kenarında yansıtılan bir lazer ışını tarafından bu dipol-dipol etkileşmesi dedekte edilir. MKM'nin ilk topografi taraması "atomik kuvvet" bilgisi kaynaklıdır (www.kuark.org sitesinden alıntıdır).



**Şekil 2.4.** Manyetik kuvvet mikroskopunun görüntüleme mekanizması (www.kuark.org sitesinden alıntıdır.)

Çalışmamızda nano- $Fe_3O_4$  tanecikleri, gluteraldehitin çapraz bağlama özelliği uygulanarak *Trametes versicolor* hücreleri üzerine immobilizasyonu sağlanmış ve elde edilen manyetik özellikli modifiye biyosorbent ile tekstil boyar maddesi içeren sulu çözeltilerde renk giderimi araştırılmış, çalışılan her boyar madde için optimum biyosorpsiyon şartları belirlenmiş, biyosorpsiyon sürecinin matematiksel olarak ifade

edilmesinde kullanılan izotermeler (Langmuir ve Freundlich) hesaplanmış ve grafikleri çizilmiştir; biyosorpsiyon kinetiği ve termodinamiği değerlendirilmiştir. Ayrıca biyosorpsiyon sonrası çalışılan boyar maddelerin toksisiteleri incelenmiş, işlem sonrası kimyasal bağlardaki değişimi görmek amacı ile de FT-IR analizi yapılmıştır. Bunun yanı sıra manyetik olarak modifiye edilmiş biyosorbentin görüntüsü taramalı elektron mikroskobu ve manyetik kuvvet mikroskobu ile incelenmiştir.



## BÖLÜM 3

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Mikroorganizmaların Kültürasyonu ve Biyosorbentin Hazırlanması

##### 3.1.1. Çalışmada kullanılan mikroorganizmalar

Çalışmada, *Basidiomycetes* sınıfına ait beyaz çürükçül fungus olan *T.) versicolor* (ATCC 200801) kullanılmıştır. Mikroorganizmanın stok kültürünün sürekliliğini sağlamak için Malt-özütü-agar (Merck) katı besiyeri ortamı kullanılmış ve kültürler kullanılmak üzere + 4 °C’de muhafaza edilmiştir.

##### 3.1.2. Biyokütlenin üretimi

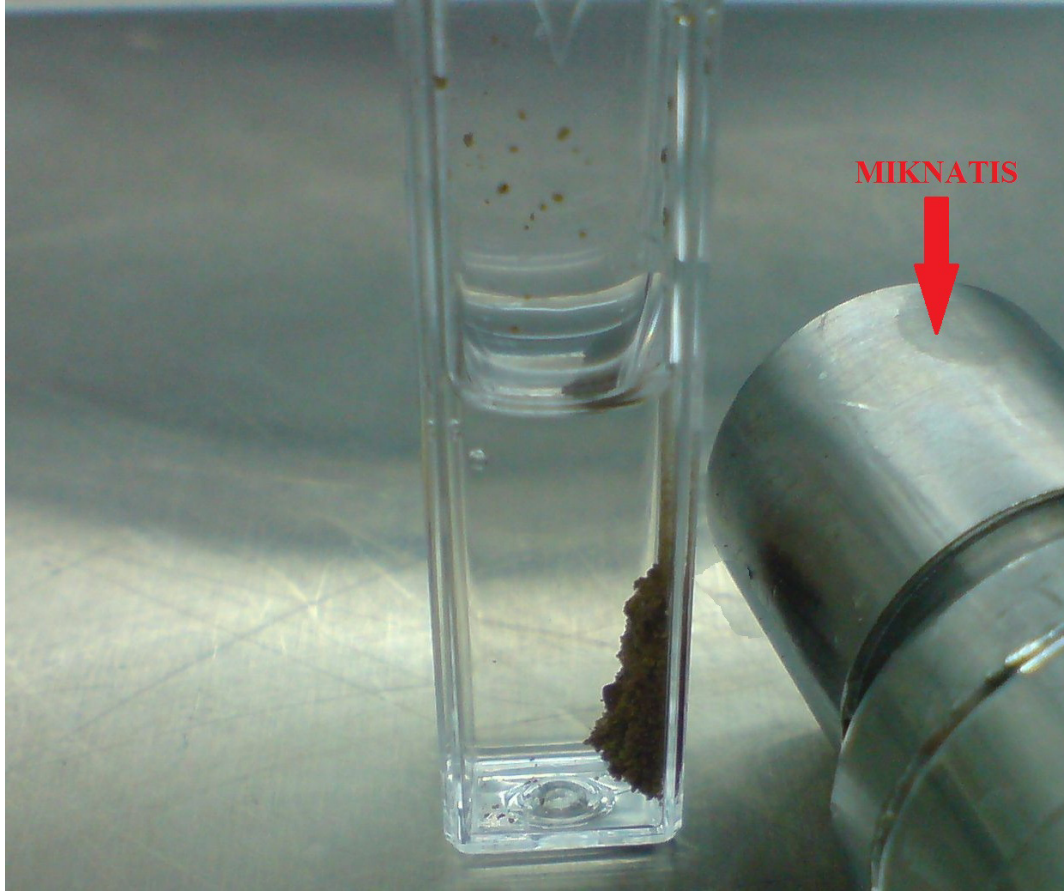
Çalışmada kullanılan fungusun aktivasyonu için Malt-özütü-agar kullanılmıştır. Deneylerde kullanılacak fungal biyokütlenin üretimi için Aktaş vd. 2001 tarafından karbon ve vitamin kaynakları modifiye edilmiş Vogel Minimal Sıvı Besiyeri ortamı kullanılmıştır (Aktaş et. al., 2001).

Modifiye Vogel Minimal Sıvı besiyeri aşağıdaki şekilde hazırlanmıştır. Ana stok çözeltilisine (g/100 mL olarak; Na-sitrat: 15, Sitrik asit monohidrat: 2,5, ZnSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O: 2,5, Fe(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O: 0,5, CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O: 0,125, MnSO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O: 0,025, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>: 0,025, H<sub>3</sub>P[(Mo<sub>3</sub>O<sub>10</sub>)]H<sub>2</sub>O: 0,025) %1 (v/v) oranında eklenerek elde edilen karışıma daha sonra % 3 oranında glukoz (Merck) eklenip, 1 N HCl ile pH değeri 4,7’ye ayarlanmıştır. Bu şekilde hazırlanıp 250 mL’lik Erlenmeyer şişelerine 100 mL hacminde dağıtılan ve daha sonra 1,5 atm basınç altında 110 °C’de 25 dakika süreyle otoklavda sterilize edilen glukoz-mineral tuz çözeltilerine milipor filtrasyonu ile sterilize edilmiş, tiamin-HCl çözeltilisinden %0,1 (v/v) oranında eklenmiştir. Önceden yatık malt özütü agarlı besiyerlerinde üretilen fungusların stok kültürlerinden, hazırlanan besiyeri ortamlarına ekim yapılmıştır. Yatık malt özütü agar stok kültürleri 5 mL steril distile su içerisinde süspanse edildikten sonra hazırlanan miselyum süspansiyonu steril koşullarda 100 mL besiyeri içeren 250 mL’lik Erlenmeyer şişelerine

ekilmiştir. Kùltürler 30 °C çalkalama sıcaklığında 150 devir/dk çalkalama hızında, 10 gün süreyle inkübe edilmiştir. İnkübasyondan sonra oluşan pelletler kurutma kağıdı ile süzölmüş ve 45 °C' de 48 saat bekletilerek kurutulmuştur. Daha sonra öğütölerek 300 µm'lık eleklerden geçirilerek buzdolabında saklanmıştır (Güngörmedi et al., 2009).

### **3.1.3. Manyetik özellikli modifiye biyosorbentin hazırlanması**

Çalkalamalı inkübatörde 10 gün süre ile inkübasyona bırakılan biyokütle toplandıktan sonra distile su ile birlikte tekrar tekrar santrifüjlenip istenmeyen partiküllerden arındırılmıştır. Arınmış biyokütle 80 °C'de 24 saat kurultulduktan sonra 150 µm elek yardımıyla elenmiştir. Elde edilen biyokütle nano- $Fe_3O_4$  ile 1:1 oranında karıştırılıp % 7'lik 100 mL gluteraldehid çözeltisi içerisinde süspanse edilmiştir. Bu süspanسیون çalkalamalı inkübatörde 250 devir/dk, 25 °C'de 12 saat boyunca inkübe edilmiştir. İnkübasyon sonrası elde edilen manyetik özellikli biyokütle birkaç kez distile su ile yıkanıp 80 °C'de 24 saat kurumaya bırakılmıştır. Kurutulan biyosorbent biyosorpsiyon çalışmasında kullanılmak üzere + 4 °C'de depolanmıştır.



**Şekil 3.1.** Manyetik özellik kazanmış kuru *T. versicolor* biyokütlesine ait fotoğraf

### 3.2. Stok Boyar Madde Çözeltilerinin Hazırlanması

Çalışmada tekstil endüstrisinde kullanıldığı bilinen ve Sarar Tekstil Fabrikası'ndan (Eskişehir) temin edilen Reaktif Siyah 8 (RS8), Reaktif Kırmızı 3:1 (RK3:1), Reaktif Mavi 49 (RM49), Reaktif Mavi 72 (RM72), Reaktif Mavi 13 (RM13), Reaktif Turuncu (RT12), Reaktif Turuncu 13 (RT13), Reaktif Sarı 85 (RS85) ve Reaktif Violet 1 (RV1) olmak üzere dokuz boyar madde kullanılmıştır. Boyar maddelerin her birinden 1'er g tartularak 1000 mL saf suda çözülmüş ve stok çözeltileri hazırlanmıştır. Stok çözeltilerin derişimi 1 g/L olarak kabul edilmiştir. Farklı konsantrasyondaki boyar maddeleri stok çözeltilinin seyreltilmesi ile hazırlanıp kullanılmıştır. Her bir boyar madde

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

**Çizelge 3.1.** Her bir boyar madde için elde edilen en yüksek absorbans değerleri

<b>Boyar madde</b>	<b>Dalga boyu (nm)</b>
RS8	547
RK3:1	534,5
RM49	587
RM72	628
<i>RM13</i>	568,5
RT12	418
RT13	487,5
<i>RS85</i>	422
<i>RV1</i>	558,5

### 3.3. Tarama Çalışması

Eskişehir Sarar Tekstil Fabrikası'ndan temin edilen RS8, RK3:1, RM49, RM72, RM13, RT12, RT13, RS85 ve RV1 boyar maddeleri için 3.1'de anlatıldığı biçimde hazırlanan modifiye biyokütlenin biyosorpsiyon yeteneğini belirlemek üzere bir tarama çalışması yapılmıştır. Tarama çalışması için her bir boyar madde için ayrı ayrı ve en az 3 tekrarlı olacak şekilde 25 mL çalışma hacminde, 50 mg/L başlangıç boyar madde konsantrasyonuna sahip boyar maddelerin pH değerleri 0,1 N HCl kullanılarak 2 olacak

şekilde ayarlanmıştır. 0,01 g kuru manyetik biyokütle ilave edilerek, 30 dakika süre ile 25 °C sıcaklıkta 150 devir/dakika çalkalama hızında çalkalamalı etüvde karıştırılmıştır. Eş zamanlı olarak kuru manyetik biyokütle ilave edilmemiş boyar madde çözeltileri de kontrol grubu olarak aynı koşullarda karıştırılmıştır. Süre sonunda absorbans değerleri spektrofotometrede her bir boyar madde için belirlenen dalga boylarında okunarak renk giderim düzeyleri belirlenmiştir.

**Çizelge 3.2.** Boyar maddelerin biyosorpsiyon verimleri

Boyar madde	Biyosorpsiyon verimi (%)
RS8	22,32
RK3:1	41,65
RM49	55,56
RM72	17,98
RM13	59,34
RT12	49,42
RT13	41,73
RS85	63,30
RM1	63,97

### 3.4. Boyar Maddelerin Renk Giderimi İçin Uygun Koşulların Belirlenmesi

Tarama çalışması sonucunda manyetik nanopartikül ( $Fe_3O_4$ ) yüklü *T. versicolor* biyokütlesi ile denenen diğer boyar maddelere kıyasla daha fazla renk giderimi görülen RS85, RM13 ve RV1 boyar maddeleri seçilmiştir. Bu nedenle çalışmaya bu üç boyar madde ile devam edilmiştir.

### 3.4.1. Başlangıç pH değerinin renk giderimine etkisi

Tarama çalışmasında seçilen üç boyar madde için, manyetik nanopartikül ( $Fe_3O_4$ ) yüklü *T. versicolor* biyokütlesi ile yapılan boyar madde renk giderimi çalışmasında uygun pH değerlerinin belirlenmesi için pH 1-7 değerleri aralığında çalışılmıştır. Ortam pH'sını ayarlamak için 1N HCl ve 1N NaOH kullanılmıştır.

Başlangıç pH değerinin etkisini belirleyebilmek için hazırlanan farklı pH değerlerindeki 25 mL çalışma hacminde hazırlanan boyar maddelere 0,01 g manyetik özellik kazandırılmış modifiye kuru biyokütle çalkalamalı etüvde 150 devir/dakidada, 50 ppm boyar madde konsantrasyonunda, 30 °C'de 30 dakika süre ile çalkalanmıştır. Çalkalama süresi sonunda kuru biyokütlelerin ayrılması için mıknatıs yardımıyla manyetik ayırma tabii tutulmuştur. Ayırma işleminden sonra RM13, RS85 ve RV1 boyar maddeleri sırasıyla 568,5 nm, 422 nm ve 558,5 nm dalga boylarındaki absorbans değerleri okunmuştur. Çalışma sonunda ortam pH değeri okunarak ölçülmüştür.

### 3.4.2. Başlangıç boyar madde konsantrasyonunun renk giderimine etkisi

Başlangıç boyar madde konsantrasyonunun renk giderimine etkisini belirlemek amacı ile 3.4.1 de bahsedilen pH optimizasyonu çalışması sonucuna göre çalışmada kullanılan bütün boyar maddeler için belirlenen pH 2 değerinde çalışılmıştır. Başlangıç boyar madde miktarının renk giderimine etkisini belirleyebilmek için 10-150 mg/L başlangıç boyar madde konsantrasyonu aralıklarında hazırlanan 25 mL hacimde 50 mL'lik beherlere konulan boyar madde çözeltilerine 0,01 g manyetik özellik kazandırılmış kuru biyokütle ilave edilmiştir. Beherler 30 °C'de, 30 dk süreyle 150 devir/dakika çalkalama hızında çalkalamalı etüvde çalkalanmıştır. Çalkalanma süresi sonunda kuru biyokütlelerin ayrılması için mıknatıs yardımıyla manyetik ayırma tabii tutulmuştur. Ayırma işleminden sonra RM13, RS85 ve RV1 boyar maddeleri sırasıyla 568,5 nm, 422 nm ve 558,5 nm dalgaboylarındaki absorbans değerleri okunmuştur.

Başlangıç boyar madde konsantrasyonunun renk giderimine etkisi aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır;

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

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

### 3.4.3. Sürenin renk giderimine etkisi

İnkübasyon süresinin etkisinin belirlenmesi amacıyla 5., 15., 30., 60., 120. dakikalar ve 12. ile 24. saatler denenmiştir. Bu çalışma pH ve boyar madde konsantrasyonu daha önce belirlenen değerlerde sabit tutularak ve 0,01 g biyokütle ilavesi yapılarak sürdürülmüştür. İnkübasyon sürelerinin bitiminde biyokütle içeren boyar madde çözeltileri mıknatis yardımıyla ayrılmış, süpernatantların daha önce her bir boyar madde için ayrı ayrı belirlenmiş dalga boylarında absorbans değerleri okunmuştur. Aynı koşullarda biyokütle ilavesi yapılmayan boyar madde çözeltileri de kontrol grubu olarak çalışılmıştır.

### 3.4.4. Çalkalama hızının renk giderimine etkisi

Manyetik nanopartikül ( $Fe_3O_4$ ) yüklü *T. versicolor* biyokütlesi ile yapılan boyar madde renk giderimi için en uygun koşulların belirlenmesi amacıyla daha önce belirlenen pH, başlangıç boyar madde konsantrasyonları ve süre sabit tutularak çalkalama hızının renk giderimine etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla, her 3 boyar madde için pH 2 değerine ayarlanmış, RV1 ve RM13 için 50 mg/L, ve RY85 için belirlenen 75 mg/L başlangıç boyar madde konsantrasyonları sabit tutularak 25 mL hacimde 120 dakika süre ile 30 °C'de statik, 50, 100, 150, 200 devir/dk çalkalama hızlarında çalkalamalı etüvde inkübasyona bırakılmıştır. Aynı koşullarda biyokütle ilavesi yapılmayan boyar madde çözeltileri de kontrol grubu olarak çalışılmıştır. İnkübasyon süresi sonunda biyokütle ilavesi yapılmış çözeltiler mıknatis yardımıyla ayrılmış ve süpernatantların absorbans değerleri okunmuştur.

### 3.4.5. Biyokütle miktarının renk giderimine etkisi

Manyetik nanopartikül ( $Fe_3O_4$ ) yüklü *T. versicolor* biyokütlesi ile yapılan boyar madde renk giderimi çalışmasında ilave edilen biyokütle miktarının renk giderimine etkisinin incelenmesi için daha önce belirlenen koşullarda, 0,005-0,01-0,02- 0,04-0,06-

0,08-0,1 g (0,2-4 g/L) biyokütle ilaveleri yapılmıştır. Daha önce belirlenen parametreler sabit tutularak 25 mL hacimde 120 dakika süre ile 30 °C'de çalkalamalı etüvde çalkalanmıştır. Aynı koşullarda biyokütle ilavesi yapılmayan boyar madde çözeltileri de kontrol grubu olarak çalışılmıştır. İnkübasyon süresi sonunda biyokütle ilavesi yapılmış çözeltiler mıknatis yardımıyla ayrılmış ve süpernatantların absorpsiyon değerleri okunmuştur.

#### 3.4.6. Sıcaklığın renk giderimine etkisi

Manyetik nanopartikül ( $Fe_3O_4$ ) yüklü *T. versicolor* biyokütlesi ile yapılan boyar madde renk giderimi çalışmalarında ortam sıcaklığının etkisini belirleyebilmek için 20, 25, 30, 35 ve 40 °C'de çalışılmıştır. Daha önce belirlenen parametreler sabit tutularak ortam sıcaklık değerleri değiştirilmiş ve 25 mL hacimde 120 dakika süre ile çalkalamalı etüvde çalkalanmıştır. Aynı koşullarda biyokütle ilavesi yapılmayan boyar madde çözeltileri de kontrol grubu olarak çalışılmıştır. İnkübasyon süresi sonunda biyokütle ilavesi yapılmış çözeltiler mıknatis yardımıyla ayrılıp ve süpernatantların absorpsiyon değerleri okunmuştur.

#### 3.5. İzoterm Deneylemleri

0,01 g manyetik nanopartikül ( $Fe_3O_4$ ) yüklü *T. versicolor* biyokütlesinin üzerine ayrı ayrı olmak kaydıyla RM13, RS85 ve RV1 boyar madde çözeltilerinden 10-25-50-75-100-150 ppm ilave edilerek deney örnekleri hazırlanmıştır. Hazırlanan numuneler çalkalayıcıya yerleştirilerek 30 °C, pH 2 ve 150 devir/dk karıştırma hızında 30 dk çalkalanmıştır. Bu süre sonunda absorpsiyon değerleri okunmuş, % boyar madde giderimi ve q değerleri hesaplanmıştır.

RM13, RS85 ve RV1 boyar maddeleri manyetik nanopartikül ( $Fe_3O_4$ ) yüklü *T. versicolor* biyokütlesi ile biyosorpsiyona tabi tutulmuş ve her birinin çalışma şartlarına ve elde edilen deneysel bulgulara bağlı olarak bulunan izoterm sonuçları karşılaştırılmıştır. Langmuir izotermi için maksimum biyosorpsiyon kapasitesi ( $q_{mak}$ ), b sabiti, Freundlich izotermi için  $K_f$  ve  $n$  katsayıları ve her iki izoterm için de  $R^2$  değerleri hesaplanmıştır.



### 3.6. Biyosorpsiyonun Kinetik Modelleri ile Değerlendirilmesi

RM13, RS85 ve RV1 boyar maddelerinin kesikli sistemde farklı sıcaklıklarda (20-30-40 °C) manyetik nanopartikül ( $Fe_3O_4$ ) yüklü *T. versicolor* biyokütlesi ile biyosorpsiyonu Lagergren'in yalancı birinci derecede kinetik modeli, yalancı ikinci derece kinetik modeli ve tanecik içi difüzyon modeli ile değerlendirilmiştir. Hazırlanan numuneler 150 devir/dakika karıştırma hızında üç farklı sıcaklıkta ve 5-15-30-60-120-720-1440 dakika çalkalanmıştır. Diğer parametreler daha önce belirlenen optimum koşullar olmuştur. Bu süreler sonunda santrifüj edilmiş ve spektrofotometrede absorbans değerleri okunmuştur.

### 3.7. Biyosorpsiyon Termodinamiği

RM13, RS85 ve RV1 boyar maddelerinin 10-25-50-75-100-150-200 mg/L şeklinde farklı konsantrasyonları hazırlanarak kesikli sistemde farklı sıcaklıklarda (20-30-40 °C) manyetik nanopartikül ( $Fe_3O_4$ ) yüklü *T. versicolor* biyokütlesi ile çalışılmıştır. Hazırlanan numuneler 150 devir/dakika karıştırma hızında, üç farklı sıcaklıkta ve daha önce belirlenen üç boyar madde için de optimum koşul olan 120 dakika çalkalanmıştır. Bu süreler sonunda santrifüj edilmiş ve spektrofotometrede absorbans değerleri okunmuştur.

### 3.8. Doğal ve Manyetik Olarak Modifiye Edilmiş Biyokütlelerin Biyosorpsiyon Verimlerinin Karşılaştırılması

Manyetik biyokütle ile yapılan biyosorpsiyon çalışmalarında tüm optimizasyondan sonra elde edilen optimum koşullarda, aynı biyokütlenin modifiye edilmemiş doğal hali kullanılmış ve manyetik hali ile elde edilen boyar madde biyosorpsiyon verimleri karşılaştırılmıştır.

### 3.9. Toksikite Çalışmaları

Çevresel açıdan boyar maddelerin toksisitelerini değerlendirmek amacı ile hem renk giderimi öncesi hem manyetik nanopartikül ( $Fe_3O_4$ ) yüklü *T. versicolor* biyokütlesi kullanılarak yapılan renk giderimi sonrası boyar maddeler ile çalışılmıştır. Toksikite ölçümleri *Vibrio fischeri*'nin gerçekleştirdiği ışımının ölçümüne dayanan Microtoks test cihazı ile yapılmıştır.

### 3.10. FT-IR Spektrumu ve SEM-EDX Analizleri

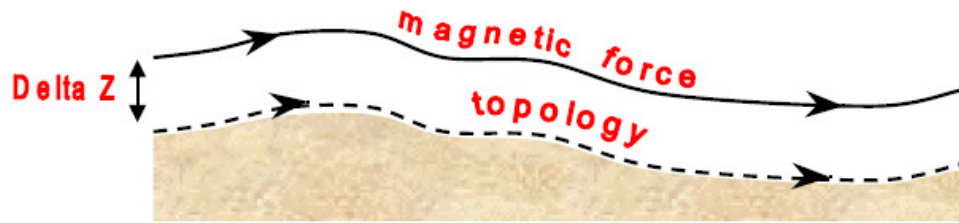
Bu çalışmada biyosorbent olarak kullanılan manyetik nanopartikül ( $Fe_3O_4$ ) yüklü *T. versicolor* biyokütlesi yüzeyinde bulunan RM13, RS85 ve RV1 boyar maddeleri ile etkileşime girebilecek olası grupların belirlenmesi için Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) analizleri yapılmıştır. FT-IR analizleri için kuru biyokütle ve ön işlem uygulanan kuru biyokütteleler ile hazırlanan potasyum bromür (KBr) diskleri kullanılmıştır. Ham biyosorbent ile boyar madde yüklü biyosorbent örnekleri KBr ile %1 oranında karıştırılarak (1 mg kuru adsorbent örneği ve 100 mg KBr) preslenmiş ve disk haline getirilmiştir. Diskin FT-IR spektrumu  $400-4000\text{ cm}^{-1}$  bölgesinde alınmıştır. FT-IR spektroskopisi Bruker Tensor 27 kullanılarak yapılmıştır.

Biyosorbentin yüzeysel davranışlarının incelenmesi amacı ile elementel analiz cihazı ile kombine edilmiş SEM cihazı (JEOL 560 LV SEM) kullanılarak doğal ve manyetik biyosorbent sistem yüzeylerinin fiziksel nitelikleri hakkında bilgiler edinilmiştir. Mikrobiyal adsorpsiyona ve manyetik modifikasyona bağlı olarak yüzeyde biriken maddeler elementel analiz ile tayin edilmiş ve x2000 büyütmede mikrograflar elde edilmiştir.

### 3.11. Manyetik Kuvvet Mikroskobu Görüntüleri

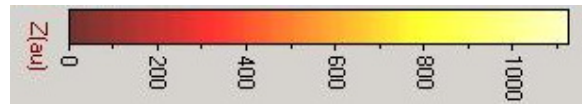
MKM özel bir manyetize olmuş özel bir kantilever (cantilever) gerektirir. Normal atomik kuvvet mikroskobunda olduğu gibi burada da manyetize olmuş kantilever (bir diğer ismi ise Tip'dir) rezonans frekansında numune ile etkileşim

sonucunda belirli frekansta salınımlar yapar. Manyetik kantileverler Şekil 3.2.'deki gibi numunenin yüzeyinden geçerken manyetik kuvvetlere tepki vererek salınımlar sonucunda yüzey topografyası hakkında bilgiler verir. Bu görüntüler birleştirilerek malzemenin taranan yüzey alanı için manyetik kuvvetlerin oluşturduğu yani numunedeki manyetik nokta ya da adacıkların dağılımı görsel olarak verir. Tanecik boyutları büyük olan manyetik nokta ya da adacıkların boyutları büyük olduğunda kullanılan amaca yönelik olarak tarama alanları özel olarak seçilebilir. MKM nin tek bir taramasının şematik gösterimi Şekil 3.2.'deki gibidir. Bu çalışmada kullanılan tarama alanı  $40\mu\text{m} \times 40\mu\text{m}$  alandır. Tarama oranı ise 2 Hz'dir. Taramalar oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Kullanılan cihaz ise Ambios Q-Scope 250/400 Nomad marka ve modeldir. Manyetize olmuş kantileverler ise Mikromash markadır.



Şekil 3.2. MKM tarama topografyası

MKM görüntülerindeki parlak noktalar kuvvetli manyetik özelliklere sahip olan bölgeleri siyahlar ise manyetik kuvvetin olmadığı bölgeleri göstermektedir. Ara şiddetteki manyetik kuvvete sahip olan bölgeler ise şekildeki renk çubuğundaki renk dağılımına göre belirlenir.



Şekil 3.3. Manyetik kuvvet şiddeti için renk derecesi

Çalışmada alınan numunelerin görüntülerini MKM’de alabilmek için numuneler üç farklı oranda manyetik olamayan parçacıklar ile karıştırılarak elde edilmiştir. Toz numunelerin homojen karışımlarından hazırlanan diskler cam bir yüzeye manyetik olamayan bir sıvı ile yapıştırılmıştır. Numunelerin tane boyutları büyük olduğundan tarama alanı oldukça büyük seçilmiş ve genel bir yüzey görüntüsü elde edilmeye çalışılmıştır.

Görüntü 3 farklı biyosorbent sisteminden alınmıştır. İlki “Materyal ve Yöntem” bölümünde 3.1.1’de anlatıldığı gibi hazırlanmış ve MKM görüntüsü alınmıştır. İkincisinde manyetik nanopartikül miktarı azaltılmıştır. Bunun için elde edilen biyokütle nano- $Fe_3O_4$  ile 1:0,5 oranında karıştırılıp % 7’lik 100 mL gluteraldehid çözeltisi içerisinde süspense edilmiştir. Üçüncüsünde ise manyetik nanopartikül miktarı artırılmıştır. Bunun için elde edilen biyokütle nano- $Fe_3O_4$  ile 1:2 oranında karıştırılıp % 7’lik 100 mL gluteraldehid çözeltisi içerisinde süspense edilmiştir. Her iki süspansiyon da çalkalamalı inkübatörde 250 devir/dk, 25 °C’de 12 saat boyunca inkübe edilmiştir. İnkübasyon sonrası elde edilen manyetik özellikli biyoküteller birkaç kez distile su ile yıkanıp 80 °C’de 24 saat kurumaya bırakılmıştır. Kurutulan biyosorbent manyetik kuvvet mikroskobunda görüntülemek üzere üzere + 4 °C’de depolanmıştır.

## BÖLÜM 4

## 4. BULGULAR

## 4.1. Renk Giderimi ve Tarama Çalışmaları

Renk giderimi çalışmalarında Sarar Tekstil Fabrikası'ndan (Eskişehir) alınan boyar maddeler kullanılmıştır. Bu tarama çalışması sonucunda çalışmaya RM13, RS85 ve RV1 boyar maddeleri ile devam edilmesine karar verilmiştir. Çizelge 4.1.'de boyar maddeler ve bu boyar maddelerle yapılan tarama çalışmasında okunan absorban değerleri verilmiştir.

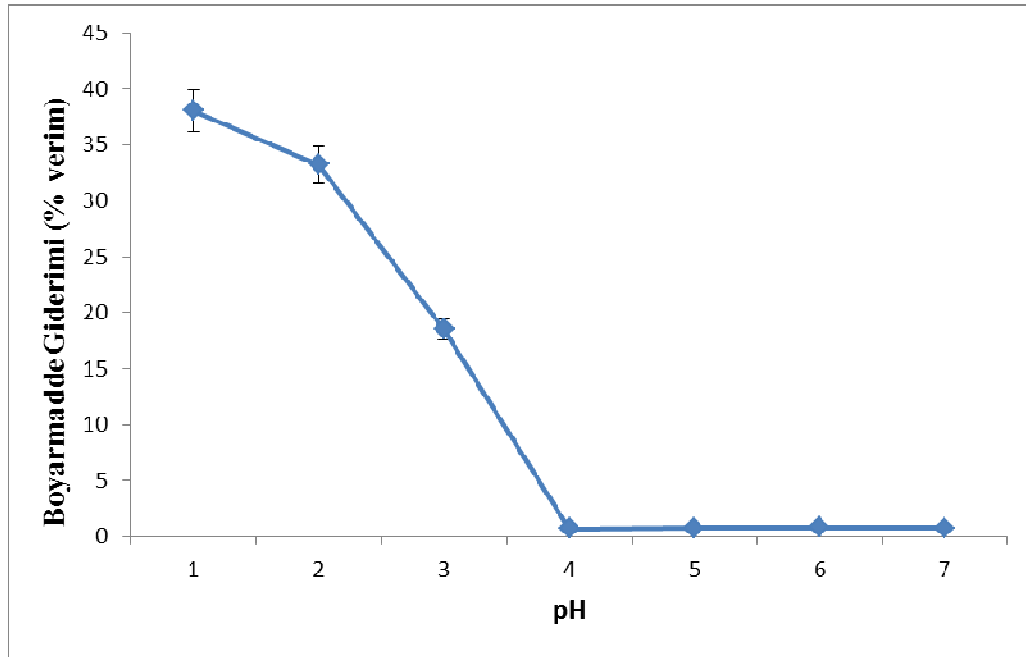
**Çizelge 4.1.** Boyar maddeler ve yapılan tarama çalışmasında belirlenen dalga boyları

Boyar maddeler	Dalga boyları (nm)	% Verim
RS8	547	22,32
RK3:1	534,5	41,65
RM49	587	55,56
RM72	628	17,98
<i>RM13</i>	568,5	59,34
RT12	418	49,42
RT13	487,5	41,73
<i>RS85</i>	422	63,30
<i>RM1</i>	558,5	63,97

## 4.2. RM13 Boyar Maddesinin Renk Giderimi İçin Uygun Koşulların Belirlenmesi

### 4.2.1. Başlangıç pH değerinin renk giderimine etkisi

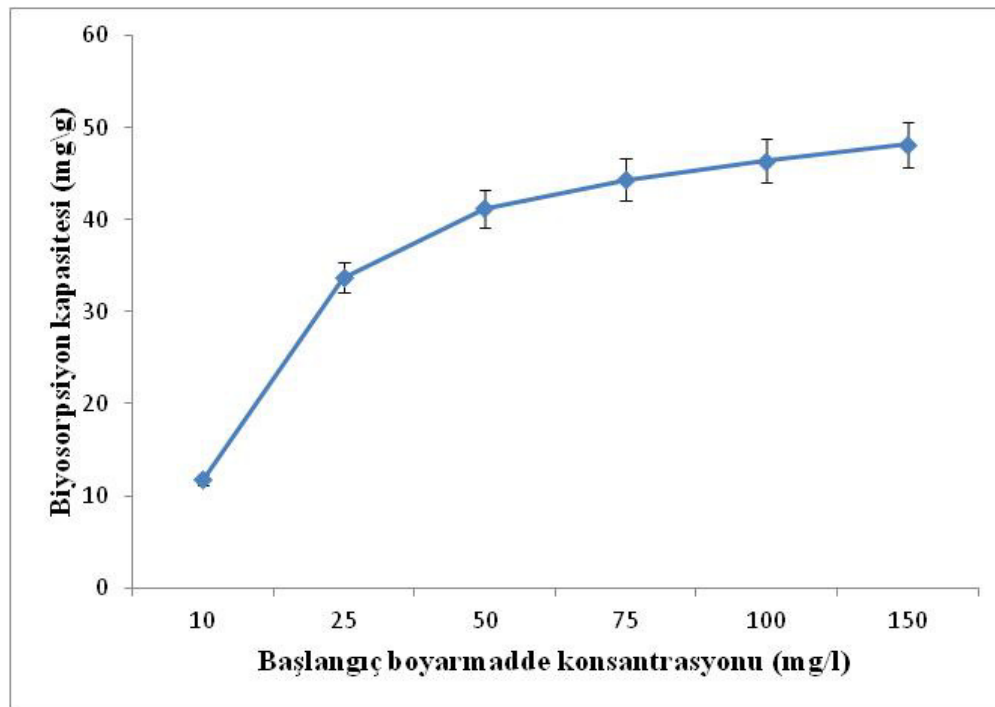
Manyetik nanopartikül ( $Fe_3O_4$ ) yüklü *T. versicolor* biyokütlesini ile yapılan boyar madde renk giderimi çalışmasında uygun pH değerlerinin belirlenmesi için pH 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 değerleri denenmiş ve pH 2 seçilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.1' de gösterilmiştir.



**Şekil 4.1.** RM13 boyar maddesi renk gideriminde ortam pH' sının etkisi. (alışma koşulları: Başlangıç Boyar madde Konsantrasyonu 50 mg/L, alkalama süresi 30 dk, çalkama hızı 150 devir/dk, Biyokütle miktarı 0,01 g, Ortam sıcaklığı 30 °C, alışma hacmi 25 mL)

#### 4.2.2. Başlangıç boyar madde konsantrasyonunun renk giderimine etkisi

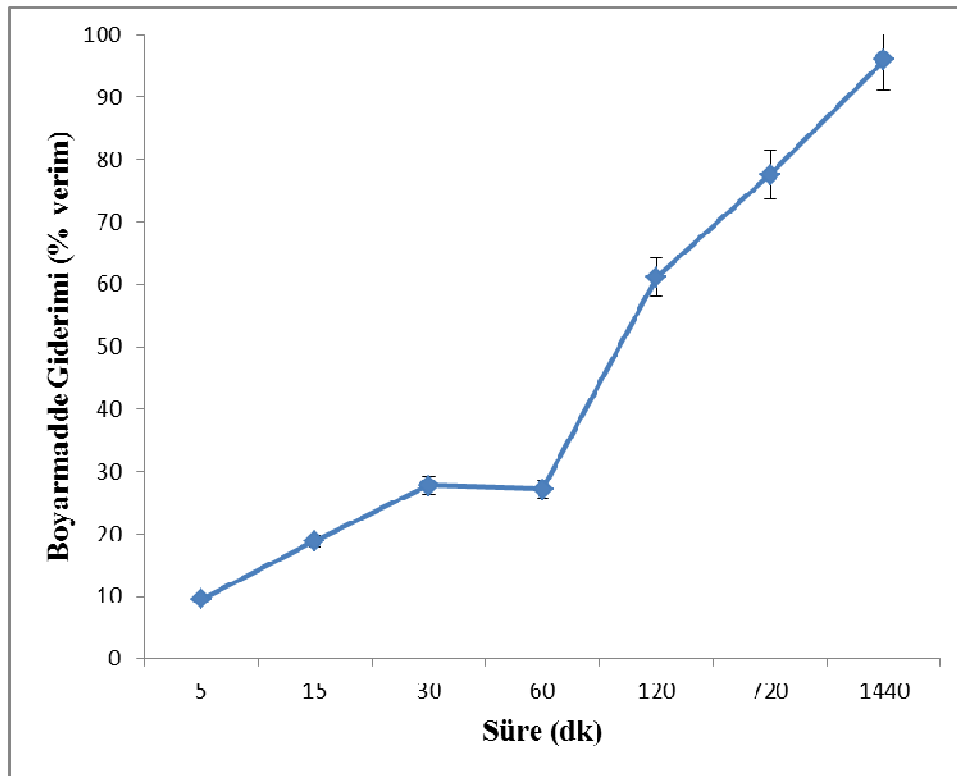
Manyetik nanopartikül ( $Fe_3O_4$ ) yüklü *T. versicolor* biyokütlesi ile yapılan boyar madde renk giderimi çalışmasında başlangıç boyar madde konsantrasyonu etkisinin belirlenmesi için yapılan çalışmada 10, 25, 50, 75, 100 ve 150 mg/L boyar madde konsantrasyon değerleri denenmiş ve en uygun değer olarak 50 mg/L belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.2.'de gösterilmiştir.



**Şekil 4.2.** RM13 boyar maddesi renk gideriminde boyar madde konsantrasyonunun etkisi. (Çalışma koşulları: Ortam pH'sı 2, Çalkalama süresi 30 dk, Çalkama hızı 150 devir/dk, Biyokütle miktarı 0,01 g, Ortam sıcaklığı 30 °C, çalışma hacmi 25 mL)

#### 4.2.3. Sürenin renk giderimine etkisi

Manyetik nanopartikül ( $Fe_3O_4$ ) yüklü *T. versicolor* biyokütlesi ile yapılan boyar madde renk giderimi çalışmasında çalkalama süresinin renk giderimine etkisinin belirlenmesi amacıyla 5.-15.-30.-60.-120.-720.-1440. dakikalar denenmiş ve en uygun süre 120 dk olarak seçilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.3.' de gösterilmiştir.

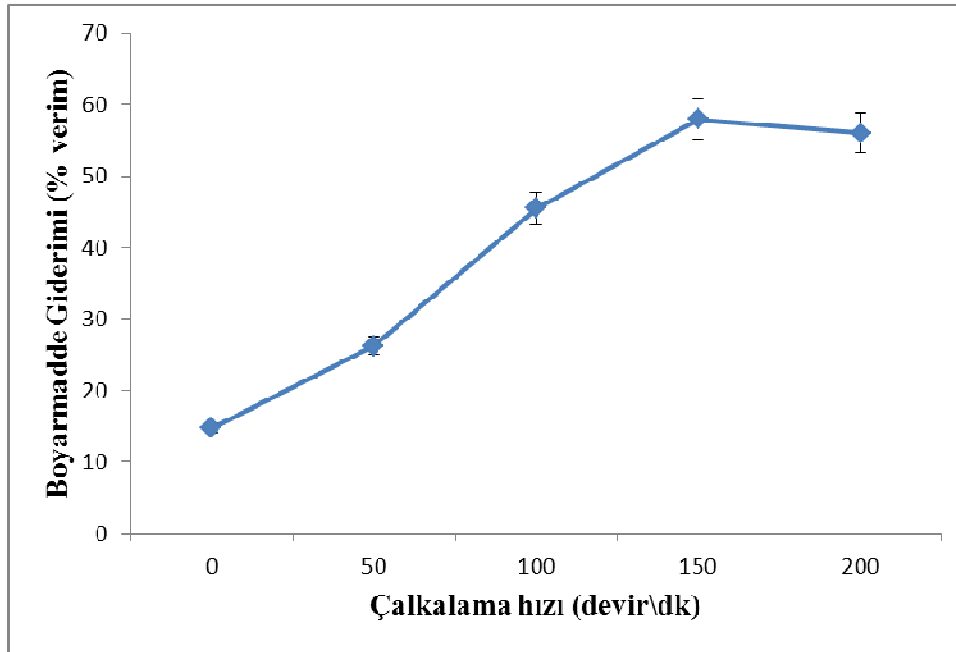


**Şekil 4.3.** RM13 boyar maddesi renk gideriminde sürenin etkisi. (Çalışma koşulları: Ortam pH'sı 2, Başlangıç boyar madde konsantrasyonu 50 mg/L, Çalkalama hızı 150 devir/dk, Biyokütle miktarı 0,01 g, Ortam sıcaklığı 30 °C, çalışma hacmi 25 mL)



#### 4.2.4. Çalkalama hızının renk giderimine etkisi

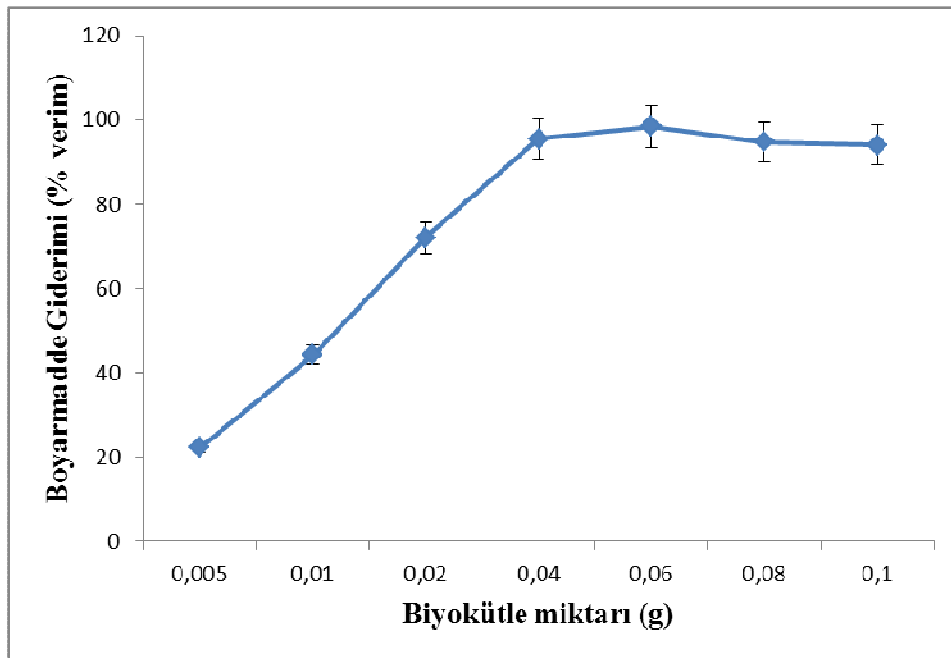
Manyetik nanopartikül ( $Fe_3O_4$ ) yüklü *T. versicolor* biyokütlesi ile yapılan boyar madde renk giderimi çalışmasında çalkalama hızının renk giderimine etkisinin incelenmesi için statik ve 200 devir/dk aralığında çalkalama hızları denenmiş ve çalkalama süresi sonunda çalkalama hızı olarak 150 devir/dk uygun görülmüştür. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.4'de gösterilmiştir.



**Şekil 4.4.** RM13 boyar maddesi renk gideriminde çalkalama hızının etkisi. (Çalışma koşulları: Ortam pH'sı 2, Başlangıç boyar madde konsantrasyonu 50 mg/L, Çalkalama süresi 120 dk, Biyokütle miktarı 0,01 g, Ortam sıcaklığı 30 °C, çalışma hacmi 25 mL)

#### 4.2.5. Biyokütle miktarının renk giderimine etkisi

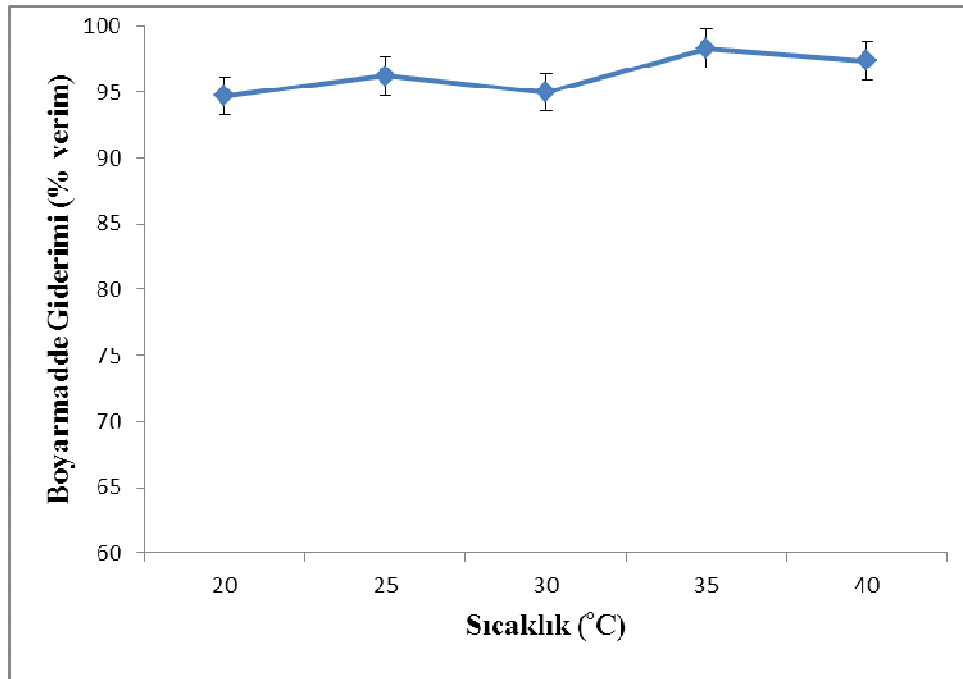
Manyetik nanopartikül ( $Fe_3O_4$ ) yüklü *T. versicolor* biyokütlesi ile yapılan boyar madde renk giderimi çalışmasında ilave edilen biyokütle miktarının renk giderimine etkisinin incelenmesi için 0,005, 0,01, 0,02, 0,04, 0,06, 0,08 ve 0,1 g biyokütle miktarları denenmiş ve en uygun değer 0,06 g bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.5’de gösterilmiştir.



**Şekil 4.5.** RM13 boyar maddesi renk gideriminde biyokütle miktarının etkisi. (Çalışma koşulları: Ortam pH'sı 2, Başlangıç boyar madde konsantrasyonu 50 mg/L, Çalkalama süresi 120 dk., Çalkalama hızı 150 devir/dk, Ortam sıcaklığı 30 °C, çalışma hacmi 25 mL)

#### 4.2.6. Sıcaklığın renk giderimine etkisi

Manyetik nanopartikül ( $Fe_3O_4$ ) yüklü *T. versicolor* biyokütlesi ile yapılan boyar madde renk giderimi çalışmasında sıcaklığın renk giderimine etkisinin incelenmesi için 20, 25, 30, 35 ve 40 °C sıcaklık değerleri incelenmiş ve en uygun sıcaklık 35 °C bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.6' da gösterilmiştir.

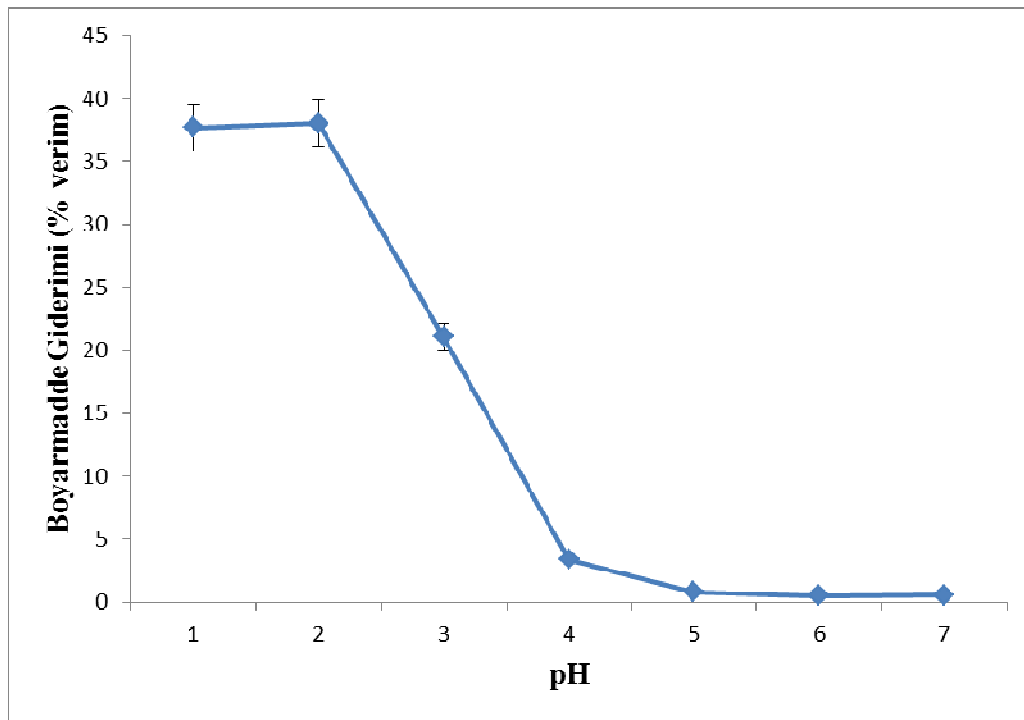


**Şekil 4.6.** RM13 boyar maddesi renk gideriminde sıcaklığın etkisi. (Çalışma koşulları: Ortam pH'sı 2, Başlangıç boyar madde konsantrasyonu 50 mg/L, Çalkalama süresi 120 dk., Çalkalama hızı 150 devir/dk, Biyokütle miktarı 0,06 g, çalışma hacmi 25 mL)

### 4.3. RS85 Boyar Maddesinin Renk Giderimi İçin Uygun Koşulların Belirlenmesi

#### 4.3.1. Başlangıç pH değerinin renk giderimine etkisi

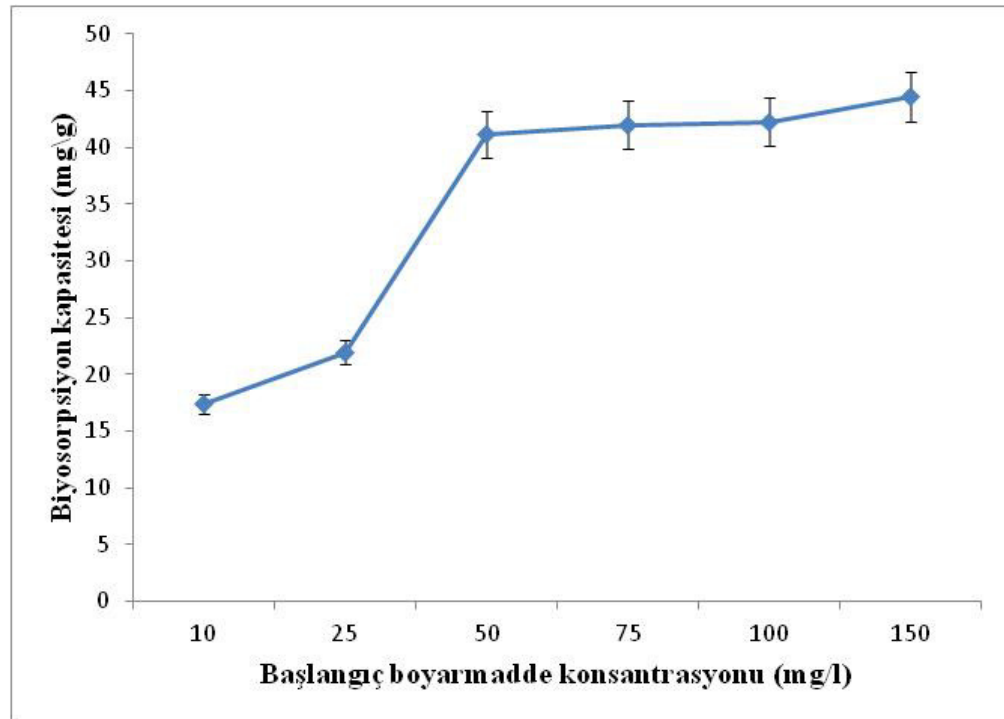
Manyetik nanopartikül ( $Fe_3O_4$ ) yüklü *T. versicolor* biyokütlesi ile yapılan boyar madde renk giderimi çalışmasında uygun pH değerlerinin belirlenmesi için pH 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 değerleri denenmiş ve pH 2 seçilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.7' de gösterilmiştir.



**Şekil 4.7.** RS85 boyar maddesi renk gideriminde ortam pH' sının etkisi. (Çalışma koşulları: Başlangıç boyar madde konsantrasyonu 50 mg/L, Çalkalama süresi 30 dk, Çalkama hızı 150 devir/dk, Biyokütle miktarı 0,01 g, Ortam sıcaklığı 30 °C, çalışma hacmi 25 mL)

#### 4.3.2. Başlangıç boyar madde konsantrasyonunun renk giderimine etkisi

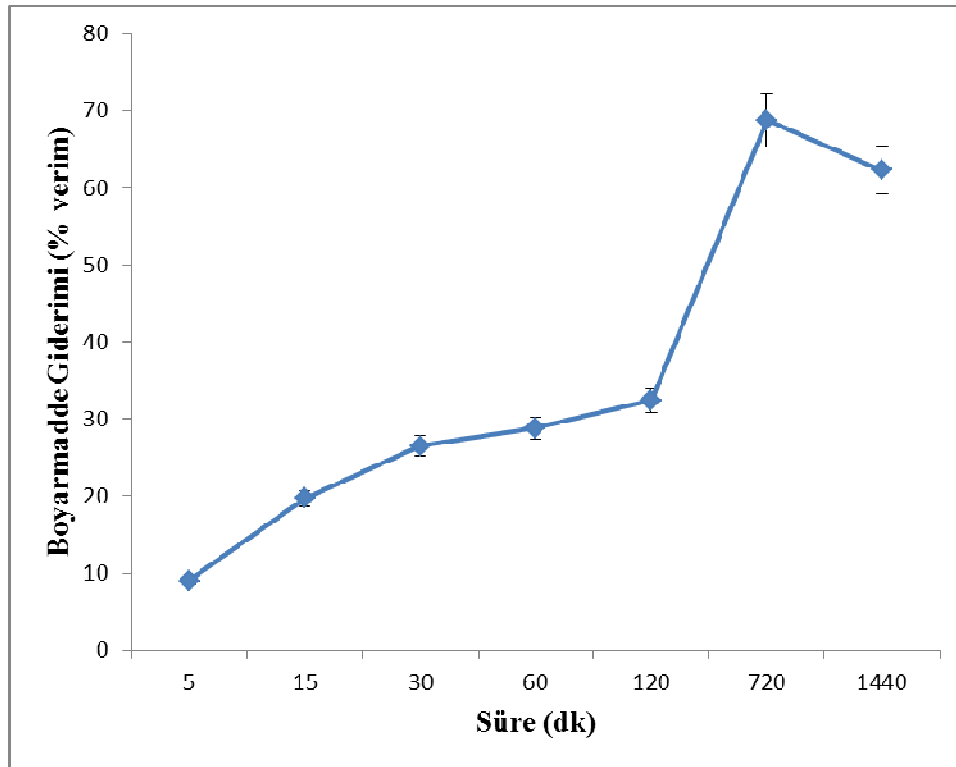
Manyetik nanopartikül ( $Fe_3O_4$ ) yüklü *Trametes versicolor* biyokütlesi ile yapılan boyar madde renk giderimi çalışmasında başlangıç boyar madde konsantrasyonu etkisinin belirlenmesi için yapılan çalışmada 10, 25, 50, 75, 100 ve 150 mg/L boyar madde konsantrasyon değerleri denenmiş ve en uygun değer olarak 75 mg/L belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.8.' de gösterilmiştir.



**Şekil 4.8.** RS85 boyar maddesi renk gideriminde boyar madde konsantrasyonunun etkisi. (Çalışma koşulları: Ortam pH'sı 2, Çalkalama süresi 30 dk, Çalkama hızı 150 devir/dk, Biyokütle miktarı 0,01 g, Ortam sıcaklığı 30 °C, çalışma hacmi 25 mL)

### 4.3.3. Sürenin renk giderimine etkisi

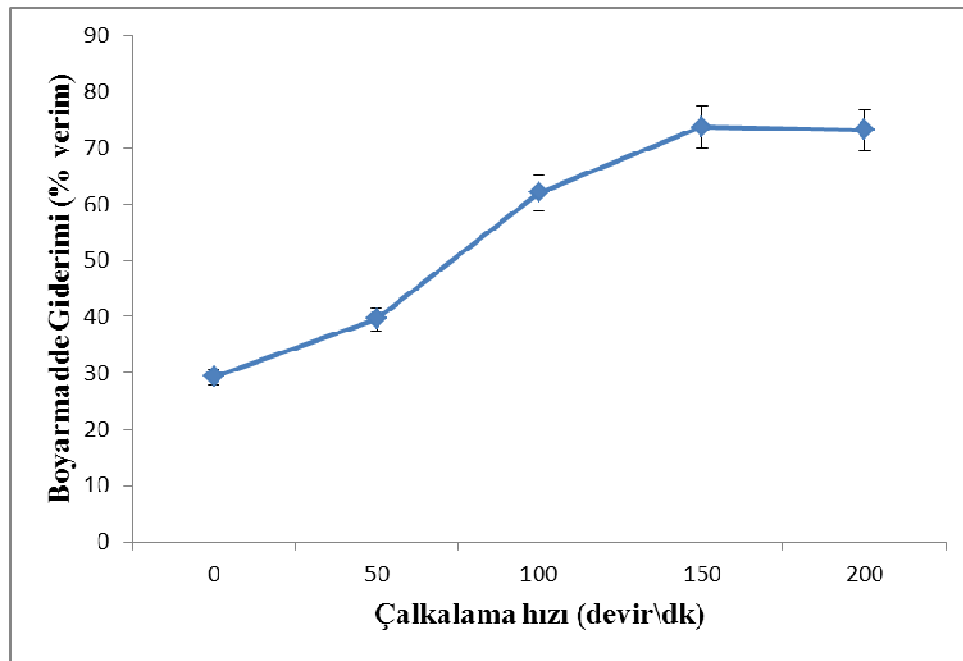
Manyetik nanopartikül ( $Fe_3O_4$ ) yüklü *T. versicolor* biyokütlesi ile yapılan boyar madde renk giderimi çalışmasında çalkalama süresinin renk giderimine etkisinin belirlenmesi amacıyla 5.-15.-30.-60.-120.-720.-1440. dakikalar denenmiş ve en uygun süre 120 dk olarak seçilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.9'da gösterilmiştir.



**Şekil 4.9.** RS85 boyar maddesi renk gideriminde sürenin etkisi. (Çalışma koşulları: Ortam pH'sı 2, Başlangıç boyar madde konsantrasyonu 75 mg/L, Çalkalama hızı 150 devir/dk, Biyokütle miktarı 0,01 g, Ortam sıcaklığı 30 °C, çalışma hacmi 25 mL)

#### 4.3.4. Çalkalama hızının renk giderimine etkisi

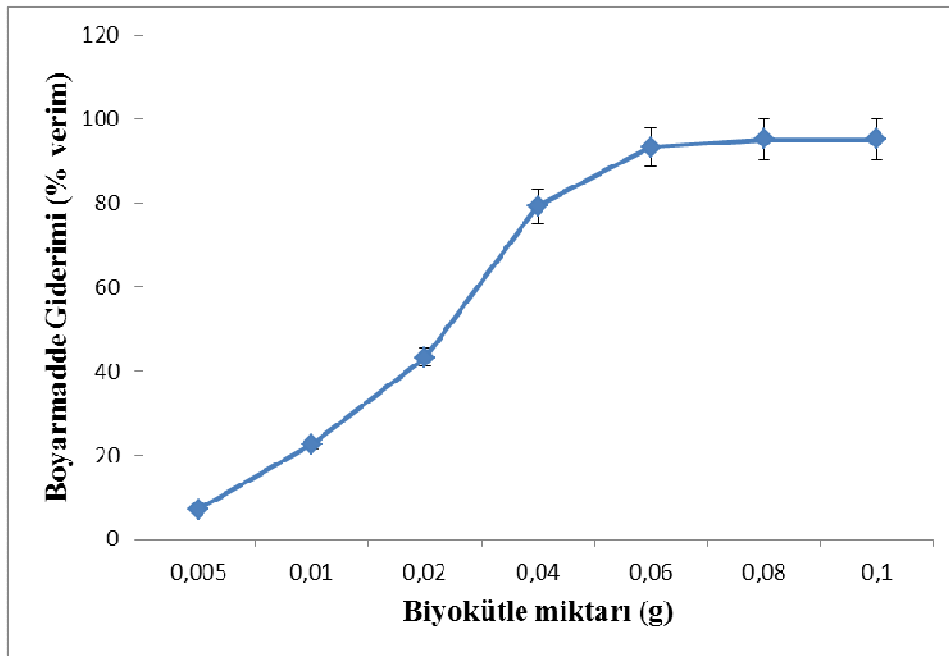
Manyetik nanopartikül ( $Fe_3O_4$ ) yüklü *T. versicolor* biyokütlesi ile yapılan boyar madde renk giderimi çalışmasında çalkalama hızının renk giderimine etkisinin incelenmesi için statik ve 200 devir/dk aralığında değişen çalkalama hızları denenmiş ve çalkalama süresi sonunda çalkalama hızı olarak 150 devir/dk uygun görülmüştür. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.10'da gösterilmiştir.



**Şekil 4.10.** RS85 boyar maddesi renk gideriminde çalkalama hızının etkisi. (Çalışma koşulları: Ortam pH'sı 2, Başlangıç boyar madde konsantrasyonu 75 mg/L, Çalkalama süresi 120 dk, Biyokütle miktarı 0,01 g, Ortam sıcaklığı 30 °C, çalışma hacmi 25 mL)

#### 4.3.5. Biyokütle miktarının renk giderimine etkisi

Manyetik nanopartikül ( $Fe_3O_4$ ) yüklü *T. versicolor* biyokütlesi ile yapılan boyar madde renk giderimi çalışmasında ilave edilen biyokütle miktarının renk giderimine etkisinin incelenmesi için 0,005-0,01-0,02-0,04-0,06-0,08 ve 0,1 g biyokütle miktarları denenmiş ve en uygun değer 0,08 g bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.11’de gösterilmiştir.

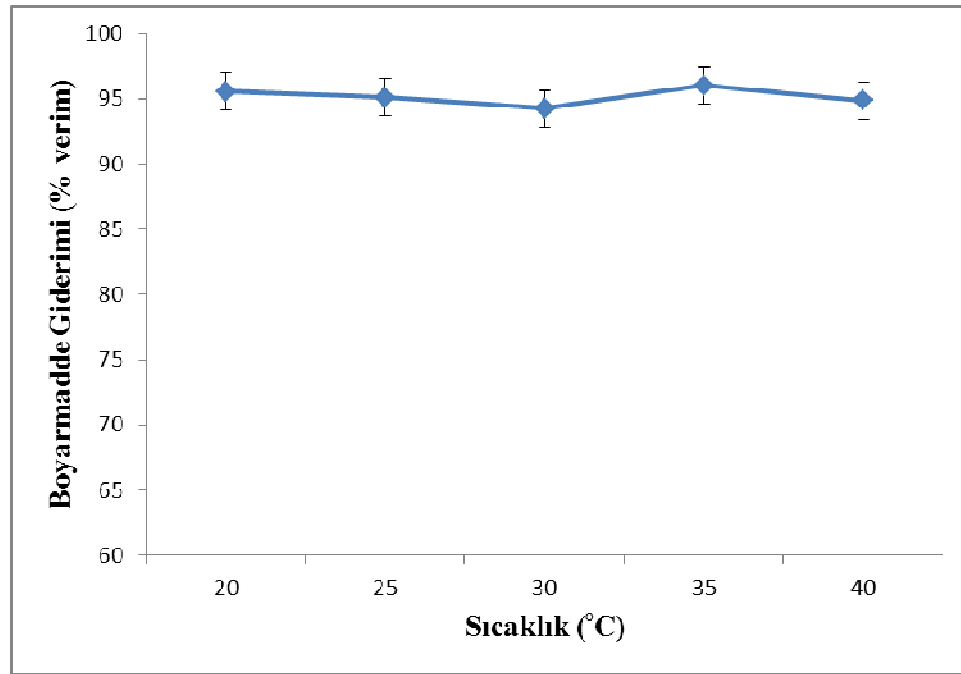


**Şekil 4.11.** RS85 boyar maddesi renk gideriminde biyokütle miktarının etkisi. (Çalışma koşulları: Ortam pH'sı 2, Başlangıç boyar madde konsantrasyonu 70 mg/L, Çalkalama süresi 120 dk., Çalkalama hızı 150 devir/dk, Ortam sıcaklığı 30 °C, çalışma hacmi 25 mL)



#### 4.3.6. Sıcaklığın renk giderimine etkisi

Manyetik nanopartikül ( $Fe_3O_4$ ) yüklü *T. versicolor* biyokütlesi ile yapılan boyar madde renk giderimi çalışmasında sıcaklığın renk giderimine etkisinin incelenmesi için 20, 25, 30, 35 ve 40 °C sıcaklık değerleri incelenmiş ve en uygun sıcaklık 35 °C bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.12’de gösterilmiştir.

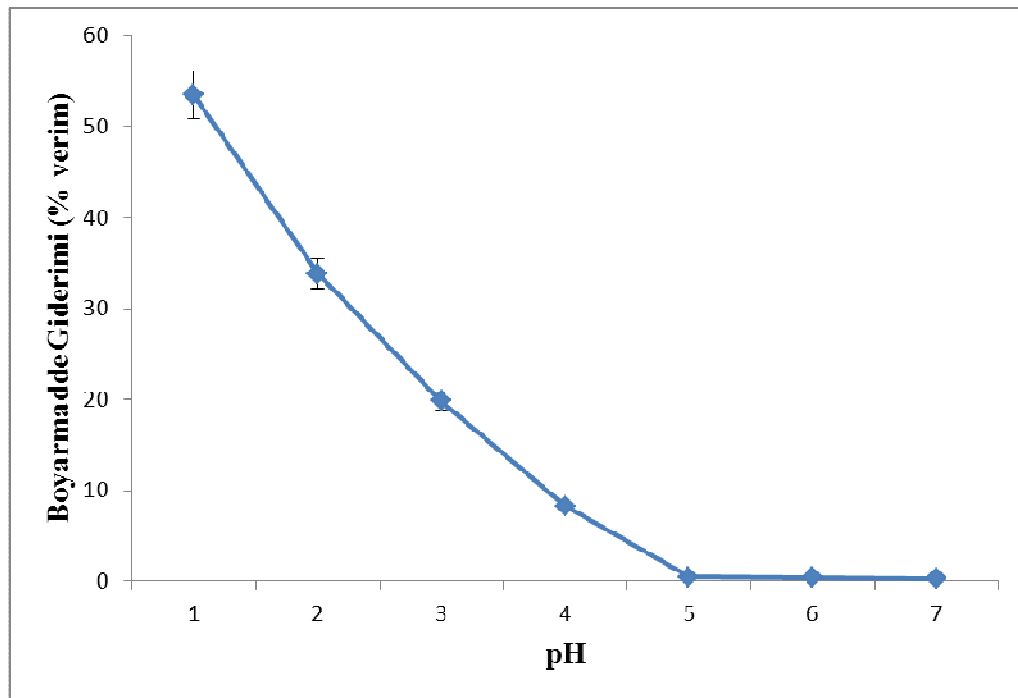


**Şekil 4.12.** RS85 boyar maddesi renk gideriminde sıcaklığın etkisi. (Çalışma koşulları: Ortam pH'sı 2, Başlangıç boyar madde konsantrasyonu 75 mg/L, Çalkalama süresi 120 dk., Çalkalama hızı 150 devir/dk, Biyokütle miktarı 0,08 g, çalışma hacmi 25 mL)

#### 4.4. RV1 Boyar Maddesinin Renk Giderimi İçin Uygun Koşulların Belirlenmesi

##### 4.4.1. Başlangıç pH değerinin renk giderimine etkisi

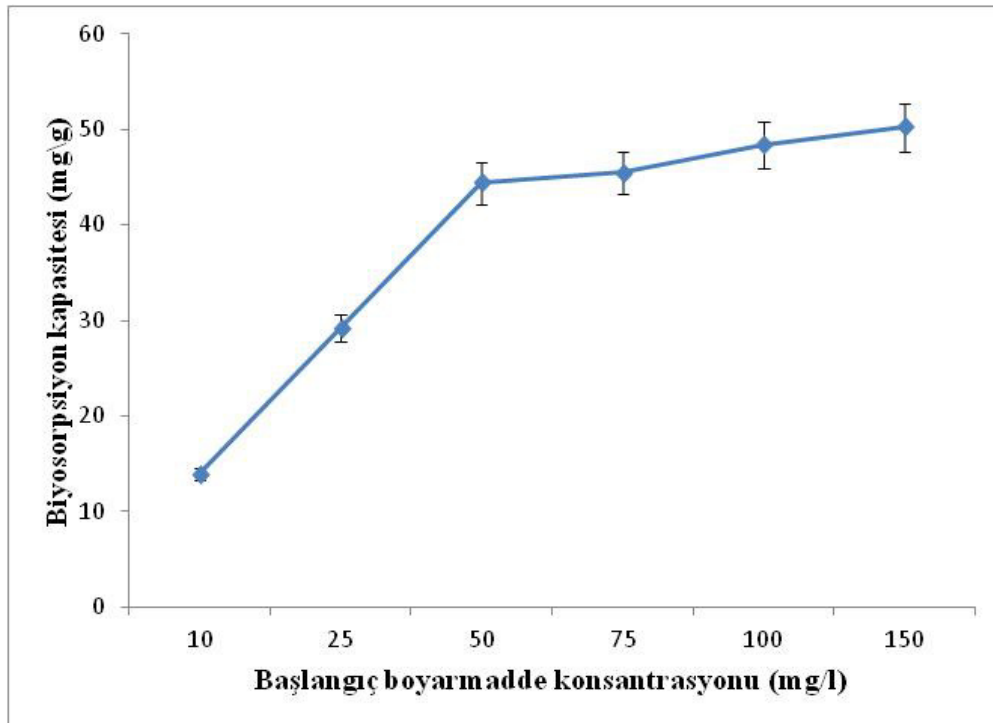
Manyetik nanopartikül ( $Fe_3O_4$ ) yüklü *T. versicolor* biyokütlesi ile yapılan boyar madde renk giderimi çalışmasında uygun pH değerlerinin belirlenmesi için pH 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 değerleri denenmiş ve pH 2 seçilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.13’de gösterilmiştir.



**Şekil 4.13.** RV1 boyar maddesi renk gideriminde ortam pH’ının etkisi. (Çalışma koşulları: Başlangıç boyar madde konsantrasyonu 50 mg/L, Çalkalama süresi 30 dk, Çalkama hızı 150 devir/dk, Biyokütle miktarı 0,01 g, Ortam sıcaklığı 30 °C, çalışma hacmi 25 mL)

#### 4.4.2. Başlangıç boyar madde konsantrasyonunun renk giderimine etkisi

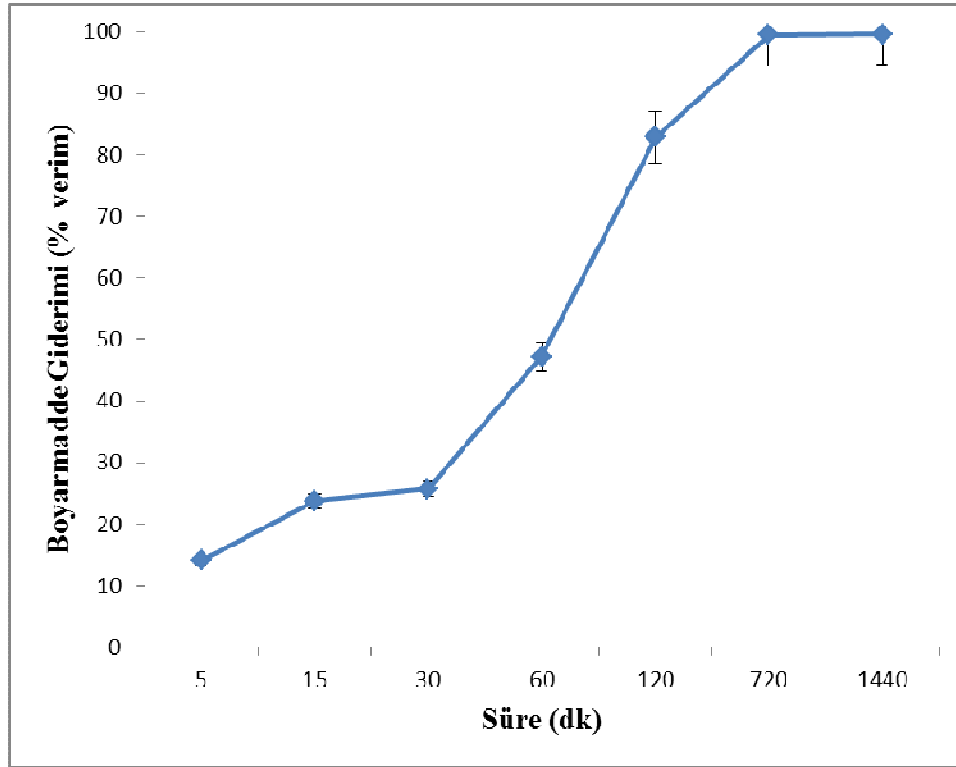
Manyetik nanopartikül ( $Fe_3O_4$ ) yüklü *T. versicolor* biyokütlesi ile yapılan boyar madde renk giderimi çalışmasında başlangıç boyar madde konsantrasyonu etkisinin belirlenmesi için yapılan çalışmada 10, 25, 50, 75, 100 ve 150 mg/L boyar madde konsantrasyon değerleri denenmiş ve en uygun değer olarak 50 mg/L belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.14’de gösterilmiştir.



**Şekil 4.14.** RV1 boyar maddesi renk gideriminde boyar madde konsantrasyonunun etkisi. (Çalışma koşulları: Ortam pH’sı 2, Çalkalama süresi 30 dk, Çalkama hızı 150 devir/dk, Biyokütle miktarı 0,01 g, Ortam sıcaklığı 30 °C, çalışma hacmi 25 mL)

#### 4.4.3. Sürenin renk giderimine etkisi

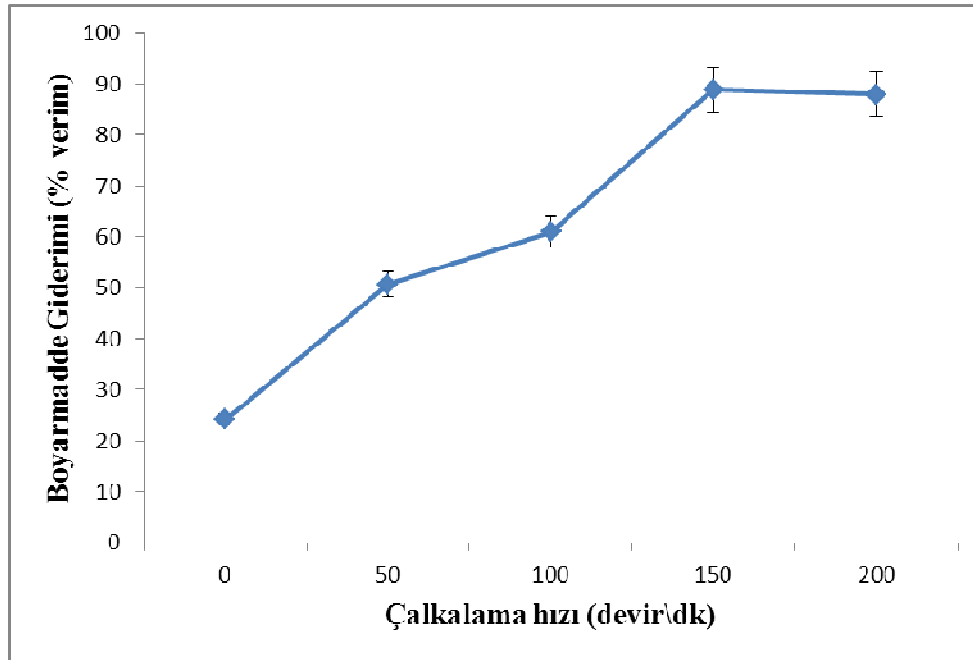
Manyetik nanopartikül ( $Fe_3O_4$ ) yüklü *T. versicolor* biyokütlesi ile yapılan boyar madde renk giderimi çalışmasında çalkalama süresinin renk giderimine etkisinin belirlenmesi amacıyla 5-15-30-60-120 dk ve 12 ve 24 saatler denenmiş ve en uygun süre 120 dk olarak seçilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.15.'de gösterilmiştir.



**Şekil 4.15.** RV1 boyar maddesi renk gideriminde sürenin etkisi. (Çalışma koşulları: Ortam pH'sı 2, Başlangıç boyar madde konsantrasyonu 50 mg/L, Çalkalama hızı 150 devir/dk, Biyokütle miktarı 0,01 g, Ortam sıcaklığı 30 °C, çalışma hacmi 25 mL)

#### 4.4.4. Çalkalama hızının renk giderimine etkisi

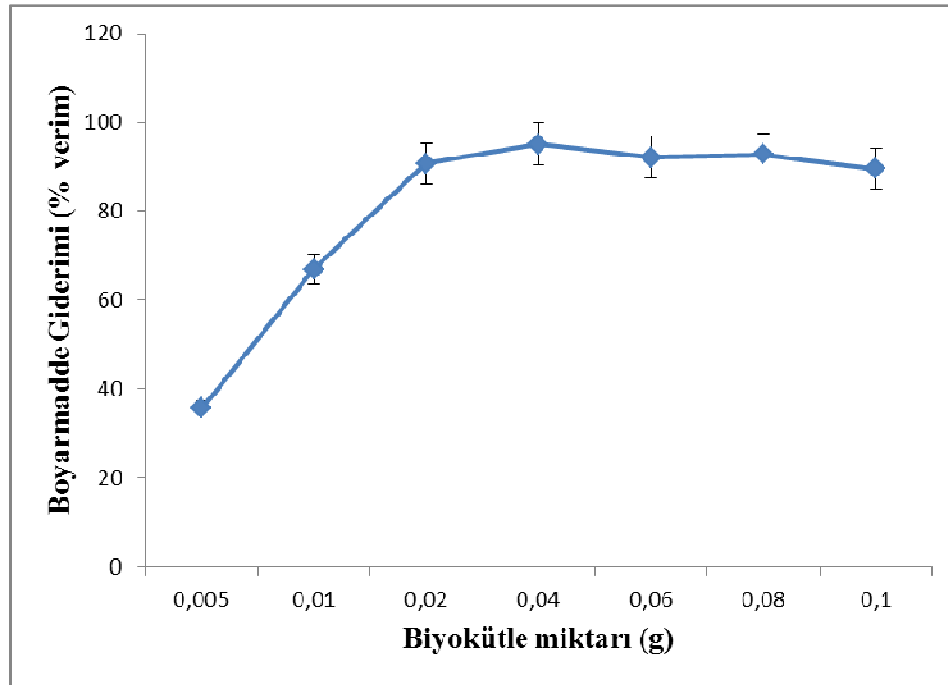
Manyetik nanopartikül ( $Fe_3O_4$ ) yüklü *T. versicolor* biyokütlesi ile yapılan boyar madde renk giderimi çalışmasında çalkalama hızının renk giderimine etkisinin incelenmesi için statik ve 200 devir/dk aralığında değişen çalkalama hızları denenmiş ve çalkalama süresi sonunda çalkalama hızı olarak 150 devir/dk uygun görülmüştür. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.16' da gösterilmiştir.



**Şekil 4.16.** RV1 boyar maddesi renk gideriminde çalkalama hızının etkisi. (Çalışma koşulları: Ortam pH'sı 2, Başlangıç boyar madde konsantrasyonu 50 mg/L, Çalkalama süresi 120 dk, Biyokütle miktarı 0,01 g, Ortam sıcaklığı 30 °C, çalışma hacmi 25 mL)

#### 4.4.5. Biyokütle miktarının renk giderimine etkisi

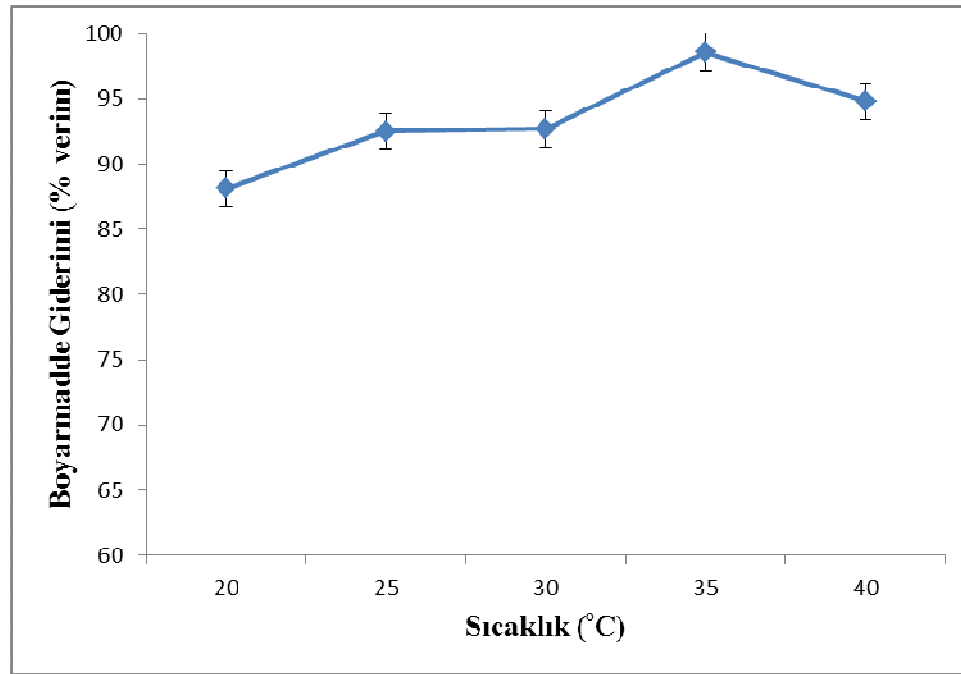
Manyetik nanopartikül ( $Fe_3O_4$ ) yüklü *T. versicolor* biyokütlesi ile yapılan boyar madde renk giderimi çalışmasında ilave edilen biyokütle miktarının renk giderimine etkisinin incelenmesi için 0,005-0,01-0,02-0,04-0,06-0,08 ve 0,1 g biyokütle miktarları denenmiş ve en uygun değer 0,04 g bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.17’de gösterilmiştir.



**Şekil 4.17.** RV1 boyar maddesi renk gideriminde biyokütle miktarının etkisi. (Çalışma koşulları: Ortam pH'sı 2, Başlangıç boyar madde konsantrasyonu 50 mg/L, Çalkalama süresi 120 dk., Çalkalama hızı 150 devir/dk, Ortam sıcaklığı 30 °C, çalışma hacmi 25 mL)

#### 4.4.6. Sıcaklığın renk giderimine etkisi

Manyetik nanopartikül ( $Fe_3O_4$ ) yüklü *T. versicolor* biyokütlesi ile yapılan boyar madde renk giderimi çalışmasında sıcaklığın renk giderimine etkisinin incelenmesi için 20, 25, 30, 35 ve 40 °C sıcaklık değerleri incelenmiş ve en uygun sıcaklık 35 °C bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.18’de gösterilmiştir.



**Şekil 4.18.** RV1 boyar maddesi renk gideriminde sıcaklığın etkisi. (Çalışma koşulları: Ortam pH'sı 2, Başlangıç boyar madde konsantrasyonu 50 mg/L, Çalkalama süresi 120 dk., Çalkalama hızı 150 devir/dk, Biyokütle miktarı 0,04 g, çalışma hacmi 25 mL)

Çalışma sonucunda manyetik nanopartikül ( $Fe_3O_4$ ) yüklü *T. versicolor* biyokütlesi ile RM13, RS85 ve RV1 boyar maddelerinin renk giderimi için en uygun koşullar belirlenmiştir. Belirlenen koşullar Çizelge 4.2'deki gibidir;

**Çizelge 4.2.** RM13, RS85 ve RV1 boyar maddelerinin renk giderimi için seçilen en uygun koşullar

	RM13	RS85	RV1
<b>pH</b>	2,0	2,0	2,0
<b>Başlangıç boyar madde konsantrasyonu (mg/L)</b>	50	75	50
<b>Çalkalama süresi (dk)</b>	120	120	120
<b>Çalkalama hızı (devir/dk)</b>	150	150	150
<b>Biyokütle miktarı (g)</b>	0,06	0,08	0,04
<b>Ortam sıcaklığı (°C)</b>	35	35	35
<b>Yüzde giderim (%)</b>	98,30	96,02	98,56



#### 4.5. Doğal ve Manyetik Olarak Modifiye Edilmiş Biyokütlelerin Biyosorpsiyon Verimlerinin Karşılaştırılması

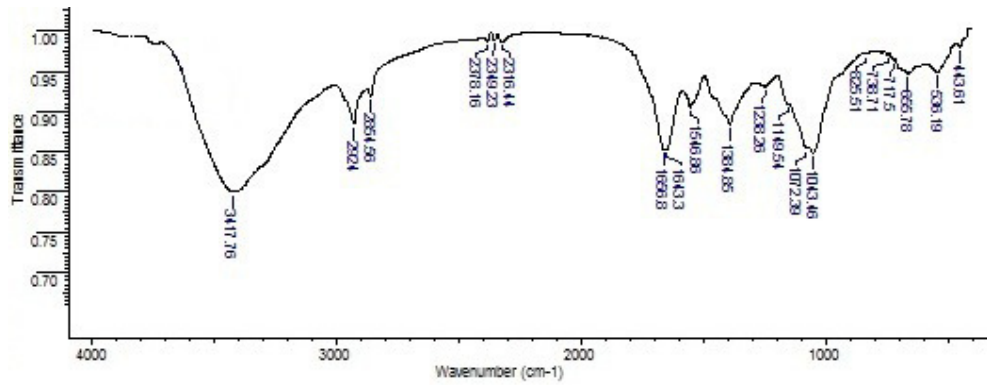
Manyetik biyokütle ile yapılan biyosorpsiyon çalışmalarında tüm optimizasyondan sonra elde edilen optimum koşullarda, aynı biyokütlenin modifiye edilmemiş hali kullanılmış ve manyetik hali ile elde edilen boyar madde biyosorpsiyon verimleri ile karşılaştırılmış, elde edilen değerler Çizelge 4.3'te verilmiştir.

**Çizelge 4.3.** Doğal ve manyetik biyosorbentlerin biyosorpsiyon verimlerinin karşılaştırılması

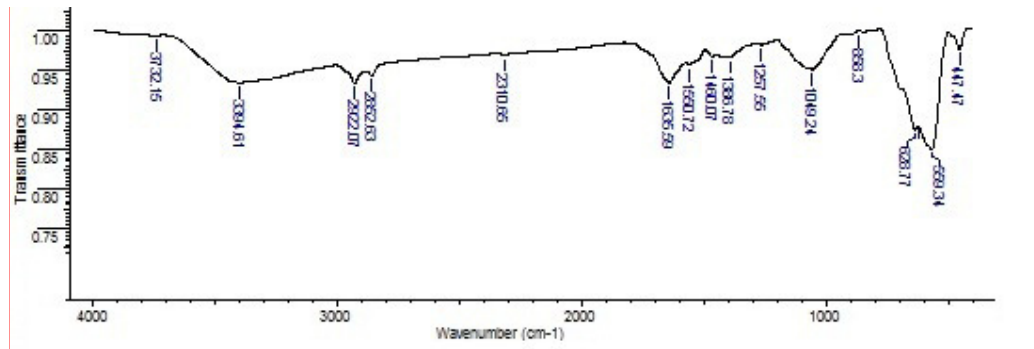
	RM13	RS85	RV1
Doğal biyosorbent	%94,13	%89,73	%87,71
Manyetik biyosorbent	%98,30	%96,02	%98,56

#### 4.6. FT-IR Analizi

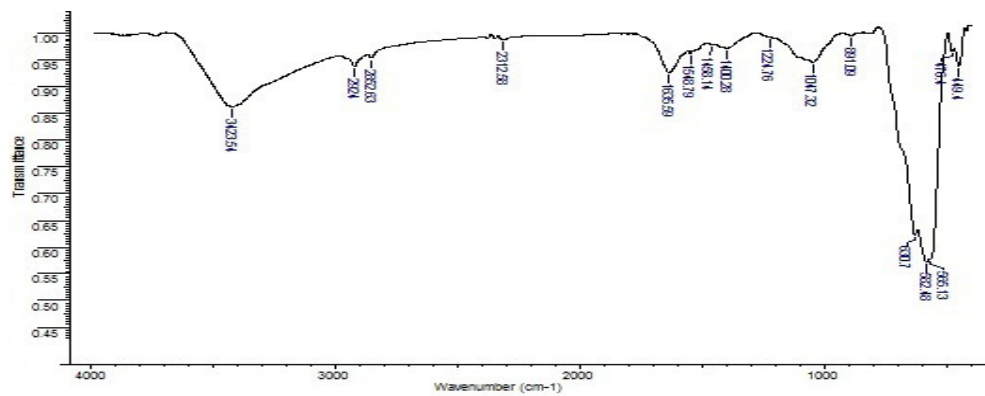
FT-IR analizleri biyosorbentin boyar madde tutmada etkin olan gruplarını belirlemek için yapılmıştır. Analizler sonucu elde edilen grafikler Şekil 4.19, Şekil 4.20, Şekil 4.21, Şekil 4.22, Şekil 4.23'de verilmiştir. Çizelge 4.4 ise manyetik nanopartikül ( $Fe_3O_4$ ) yüklü *Trametes versicolor* biyosorbentinin RM13, RS85 ve RV1 boyar maddeleri ile muamele öncesi ve sonrasında gözlenen FT-IR bant değişimlerini göstermektedir.



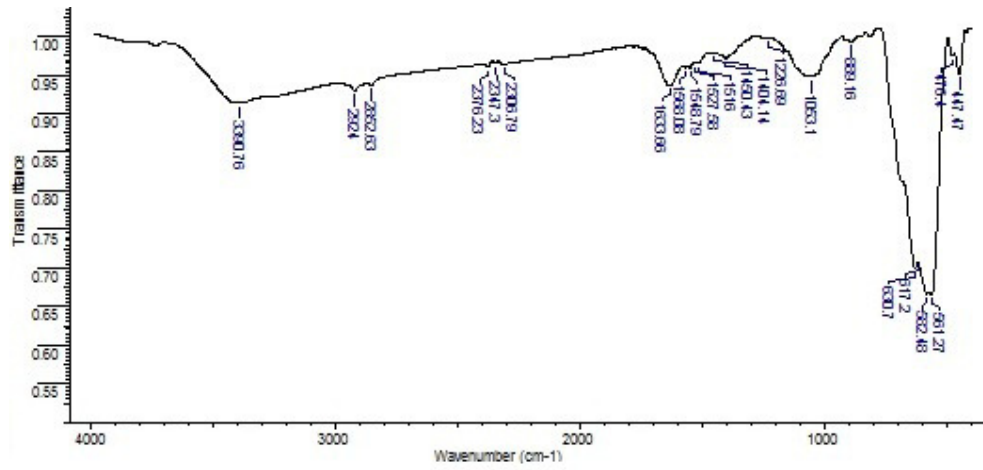
Şekil 4.19. *T. versicolor* biyokütlesinin FT-IR spektrumu



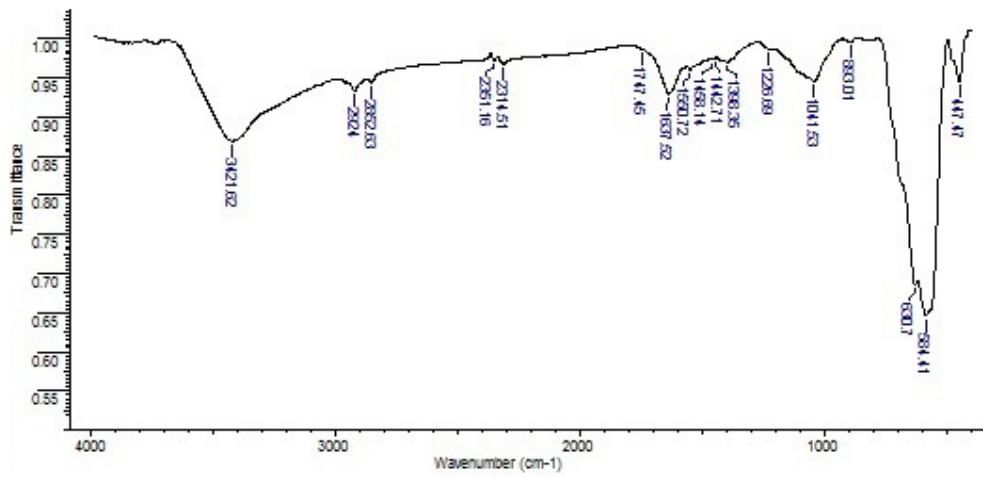
Şekil 4.20. Manyetik nanopartikül ( $Fe_3O_4$ ) yüklü *T. versicolor* biyokütlesinin FT-IR spektrumu



Şekil 4.21. Manyetik nanopartikül ( $Fe_3O_4$ ) yüklü *T. versicolor* biyokütlesi RM13 boyar maddesi ile renk giderimi sonrası FT-IR spektrumu



**Şekil 4.22.** Manyetik nanopartikül ( $Fe_3O_4$ ) yüklü *T. versicolor* biyokütlesi RS85 boyar maddesi ile renk giderimi sonrası FT-IR spektrumu



**Şekil 4.23.** Manyetik nanopartikül ( $Fe_3O_4$ ) yüklü *T. versicolor* biyokütlesi RV1 boyar maddesi ile renk giderimi sonrası FT-IR spektrumu

**Çizelge 4.4.** Manyetik nanopartikül ( $Fe_3O_4$ ) yüklü *Trametes versicolor* biyosorbentinin RM13, RS85 ve RV1 boyar maddeleri ile muamele öncesi ve sonrasında yüzeydeki biyomoleküllerin değişimi

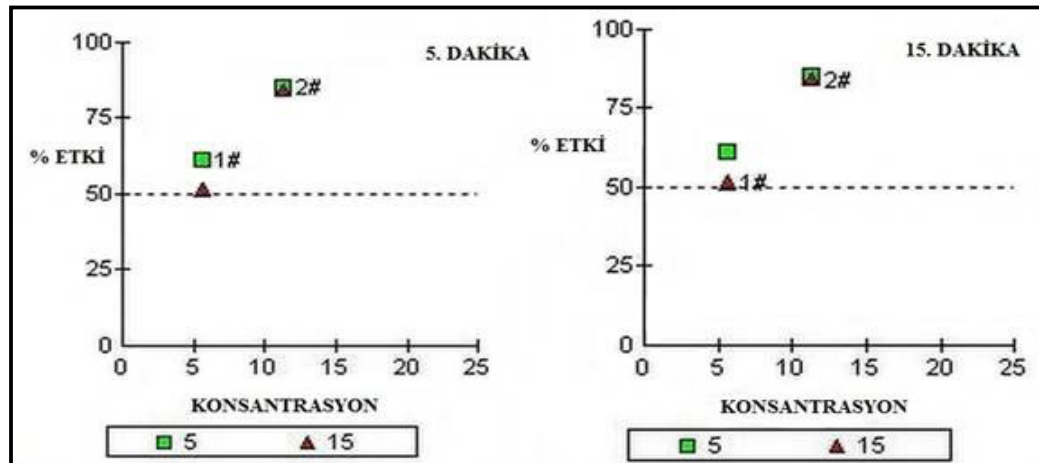
	Bant pozisyonu ( $cm^{-1}$ )				
	Biyosorbent	Modifiye Biyosorbent	RM13 Yüklendi Modifiye Biyosorbent	RS85 Yüklendi Modifiye Biyosorbent	RV1 Yüklendi Modifiye Biyosorbent
-OH ve/veya -NH gerilmesi	3418	3395	3424	3391	3422
-CH simetrik gerilme	2924	2922	2924	2924	2924
-CH asimetrik gerilme	2316	2311	2312	2307	2315
Amid-I bant	1657	1636	1636	1634	1638
Amid-II bant	1547	1551	1549	1549	1551
-CH makaslama ve eğilmesi	1419	1460	1458	1450	1443
-CH eğilmesi	1385	1387	1400	1404	1398
-SO <sub>3</sub> gerilme	1238	-(1258)	1224	1226	1227
-S=O gerilme	1120	-	-	-	-
-C-O gerilme	1043	1049	1047	1053	1042
-C-H eğilmesi (aromatik)	898-661	858-615	891-617	889-617	893-617

#### 4.7. Toksikite Çalışmaları

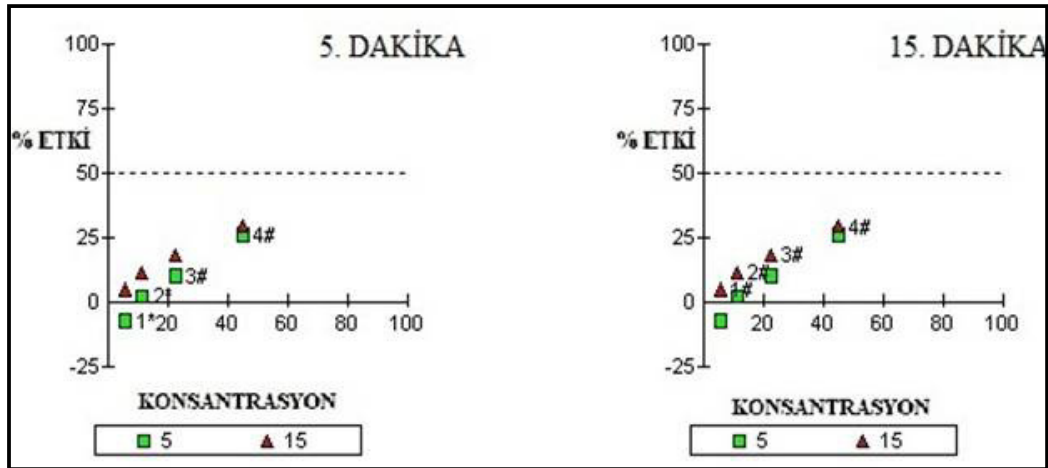
Renk giderimi öncesi ve manyetik nanopartikül ( $Fe_3O_4$ ) yüklü *T. versicolor* biyokütlesi kullanılarak yapılan renk giderimi sonrası boyar maddeler ile yapılan toksisite ölçümleri sonuçları Çizelge 4.5’de verilmiştir.

**Çizelge 4.5.** RM13, RS85 ve RV1 boyar maddeleri ve biyokütleyle muamele edilen boyar maddelerin toksisite yüzdeleri

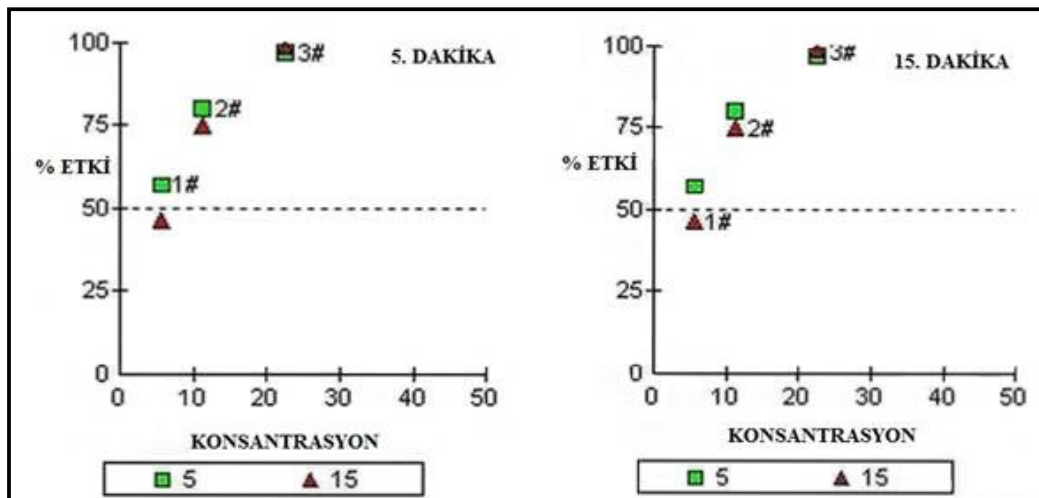
	5. dakika $EC_{50}$		15. dakika $EC_{50}$	
	Renk giderimi öncesi (%)	Renk giderimi sonrası (%)	Renk giderimi öncesi (%)	Renk giderimi sonrası (%)
RM13	4	85	5	100
RS85	5	73	6	80
RV1	6	100	6	100



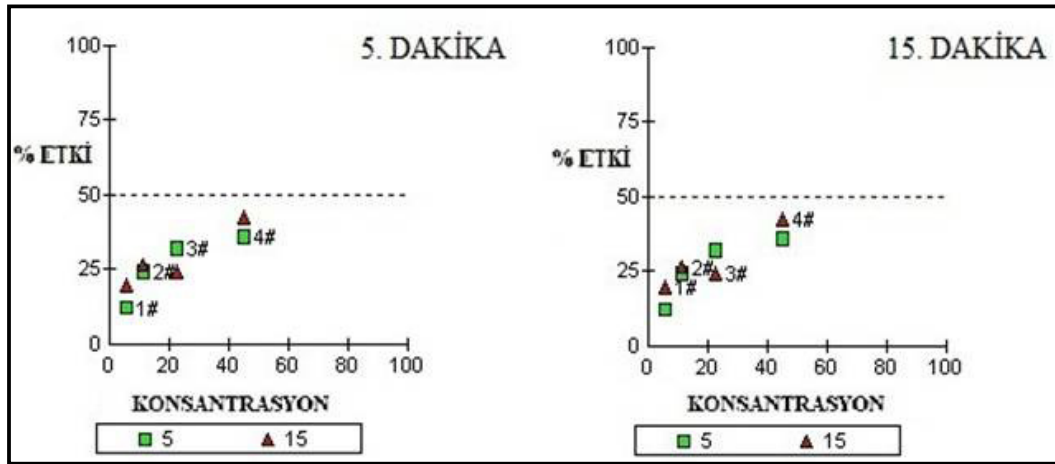
**Şekil 4.24.** RM13 boyar maddesinin 5. ve 15. dakika toksisite grafiği



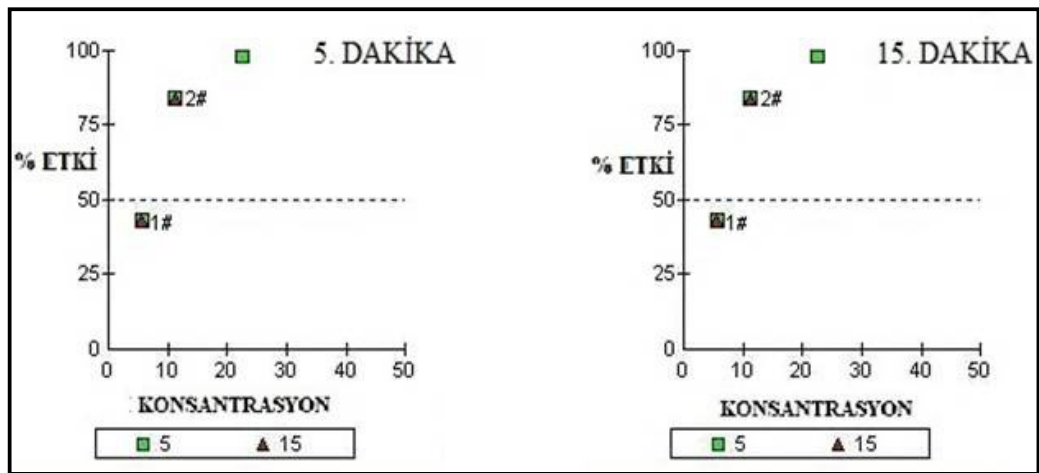
Şekil 4.25. RM13 boyar maddesi yüklenmiş biyosorbent sisteminin 5. ve 15. dakika toksisite grafiği



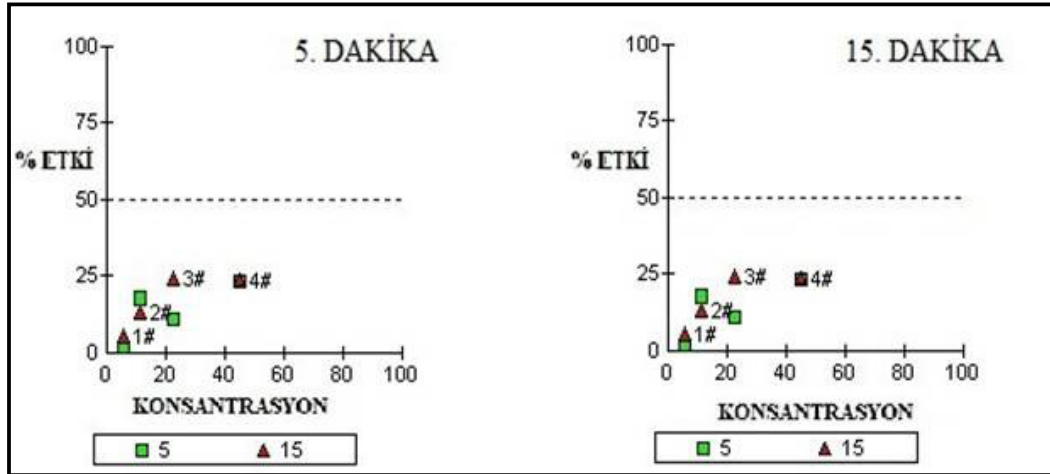
Şekil 4.26. RS85 boyar maddesinin 5. ve 15. dakika toksisite grafiği



Şekil 4.27. RS85 boyar maddesi yüklenmiş biyosorbent sisteminin 5. ve 15. dakika toksisite grafiği



Şekil 4.28. RV1 boyar maddesinin 5. ve 15. dakika toksisite grafiği



Şekil 4.29. RV1 boyar maddesi yüklenmiş biyosorbent sisteminin 5. ve 15. dakika toksisite grafiği

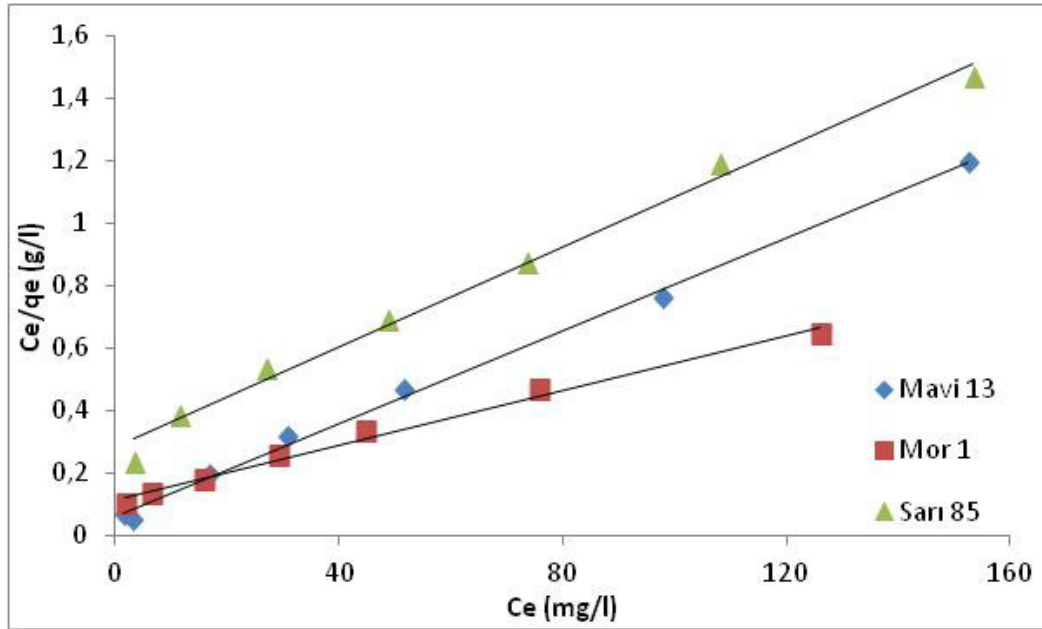
#### 4.8. İzoterm Deneyleri

İzoterm çalışmasının sonuçları sıklıkla kullanılan Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygulanmıştır.

##### 4.8.1. Langmuir İzotermi

İzoterm çalışmaları sonuçları Langmuir izotermine uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.30'da gösterilmiştir.



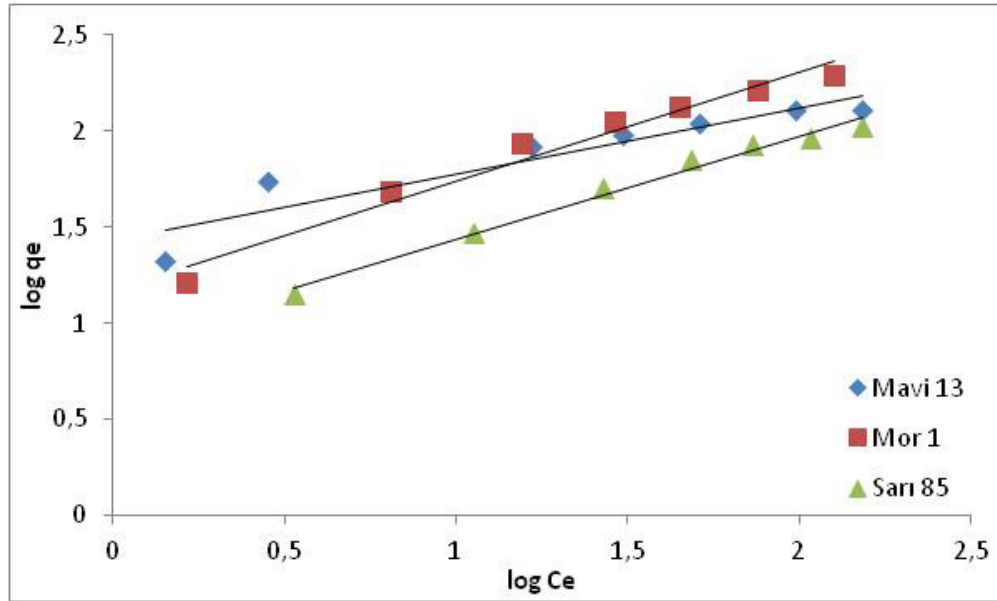


Şekil 4.30 Langmuir izotermi

Bu izotermde çalışılan üç boyar madde için  $R^2$  değerleri RS85 için 0,9912; RV1 için 0,9901 ve RM13 için ise 0,9967 olarak bulunmuştur.

#### 4.8.2. Freundlich İzotermi

İzoterm çalışmaları sonuçları Freundlich izotermine uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.31'de gösterilmiştir.



Şekil 4.31 Freundlich izotermi

Freundlich izotermimin doğrusal grafiğinin oluşturduğu denklemler aracılığıyla  $n$ ,  $1/n$  ve  $K_f$  katsayıları da hesaplanmıştır. Bu izotermde çalışılan her üç boyar madde için  $R^2$  değerleri de hesaplanmış, bunlar RS85 için 0,9854; RV1 için 0,9686 ve RM13 için ise 0,8729 olarak bulunmuştur.

Kullanılan izoterm sabitlerinin değerleri Çizelge 4.6'da verilmiştir.

#### 4.9. Termodinamik Parametrelerin Hesaplamaları

Süreç sırasındaki enerji değişikliklerine göre hesaplanan termodinamik parametrelerin sonuçları Çizelge 4.7'de verilmiştir.

Çizelge 4.6 Kullanılan izoterm sabitlerinin değerleri

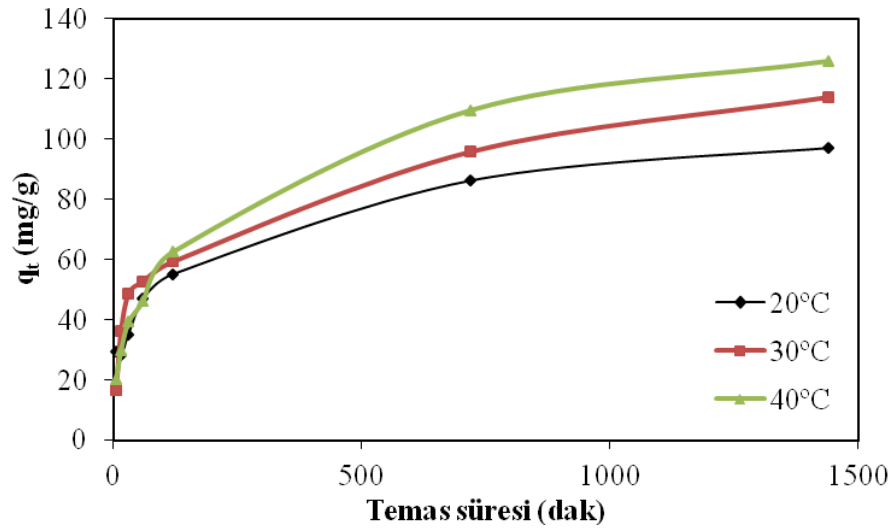
Boyar maddeler	Langmuir eşitliği			Freundlich eşitliği			
	$q_{maks\ fitted}$ (mg/g)	$K_L$ (l/mg)	$R_{L(10)}$ ; $R_{L(50)}$	$R^2_L$	$K_f$ (mg/g)	$N$	$R^2_f$
RS85	125,00	0,03	$77 \times 10^{-2}$ $15 \times 10^{-2}$	0,99	2,47	1,88	0,99
RV1	227,27	0,04	$72 \times 10^{-2}$ $11,7 \times 10^{-2}$	0,99	3,23	1,76	0,97
RM13	135,35	0,11	$46 \times 10^{-2}$ $4,2 \times 10^{-2}$	1	4,20	2,90	0,87

Çizelge 4.7 Kullanılan termodinamik parametrelerinin değerleri

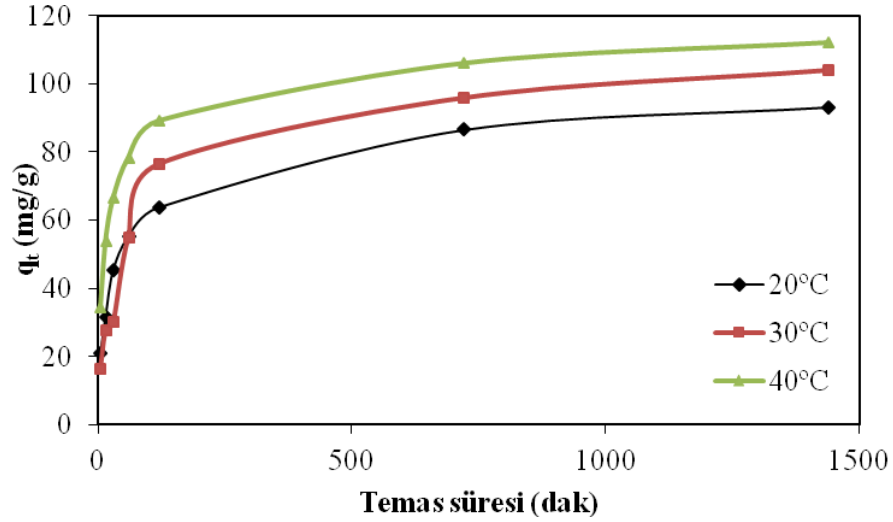
Boyar maddeler	T (°C)	$\Delta G^0$ (kJ/mol)	$\Delta H^0$ (J/mol)	$\Delta S^0$ (J/mol/K)
RM13	20	3740,0	-3645,6	-25,208
	30	3992,4		
	40	4244,5		
RV1	20	9418,0	21476,7	41,156
	30	9006,5		
	40	8594,9		
RS85	20	7890,2	-15464,9	-79,710
	30	8687,3		
	40	9484,4		

#### 4.10. Biyosorpsiyonun Kinetik Değerlendirilmesi

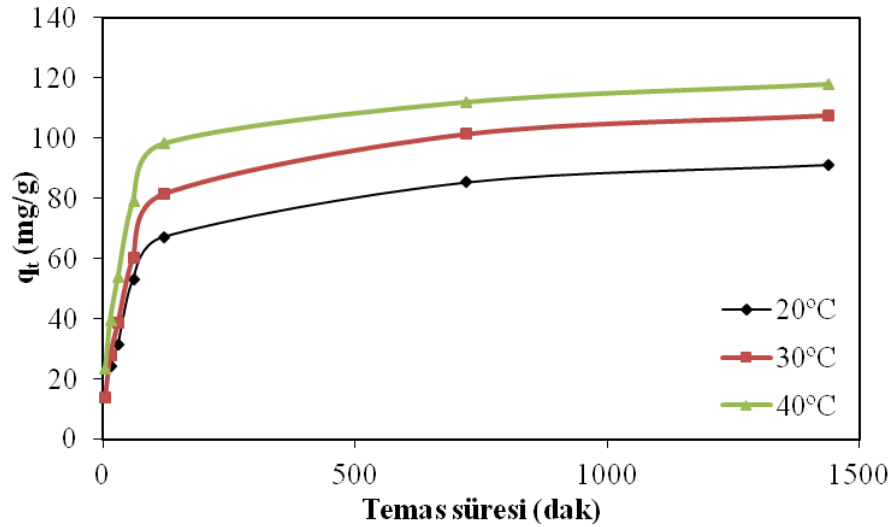
Şekil 4.32’de 20-30 ve 40 °C’deki RS85 boyar maddesinin manyetik nanopartikül ( $Fe_3O_4$ ) yüklü *T. versicolor* biyosorbenti üzerine biyosorpsiyonu için farklı sürelerdeki kapasite değerlerine ait veriler yer almaktadır. Biyosorpsiyon kinetiği 5-1440 dk arasında izlenmiş olup, biyosorpsiyonun 1440 dk’da dengeye ulaştığı gözlemlenmiştir. Şekil 4.33’de RV1 ve Şekil 4.34’de RM13 boyar maddesinin 5-1440 dk arasındaki biyosorpsiyon kinetik grafikleri yer almaktadır.



Şekil 4.32. Manyetik nanopartikül ( $Fe_3O_4$ ) yüklü *T. versicolor* biyosorbenti ile RS85 biyosorpsiyonuna sürenin etkisi

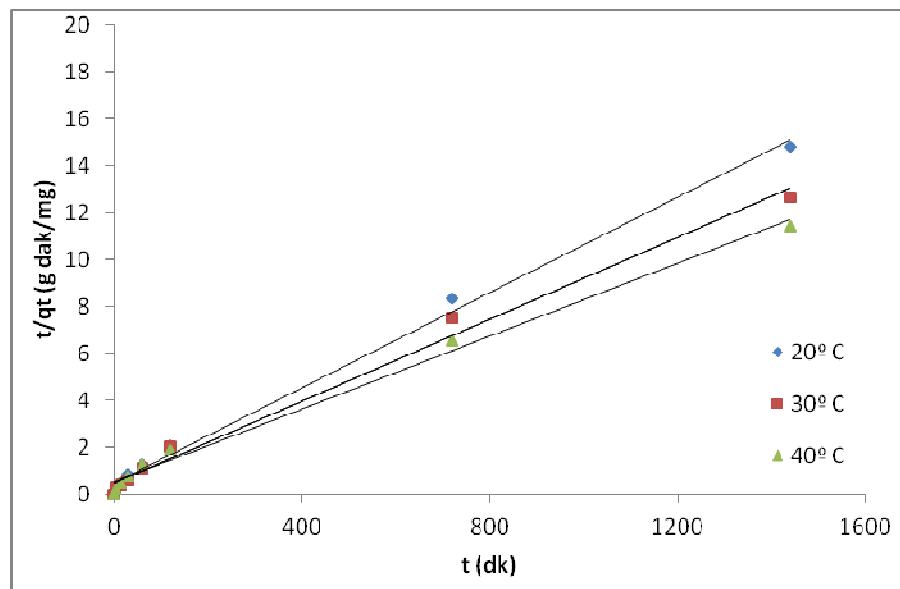


**Şekil 4.33.** Manyetik nanopartikül ( $Fe_3O_4$ ) yüklü *T. versicolor* biyosorbenti ile RV1 biyosorpsiyonuna sürenin etkisi

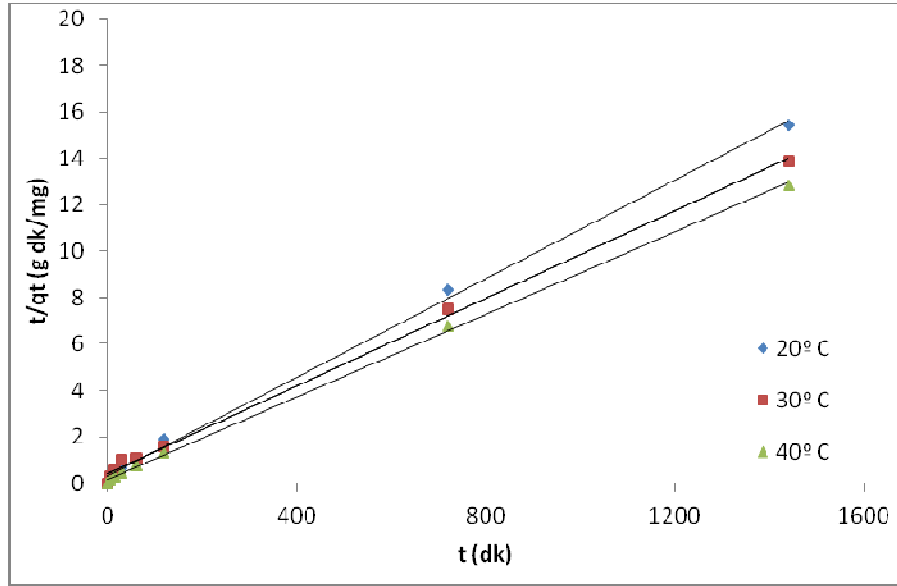


**Şekil 4.34.** Manyetik nanopartikül ( $Fe_3O_4$ ) yüklü *T. versicolor* biyosorbenti ile RM13 biyosorpsiyonuna sürenin etkisi

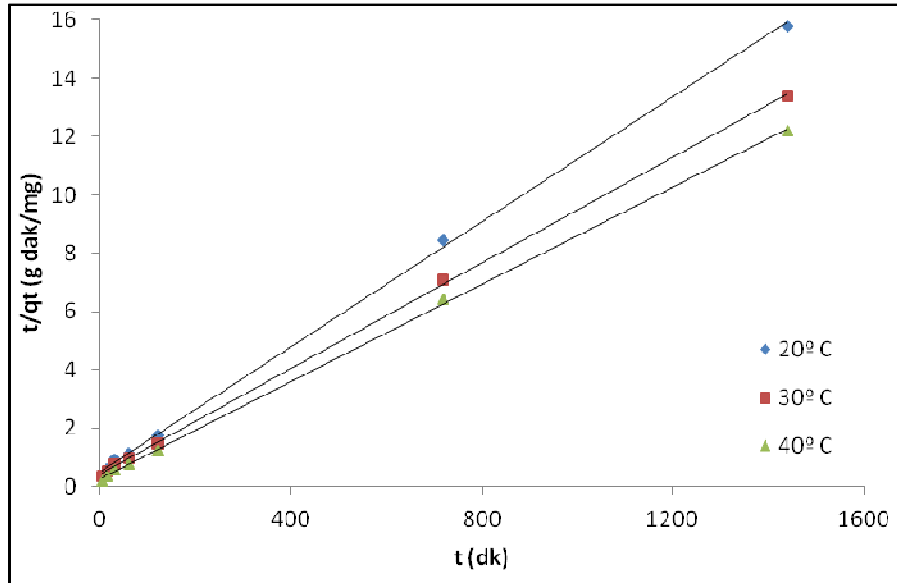
Biyosorpsiyon mekanizmasını daha iyi aydınlatabilmek için deneysel RS85, RV1 ve RM13 biyosorpsiyonu verilerine uygulanan Lagergren yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece kinetik ve tanecik içi difüzyon modellerine ait grafikler çizilmiş ancak her üç boyar maddenin biyosorpsiyonunun da ikinci derece kinetik modeline uyması nedeni ile sadece bu modele ait grafikler verilmiştir. RS85, RV1 ve RM13 boyar maddelerine ait kinetik model grafikleri sırası ile Şekil 4.35, Şekil 4.36 ve Şekil 4.37’de sunulmaktadır.



**Şekil 4.35** Manyetik nanopartikül ( $Fe_3O_4$ ) yüklü *T. versicolor* biyosorbenti ile RS85 boyar maddesinin biyosorpsiyonu için yalancı ikinci dereceden kinetik grafiği



Şekil 4.36 Manyetik nanopartikül ( $Fe_3O_4$ ) yüklü *T. versicolor* biyosorbenti ile RV1 boyar maddesinin biyosorpsiyonu için yalancı ikinci dereceden kinetik grafiği



Şekil 4.37 Manyetik nanopartikül ( $Fe_3O_4$ ) yüklü *T. versicolor* biyosorbenti ile RM13 boyar maddesinin biyosorpsiyonu için yalancı ikinci dereceden kinetik grafiği

Grafiksel olarak Şekil 4.35-4.37 arasında sunulan yalancı ikinci derece kinetik modellemelerine ait parametreler, sırası ile RS85, RV1 ve RM13 boyar maddeleri için Çizelge 4.8-4.9 ve 4.10'da verilmiştir. Aynı çizelgede Lagergren yalancı birinci derece ve tanecik içi difüzyon modellerine ait parametreler de yer almıştır.

**Çizelge 4.8** Manyetik nanopartikül ( $Fe_3O_4$ ) yüklü *T. versicolor* biyosorbenti ile RS85 boyar maddesinin biyosorpsiyonuna ait kinetik parametreler

20 °C	Lagergren yalancı birinci derece	$k_1$ (dk <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	$q_{deneysel}$ . (mg g <sup>-1</sup> )	$R^2$	
		2,76x10 <sup>-3</sup>	66,390		0,992	
	Yalancı ikinci derece	$k_2$ (g mg <sup>-1</sup> dk <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	<b>97,26</b>	$R^2$	
		2,21x10 <sup>-4</sup>	<b>98,039</b>		0,995	
	Tanecik içi difüzyon	$k_p$ (mg g <sup>-1</sup> dk <sup>-1/2</sup> )	$C$ (mg g <sup>-1</sup> )		$R^2$	
		1,999	27,212		0,954	
30 °C	Lagergren yalancı birinci derece	$k_1$ (dk <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )		<b>113,93</b>	$R^2$
		2,99x10 <sup>-3</sup>	84,605			0,971
	Yalancı ikinci derece	$k_2$ (g mg <sup>-1</sup> dk <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	$R^2$		
		1,6x10 <sup>-4</sup>	<b>114,942</b>	0,990		
	Tanecik içi difüzyon	$k_p$ (mg g <sup>-1</sup> dk <sup>-1/2</sup> )	$C$ (mg g <sup>-1</sup> )	$R^2$		
		2,413	27,619	0,935		
40 °C	Lagergren yalancı birinci derece	$k_1$ (dk <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	<b>125,86</b>	$R^2$	
		2,90x10 <sup>-3</sup>	101,952		0,982	
	Yalancı ikinci derece	$k_2$ (g mg <sup>-1</sup> dk <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )		$R^2$	
		1,17x10 <sup>-4</sup>	<b>128,205</b>		0,991	
	Tanecik içi difüzyon	$k_p$ (mg g <sup>-1</sup> dk <sup>-1/2</sup> )	$C$ (mg g <sup>-1</sup> )		$R^2$	
		2,953	21,897		0,970	



**Çizelge 4.9** Manyetik nanopartikül ( $Fe_3O_4$ ) yüklü *T. versicolor* biyosorbenti ile RV1 boyar maddesinin biyosorpsiyonuna ait kinetik parametreler

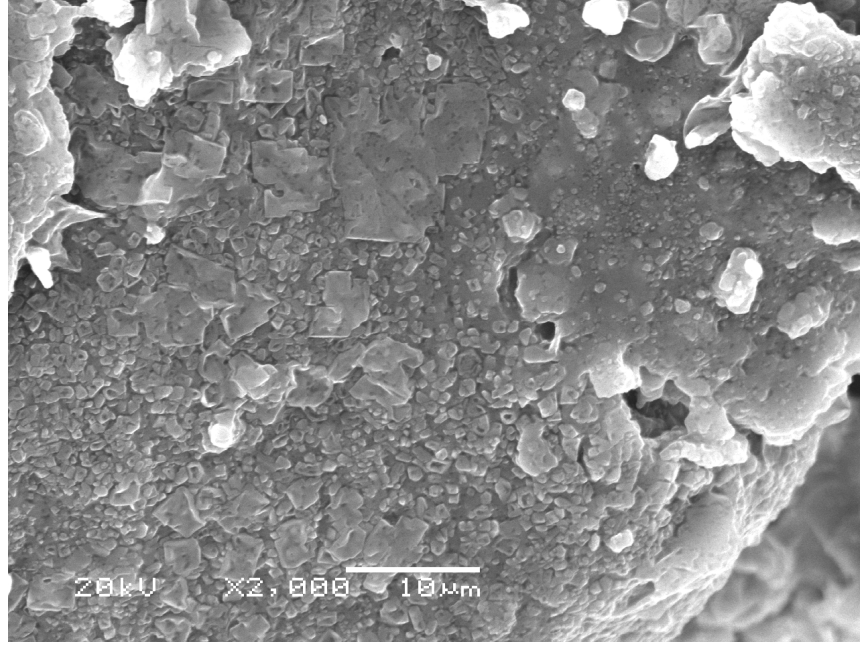
20 °C	Lagergren yalancı birinci derece	$k_1$ (dk <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	$q_{deneysel}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$R^2$
		2,76x10 <sup>-3</sup>	53,980		0,983
	Yalancı ikinci derece	$k_2$ (g mg <sup>-1</sup> dk <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	<b>93,21</b>	$R^2$
		2,73x10 <sup>-4</sup>	<b>94,34</b>		0,998
	Tanecik içi difüzyon	$k_p$ (mg g <sup>-1</sup> dk <sup>-1/2</sup> )	$C$ (mg g <sup>-1</sup> )		$R^2$
		1,839	31,601		0,858
30 °C	Lagergren yalancı birinci derece	$k_1$ (dk <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )		$R^2$
		2,99x10 <sup>-3</sup>	67,220		
	Yalancı ikinci derece	$k_2$ (g mg <sup>-1</sup> dk <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	<b>103,86</b>	$R^2$
		2,19x10 <sup>-4</sup>	<b>105,26</b>		0,997
	Tanecik içi difüzyon	$k_p$ (mg g <sup>-1</sup> dk <sup>-1/2</sup> )	$C$ (mg g <sup>-1</sup> )		$R^2$
		2,349	25,927		0,829
40 °C	Lagergren yalancı birinci derece	$k_1$ (dk <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )		$R^2$
		2,76x10 <sup>-3</sup>	49,630		
	Yalancı ikinci derece	$k_2$ (g mg <sup>-1</sup> dk <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	<b>112,11</b>	$R^2$
		14,56x10 <sup>-4</sup>	<b>112,36</b>		0,999
	Tanecik içi difüzyon	$k_p$ (mg g <sup>-1</sup> dk <sup>-1/2</sup> )	$C$ (mg g <sup>-1</sup> )		$R^2$
		1,815	52,521		0,771

**Çizelge 4.10** Manyetik nanopartikül ( $Fe_3O_4$ ) yüklü *T. versicolor* biyosorbenti ile RM13 boyar maddesinin biyosorpsiyonuna ait kinetik parametreler

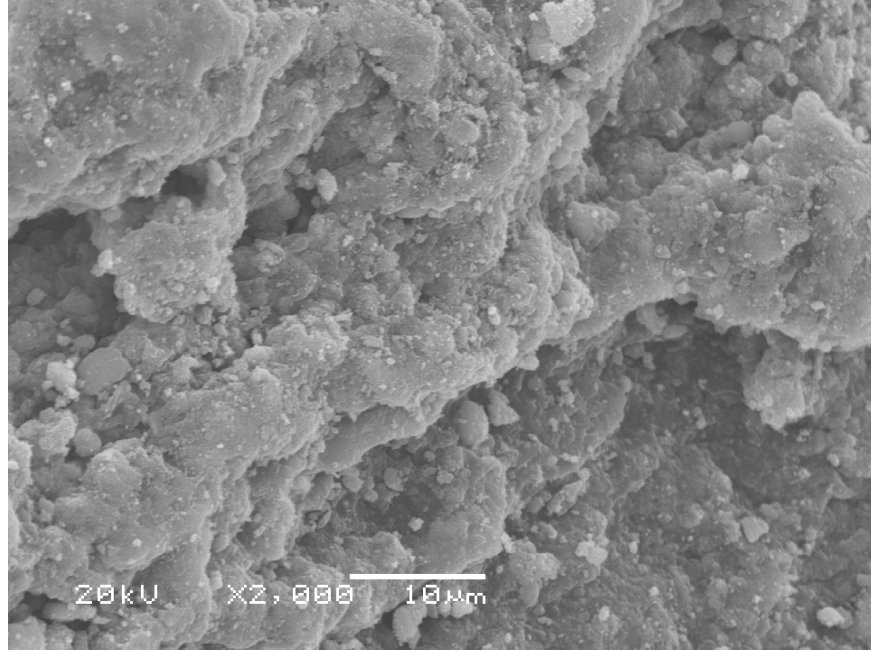
20 °C	Lagergren yalancı birinci derece	$k_1$ (dk <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	$q_{deneysel}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$R^2$
		8,98x10 <sup>-3</sup>	106,270		0,899
	Yalancı ikinci derece	$k_2$ (g mg <sup>-1</sup> dk <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	<b>91,42</b>	$R^2$
		2,84x10 <sup>-4</sup>	<b>92,59</b>		0,998
	Tanecik içi difüzyon	$k_p$ (mg g <sup>-1</sup> dk <sup>-1/2</sup> )	$C$ (mg g <sup>-1</sup> )		$R^2$
		2,009	25,179		0,812
30 °C	Lagergren yalancı birinci derece	$k_1$ (dk <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )		$R^2$
		2,99x10 <sup>-4</sup>	65,480		
	Yalancı ikinci derece	$k_2$ (g mg <sup>-1</sup> dk <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	<b>107,56</b>	$R^2$
		2,34x10 <sup>-4</sup>	<b>109,89</b>		0,998
	Tanecik içi difüzyon	$k_p$ (mg g <sup>-1</sup> dk <sup>-1/2</sup> )	$C$ (mg g <sup>-1</sup> )		$R^2$
		2,417	28,742		0,799
40 °C	Lagergren yalancı birinci derece	$k_1$ (dk <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )		$R^2$
		2,99x10 <sup>-3</sup>	58,870		
	Yalancı ikinci derece	$k_2$ (g mg <sup>-1</sup> dk <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	<b>118,07</b>	$R^2$
		3,29x10 <sup>-4</sup>	<b>119,05</b>		0,999
	Tanecik içi difüzyon	$k_p$ (mg g <sup>-1</sup> dk <sup>-1/2</sup> )	$C$ (mg g <sup>-1</sup> )		$R^2$
		2,328	43,258		0,729

#### 4.11. SEM-EDX Analizi

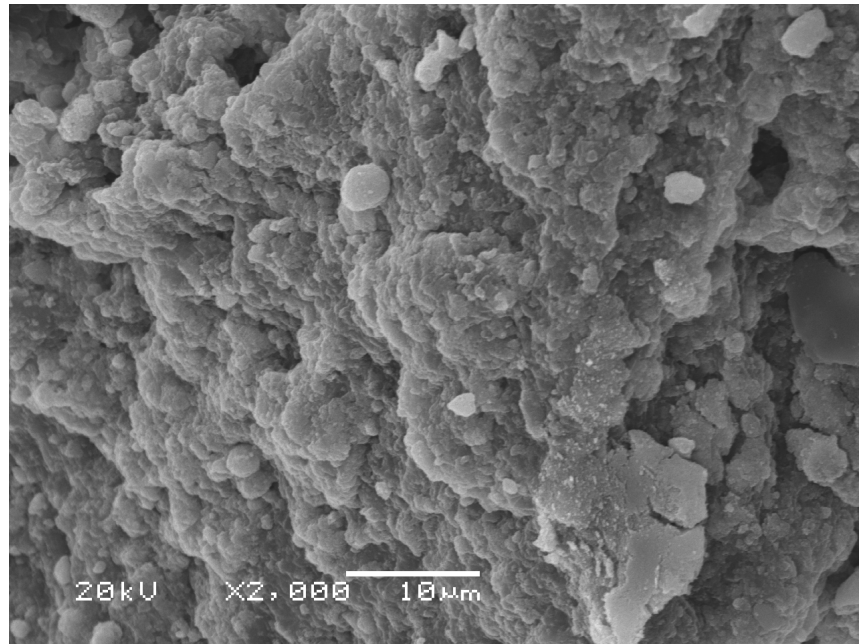
Doğal ve manyetik nanopartikül ( $Fe_3O_4$ ) yüklü *T. versicolor* biyosorbentinin yüzey görüntüsü ile boyar madde yüklenmiş manyetik nanopartikül ( $Fe_3O_4$ ) yüklü *T. versicolor* biyosorbentinin yüzey görüntüleri Şekil 4.38-4.42'de yer almaktadır.



Şekil 4.38 Doğal *T. versicolor* biyokütlesinin yüzey görüntüsü



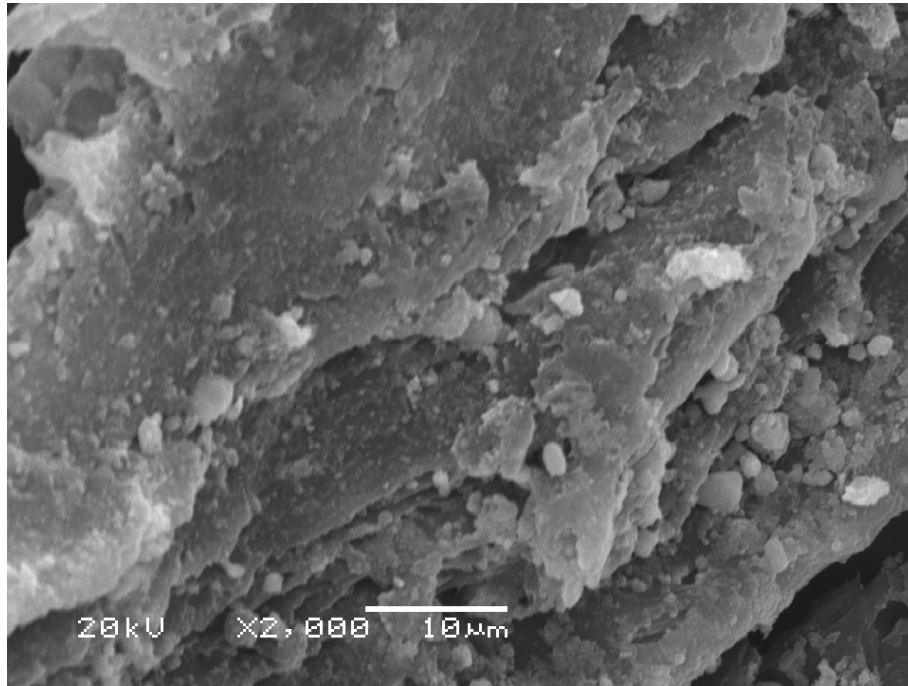
Şekil 4.39 Manyetik nanopartikül ( $Fe_3O_4$ ) yüklü *T. versicolor* biyosorbentinin yüzey görüntüsü



Şekil 4.40 RS85 yüklü manyetik nanopartikül ( $Fe_3O_4$ ) yüklü *T. versicolor* biyosorbentinin yüzey görüntüsü



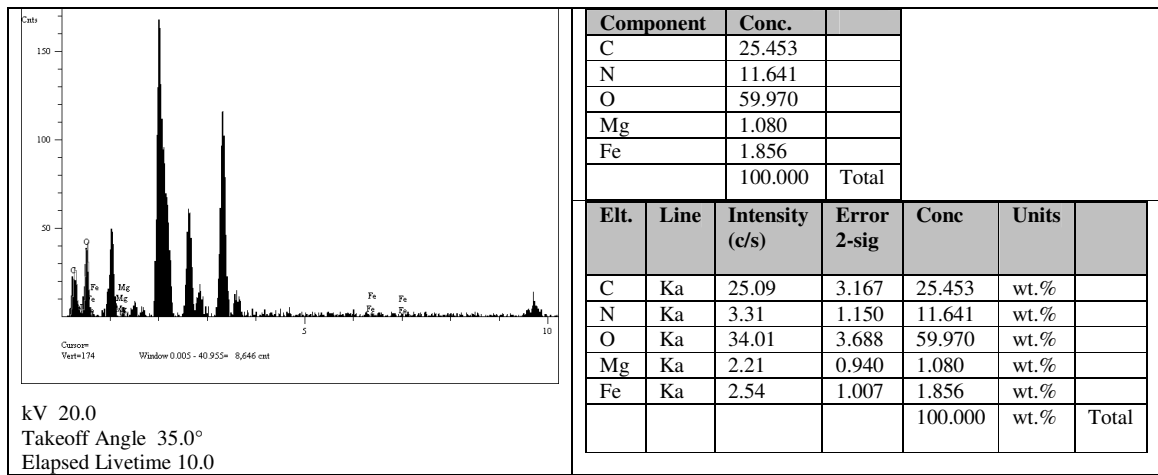
Şekil 4.41 RV1 yüklü manyetik nanopartikül ( $Fe_3O_4$ ) yüklü *T. versicolor* biyosorbentinin yüzey görüntüsü



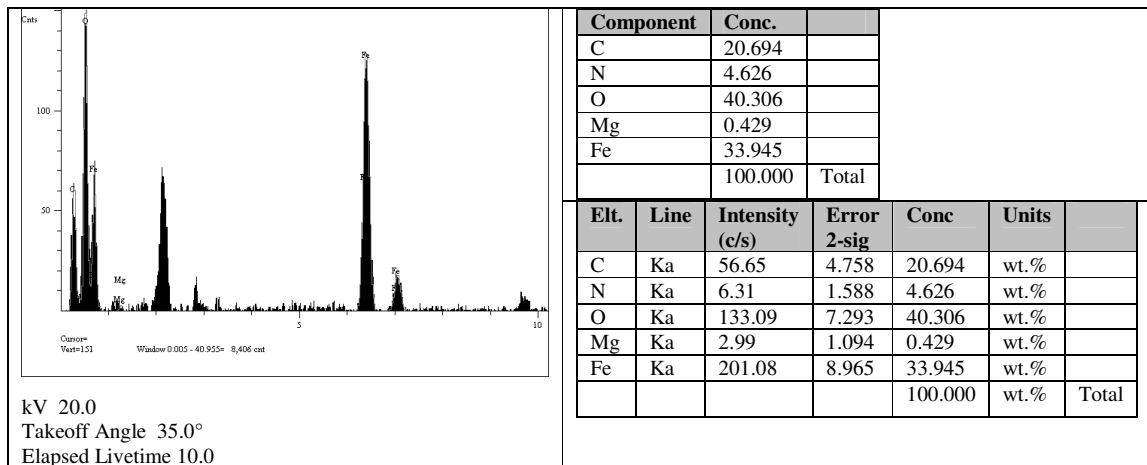
Şekil 4.42 RM13 yüklü manyetik nanopartikül ( $Fe_3O_4$ ) yüklü *T. versicolor* biyosorbentinin yüzey görüntüsü

Şekil 4.38-4.42 görüntülerine ait elementel analiz sonuçları Çizelge 4.11-4.15'te verilmiştir.

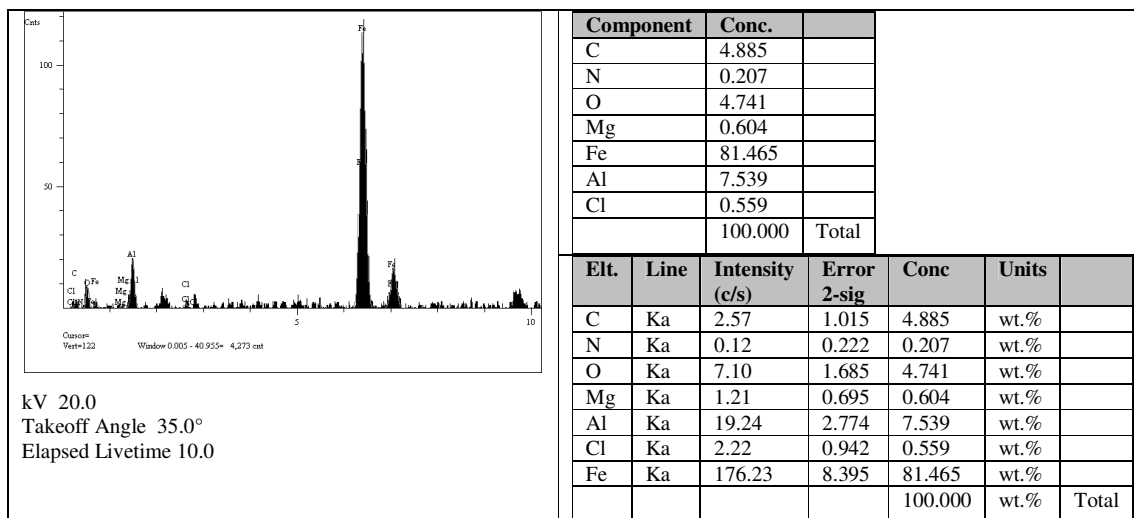
**Çizelge 4.11** Doğal *T. versicolor* biyokütlesinin yüzey görüntüsüne ait elementel analiz sonuçları



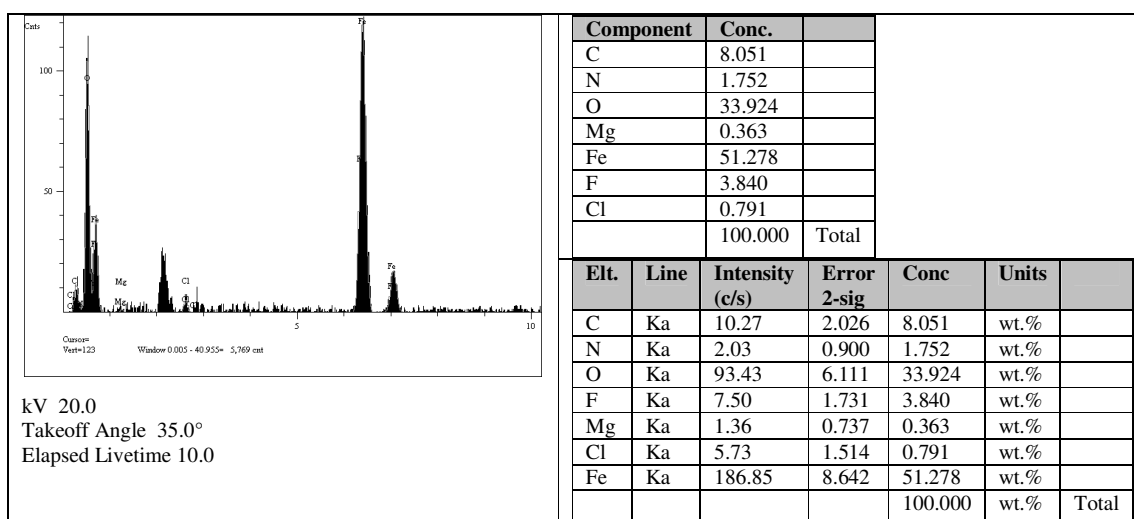
**Çizelge 4.12** Manyetik nanopartikül ( $Fe_3O_4$ ) yüklü *T. versicolor* biyosorbentinin yüzey görüntüsüne ait elementel analiz sonuçları



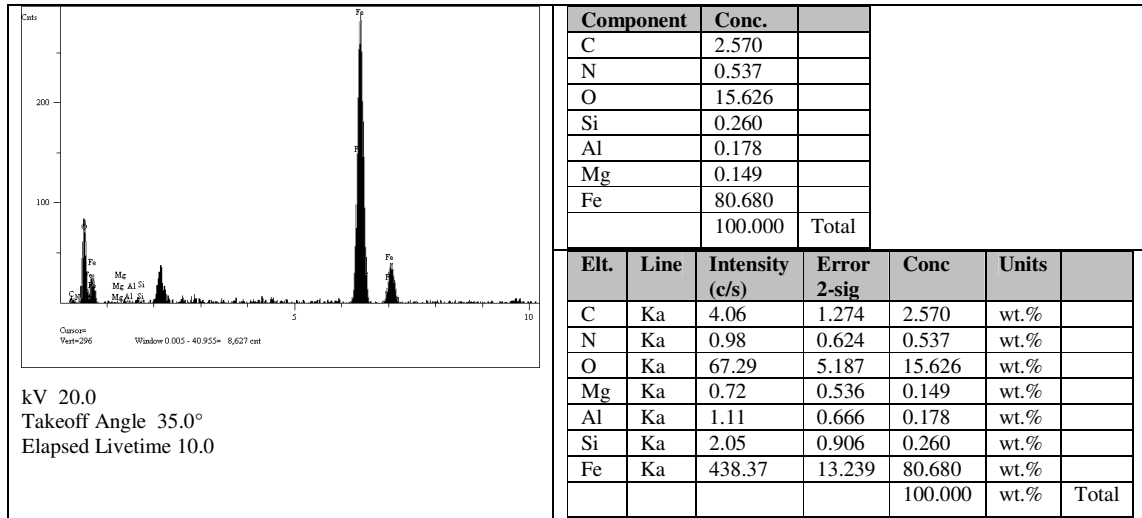
**Çizelge 4.13** RS85 yüklü manyetik nanopartikül ( $Fe_3O_4$ ) yüklü *T. versicolor* biyosorbentinin yüzey görüntüsüne ait elementel analiz sonuçları



**Çizelge 4.14** RV1 yüklü manyetik nanopartikül ( $Fe_3O_4$ ) yüklü *T. versicolor* biyosorbentinin yüzey görüntüsüne ait elementel analiz sonuçları



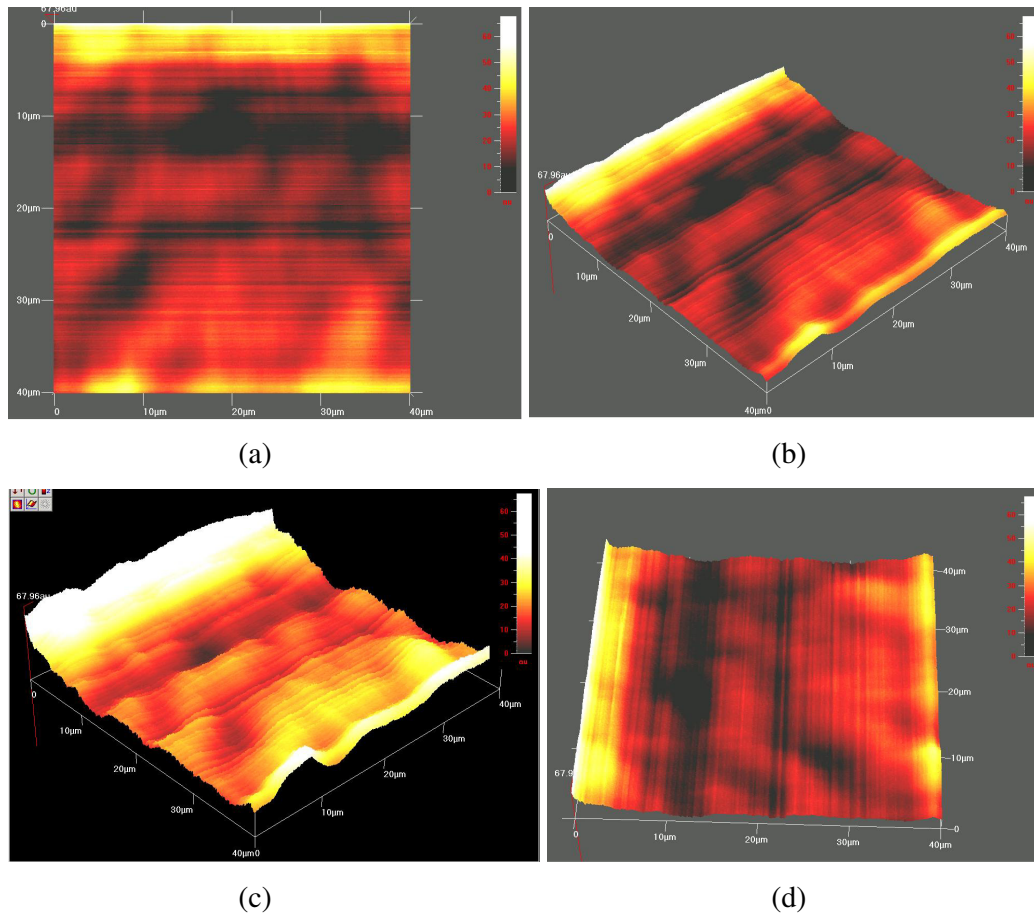
**Çizelge 4.15** RM13 yüklü manyetik nanopartikül ( $Fe_3O_4$ ) yüklü *T. versicolor* biyosorbentinin yüzey görüntüsüne ait elemental analiz sonuçları



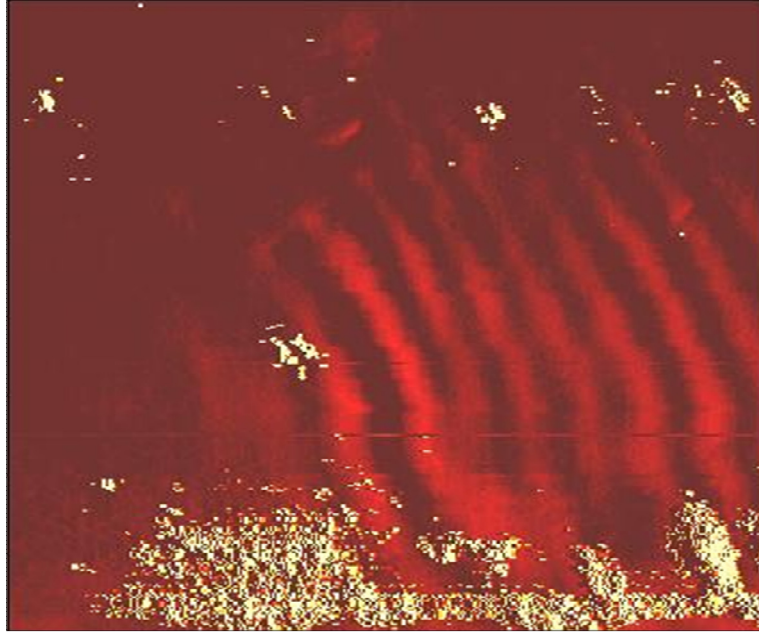


#### 4.12. Manyetik Kuvvet Mikroskobu Görüntüleri

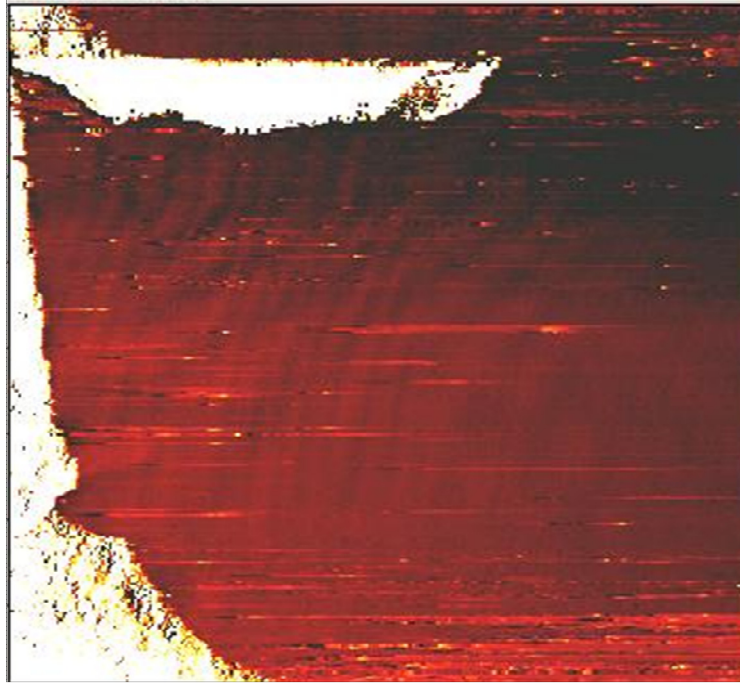
Manyetik olarak modifiye edilmiş biyosorbentin manyetik domainlerinin gözlenmesi için manyetik kuvvet mikroskobu (MKM) görüntüleri alınmış ve Şekil 4.43-Şekil 4.45'te gösterilmiştir.



**Şekil 4.43.** Manyetik nanopartikül ( $Fe_3O_4$ ) yüklü *T. versicolor* biyosorbentinin yüzeyinin manyetik kuvvet mikroskop görüntüsü (Görüntüdeki manyetik biyosorbent “Materyal ve Yöntem” kısmında 3.1.3’te anlatıldığı gibi hazırlanmıştır)



**Şekil 4.44.** Manyetik tanecik konsantrasyonu azaltılmış biyosorbent sistemi (Biyosorbent sisteminde manyetik nanopartikül miktarı azaltılmıştır.)



**Şekil 4.45.** Manyetik tanecik konsantrasyonu artırılmış biyosorbent sistemi (Biyosorbent sisteminde manyetik nanopartikül miktarı artırılmıştır.)

## BÖLÜM 5

### 5. TARTIŞMA

Son yüzyılda sanayideki hızlı gelişmeyle birlikte tekstil endüstrisinde de önemli gelişmeler olmaktadır. Tekstil sektörü hayatımızın her alanında olan ürünleri bize sunarken, yine bizim isteklerimiz doğrultusunda çevresel etkilere dayanıklı ve uzun kullanım ömrüne sahip ürünleri sunmaya çalışmaktadır. Bu ürünleri renklendirmek amacıyla geçmişte bitki köklerinden elde edilen boyar maddeler uygulanırken artık günümüzde daha ekonomik daha fazla boyama kapasiteli kimyasal yapıları boyar maddeler uygulanmaktadır. Bu boyar maddelerin kimyasal yapıları değiştirilerek renklerinde solmaya ve diğer çevresel faktörlere dayanıklı (rekalsitran yapıları) boyar maddeler elde edilmekte ve çoğunlukla tekstil ürünlerinin renklendirilmesinde kullanılmaktadırlar (Arslan, 2004).

Boyar maddelerin birçoğu, 1 mg/L gibi düşük konsantrasyonlarda bile sulu çözelti içerisinde gözle görünebilirler. Bununla birlikte tekstil atıksu deşarjlarında boyar madde miktarı 10-200 mg/L arasında değişiklik göstermektedir. Bu yüzden bu sular çevre problemlerine neden olmaktadır. Kimyasal ve fotolitik kararlılıkta tasarlanan boyar maddeler, doğal çevrelerde uzun süre dayanıklılık göstermektedir (O'Neill et. al., 1999).

Atıksulardan boyar maddelerin giderimi için fiziksel, kimyasal ve biyolojik gibi farklı teknikler uygulanabilmektedir (Cooper, 1993, Southern 1995, Vandevivere et. al., 1998, Hao et. al., 2000, Robinson et. al., 2001). Fiziko-kimyasal teknikler; membran filtrasyon, koagülasyon/flokülasyon, adsorpsiyon, iyon değişimi, ultrasonik parçalanma, elektroliz, ileri oksidasyon (klorlama, ozonlama, fenton oksidasyonu ve fotokatalitik oksidasyon) ve kimyasal giderimi içermektedir. Biyolojik teknikler; aerobik, anaerobik, kombine anaerobik/aerobik arıtım süreçleri, bakteriyel ve fungal biyosorpsiyonu içermektedir.

Bu arıtım tekniklerinden hangisinin kullanılacağı boyar madde tipine, atıksu içeriğine, gerekli kimyasalların dozu ve maliyetine, enerji ve materyal maliyetine ve çevresel zarara bağlıdır.

Biyosorpsiyon yöntemi, mevcut iyileştirme teknikleri arasında etkili, ucuz ve çevre dostu bir alternatif olarak görülmektedir (Gupta et al., 2010; Seki et al., 2005). Ancak kullanılan biyosorbentlerin de biyosorpsiyon kapasiteleri sınırlıdır (Rodriguez, 2009; Huang et al., 2010). Teknolojik olarak immobilizasyon teknolojisi ideal boyut, mekanik sağlamlık ve porlu özellik gibi avantajlar sağlayıp serbest hücrelerin işletimsel problemlerini çözerek etkili bir yöntem olarak öne çıkmaktadır (Zeng et al., 2007). Öncelikle immobilizasyon, doğal mikroorganizmalara biyosorpsiyon kapasitelerini geliştirmede imkan tanıyabilmektedir (Rodriguez et al., 2004). Bununla birlikte immobilizasyon teknolojisinin kullanımı, kolay katı-sıvı ayrımı, çevresel toksik bileşiklere daha yüksek direnç göstermesi ve rejenerasyona elverişli olması gibi avantajlara da sahiptir (Kacar et al., 2002; Wu et al., 2007; Peng et al., 2010). İmmobilizasyon taşıyıcı olarak çeşitli polimerik ajanların kullanımı ile ilgili çok sayıda çalışma olmasına rağmen biyokütle immobilizasyonu için manyetik partiküllerin kullanıldığı az sayıda çalışma mevcuttur (Xu et al., 2012; Zhang et al., 2007).

Bu tez çalışmasında, Sarar Tekstil Fabrikası'ndan (Eskişehir) temin edilen tekstil endüstrisinde kullanılmakta olan reaktif boyar madde grubundan RB13, RV1 ve RY85 boyar maddeleri çalışılmış ve bu boyar maddeler için renk giderimi araştırılmıştır. Biyosorbent olarak manyetik nanopartikül ( $Fe_3O_4$ ) yüklü *T. versicolor* ATCC 200801 hücreleri kullanılmıştır. Çalışmada boyar maddelerin biyolojik giderimi için en uygun koşullar belirlenmiştir.

Biyosorpsiyon çalışmalarında en önemli çevresel faktörlerden bir tanesi ortamın pH değeridir. Çalışmamızda en uygun pH değerini belirlemek için pH 1,0-7,0 arasında boyar madde çözeltileri hazırlanmış ve en uygun pH değerleri belirlenmiştir. pH değerlerini ayarlamak için 1N HCl ve 1N NaOH çözeltileri kullanılmıştır. Denenen değerler arasında pH 1'de RM13 boyar maddesi için verim %38,05, RV1 boyar maddesi için verim %53,43 olmasına rağmen yüksek  $H^+$  konsantrasyonunun biyosorpsiyonda yanıtıcı etkisi olabileceği düşünülerek uygun değer olarak kabul edilmemiştir. Bu durum, çözeltinin pH değerinin düşmesi ile birlikte artan proton konsantrasyonu ile fungal biyokütle üzerindeki aktif bölgelerin pozitif yükü yüklenmesi ve dolayısıyla boyar madde molekülleri ile elektrostatik etkileşimin arttığı ancak kararsız bir durum sergilemesi nedeni ile uygun değer olarak seçilmemiştir. pH 1'den

sonraki en yüksek verimin gözleendiği pH 2 değeri en uygun değer olarak seçilmiştir. pH 2’de RM13 boyar maddesi için verim %33,24, RS85 boyar maddesi için %38,03 ve RV1 boyar maddesi için verim %33,83 olarak bulunmuştur (Şekil 4.1-4.3).

Literatürde pH’ın biyosorpsiyon kapasitesi için çok önemli olduğu belirtilmiş ve hem boyar maddenin molekül yapısını hem de biyosorbenti etkilediği gözlemlenmiştir (Vijayaraghavan and Yun, 2008). Diğer bir çalışmada ise *Capsicum annuum* biyokütlesi ile Reaktif Mavisi 49 biyosorpsiyonunda biyokütlenin en yüksek biyosorpsiyon kapasiteleri pH 1,0 ve 2,0 değerlerinde gözlenmiştir (Tunalı et. al., 2011).

Tunalı ve arkadaşları, Reaktif Kırmızısı 198 ile *Aspergillus parasiticus* fungal biyokütlesi ile yaptıkları bir çalışmada optimum pH değeri olarak pH 2,0 değerini bildirmişlerdir (Tunalı et. al., 2009). Akar ve arkadaşları, *Agaricus bisporus* makrofungusu ve *Thuja orientalis* kozalağının karışık biyosorbentini kullanarak kesikli ve sürekli sistemde Reaktif Mavisi 49 boyar maddesinin biyosorpsiyonunu çalışmışlar ve optimum pH 1,0 olarak bulmuşlardır (Akar et. al., 2009). Çolak ve arkadaşları, *Paenibacillus macerans* ile yaptığı asidik boyar madde biyosorpsiyonunda optimum pH’ı 1,0 olarak belirlemişlerdir (Çolak et. al., 2009).

pH ile ilgili tüm çalışmalar, biyosorpsiyon kapasitesi açısından pH’ın önemli olduğunu ortaya koymaktadır. pH’ın 2,0 olması hücre yüzeyindeki bağlanma bölgelerinin protonlarla kaplanmasına neden olmuştur. Çalıştığımız RM13, RS85 ve RV1 boyar maddeleri reaktif boyar maddeler olmaları nedeniyle negatif yüklüdür. Boyar madde biyosorbent arasındaki elektrostatik etki pH düştükçe artış göstermektedir. Böylelikle de biyosorpsiyon kapasitesi yükselmektedir. pH’ın arttırılması durumunda da hücre yüzeyi negatif yüklenmekte ve boyar madde ile hücre yüzeyi arasında itme oluşmaktadır. Böylelikle biyosorpsiyon kapasitesi düşmektedir.

Boya konsantrasyonu çalışmasında, RM13 boyar maddesi için 50 ppm’de Q değerleri 41,23, RS85 için 75 ppm’de 54,08 ve RV1 için 50 ppm’de 44,41 olarak bulunmuştur (Şekil 4.4-4.6). Seçilen konsantrasyon değerleri boyar maddelerin giderimde en yüksek biyosorpsiyon kapasitesini sağladığı için uygun bulunmuştur. Seçilen değerlerin arttığı durumlarda verim oranlarında düşme gözlenmiştir. Başlangıç boyar madde konsantrasyonu, sıvı ve katı faz arasındaki bütün moleküllerin kütle transfer dirençlerini yenmek için etkinleştirici bir güçtür (Shukla et. al., 2002).

Fu and Viraraghavan, *T. versicolor* ile yaptıkları renk giderimi çalışmasında 50 mg/L boyar madde derişimleri ve 9 günlük inkübasyon sonucunda indigo carmin, Reaktif Mavisi 15, Asit Violet, Reaktif Siyah 5, Asit Mavisi 25 ve Asit Siyah 45 boyar maddeleri içeren ortamlarda sırası ile 14,90; 37,80; 13,45; 5,65; 27,8 ve 49,0 mg/L renk giderimi sağlandığını rapor etmişlerdir (Fu and Viraraghavan, 2001).

Süre optimizasyonu çalışmasında zamanın artması ile verimliliğin arttığı ancak biyokütlenin doyunluğa ulaşmasının ardından verimliliğin düştüğü gözlenmiştir. Bu çalışmada da her bir boyar madde için en uygun süre 120 dk olarak belirlenmiştir. RM13 için %61,16; RS85 için %32,39 ve RV1 için %82,85 renk giderimi göstermiştir (Şekil 4.7-4.9). 120. dakikadan sonra biyoküttelede bulunan ve boyar maddeler için aktif bağlanma bölgeleri olarak görev yapabilecek bölgeler tamamen kaplanmaktadır. Bu nedenle 120. dakikadan sonra boyar madde ile temas devam edilse bile aktif bölgelerde bağlanabilecek bir bölge olmadığından sonuçta büyük değişiklikler olmamaktadır. Literatürde farklı boya ve boyar maddelerin biyosorpsiyonu için farklı biyosorbentlerin kullanımları sonucunda farklı sürelerde dengeye ulaşıldığı görülmektedir. Tatoba ve arkadaşları, (2011), *Galactomyces geotrichum* ile yaptıkları bir çalışmada temas süresini 24 saat olarak belirlemiştir (Tatoba et al., 2011). Wafaa ve arkadaşları, (2009), *Aspergillus niger* ile Direkt Violet 1 ile yaptıkları bir çalışmada temas süresini 72 saat olarak belirlemişlerdir (Wafaa et al., 2009). Ali ve El-Mohamedy, funguslarla yaptıkları bir çalışmada 9 günlük inkübasyon süresini en yüksek verim alındığı aralık olarak belirlemişlerdir (Ali and El-Mohamedy, 2011).

Çalkalama hızının biyosorpsiyon sürecini biyokütleye boyar maddenin temas etme hızı açısından etkisi olacağı düşünülmüştür. Denenen değerlerin artışı ile % verimin de arttığı gözlemlenmiştir. Ancak büyük ölçekli bir arıtım düşünüldüğünde uygulaması en kolay koşulların sağlanması tercih edileceğinden dolayı çalışmada çalkalama hızının en uygun değeri 150 devir/dk olarak seçilmiştir. RM13, RS85 ve RV1 boyar maddeleri için 150 devir/dk'da elde edilen verimler sırasıyla %43,83; %37,30 ve %67,27'dir (Şekil 4.10-4.12). Knapp ve arkadaşları, Turuncu II boyar maddesinin statik koşullarda %45 oranlarında boyar madde giderimi gerçekleştirirken çalkalamalı koşullarda bu değerlerin %97'lere çıktığını belirtmişlerdir (Knapp et. al.,1996). Yeşilada ve arkadaşları, *F. trogii* pelletlerinin çalkalamalı ve statik ortamlarda Astrazone Kırmızı

FBL'yi renk giderim yeteneğine bakmışlar. Elde ettikleri sonuçlara göre çalkalamalı ortamda 2 saat içinde %72 renk giderimi sağlanırken statik ortamda bu oranın düştüğünü belirtmişlerdir (Yeşilada et. al., 2002). Yine Yeşilada ve arkadaşları tarafından yapılan bir başka çalışmada *Phanerochaete chrysosporium* pelletlerinin indigo boyar maddesinin giderimini çalkalamalı ve statik ortama denemiş ve çalkalamalı ortamdaki renk gideriminin statik ortama göre daha başarılı olduğunu ve %95'lere varan renk giderim sonuçlarına ulaşıldığı ifade edilmiştir (Yeşilada et. al., 2003).

Biyokütle miktarı çalışmasında RM13 boyar maddesi için 0,06 g/25 mL, RS85 için 0,08 g/25 mL, RV1 için 0,04 g/25 mL en yüksek verimi göstermiştir. Verimler sırası ile %98,42; %95,27 ve %95,02 olarak bulunmuştur (Şekil 4.13-4.15). Bir noktaya kadar artan biyosorbent miktarı ile biyosorpsiyon veriminin artmasının nedeni boyar madde moleküllerinin daha fazla bağlanabilecek bir yüzey alanına kavuşması ile açıklanabilir (Crini et al., 2007). Elde edilen grafiklere bakıldığında RM13 boyar maddesi için 2,4 g; RS85 için 3,2 g; RV1 için 1,6 g değerinden sonra %100'e yakın olarak gözlenen biyosorpsiyon veriminde önemli bir değişikli olmayıp sabit olarak kalmıştır. Buna göre en yüksek biyosorpsiyon veriminin gözlemlendiği değerlerin karşılık geldiği biyosorbent miktarının ortam derişimi sabit boyar maddelerin maksimum ölçüde biyosorplanmaya yetecek miktar olduğu anlaşılmaktadır. Belirli bir biyosorbent miktarından sonra ortamda biyosorplanacak boyar madde kalmamaktadır. Sonuç olarak RM13 boyar maddesi için 2,4 g; RS85 için 3,2 g; RV1 için 1,6 g/L gibi düşük miktarla manyetik nanopartikül ( $Fe_3O_4$ ) yüklü *Trametes versicolor* hücreleri ile oldukça yüksek bir verime ulaşılmıştır. Büyük ölçekli düşünenecek olursak az miktarda biyokütle kullanımı ile elde edilen giderim yüzdeleri oldukça yüksek bir başarıya sahiptir (Gao et al., 2010).

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

Optimizasyon çalışmasının son basamağı olan sıcaklık optimizasyonu çalışmasında 20-40 °C arasındaki değerler denenmiş olup en yüksek verim 35 °C'de elde edilmiştir. 35 °C'de RM13 % 98,30; RS85 % 96,02 ve RV1 % 98,56 verim göstermiştir (Şekil 4.16-4.18). Bu sıcaklığın çevresel uygulamalar açısından ulaşılabilir olduğu söylenebilir. Şekil 4.16, Şekil 4.17, Şekil 4.18 incelendiğinde sıcaklığın 35 °C'ye kadar ki kısmında biyosorpsiyon veriminin arttığı ve bu sıcaklıktan sonra ise verimin azaldığı görülmektedir.

Çetin ve Dönmez, (2005), tarafından yapılan çalışmada, tekstil boyar madde atıksularından izole edilerek melasta büyütülmüş karışık kültürlerle kesikli bir anaerobik sistemde tekstil atıksularından yüksek renk giderimi için optimum şartları belirlemiştir. Renk giderimi için optimum pH değeri bütün boyar madde numuneleri için 8 olarak tespit edilmiştir. 24 saatlik çalkalamalı süresi baz alınarak yapılan uygulamada, karışık kültürlerin en yüksek renk giderme oranı Reaktif Kırmızı RB için %94,9, Reaktif Siyahı B için %91, Remazol Mavisi için %63,6 olarak bulunmuştur. 12 saat inkübasyon süresi ve 35 °C'de Reaktif Kırmızı RB için renk giderimi %82-98 civarında elde edilmiştir (Çetin ve Dönmez, 2005).

Magnetotaktik bakteriler hariç tüm mikrobiyal hücreler manyetik bir özellik içermedikleri için bu mikroorganizmaların manyetik ayırma sürecinden önce manyetik hale getirilmesi gerekmektedir. Biyosorbenti manipüle ederek manyetik özellik kazandırıldığı çalışmalar literatürde mevcuttur. Bira mayası hücrelerinin ferro sıvı ile stabilize edilmiş perklorik asitle modifikasyonu manyetikten sorumlu maddenin oluşumunu sağlamış ve bu da suda çözünebilen çeşitli boyar maddelerin uzaklaştırılmasında etkili bir adsorbent olarak kullanımına imkan tanımıştır. Manyetik olarak etiketlenmiş hücrelerin maksimum adsorpsiyon kapasitesi nispeten yüksektir ve bu değer manyetik hale getirilmemiş diğer maya hücrelerinin biyosorpsiyon verimleri ile karşılaştırılabilir düzeydedir (Aksu and Donmez, 2003). Safarikova ve arkadaşlarının yaptıkları benzer bir çalışmada manyetik bira mayası hücrelerinin adsorbent olarak kullanıldığı deneyde manyetik hücrelerin maksimum adsorpsiyon kapasitelerinin boyar maddeye göre değişkenlik gösterdiği, en yüksek değerinde (yaklaşık 220 mg/g kuru manyetik adsorbent) anilin mavisi için bulunduğu ortaya konmuştur (Safarikova et. al., 2005). Aynı araştırma ekibi, bu şekilde elde edilen biyosorbenti sadece boyar madde ve



metal giderimi için değil aynı zamanda hücrelerin etkin, ucuz ve toksik olmayan bir biyokatalist gibi kullanımına da olanak vermiştir (Safarikova et. al., 2009). Safarik ve arkadaşları (2007), perklorik asit ile manyetik özellik kazandırdıkları *Kluyveromyces fragilis* hücreleri ile yapmış oldukları çalışmada yedi farklı boyar maddenin (kristal viyole, amido siyah 10B, kongo kırmızısı, Saturn mavi LBRR, Bismarck kahverengi, acridine turuncu ve safranin O) renk giderim yeteneğini değerlendirmişlerdir. Elde ettikleri verilere göre manyetik özellik kazandırılmış kuru *Kluyveromyces fragilis* hücreleri tarafından gram başına 29,9 mg (amido siyah 10B) ile 138,2 mg (safranin O) arasında giderim elde ettiklerini belirtmişlerdir (Safarik et. al., 2007). Uzun ve arkadaşları (2011), perklorik asit ile manyetik özellik kazandırdıkları *Saccharomyces cerevisiae subsp. uvarum* hücreleri ile sentetik çözeltilerde  $\text{Cu}^{+2}$  metal iyonu giderimi çalışmışlardır. 25 °C’de, maksimum  $\text{Cu}^{+2}$  iyon gideriminin 1,2 mmol/g olduğunu, pH’ın artmasıyla giderimin arttığını ve pH 4’de maksimuma ulaştığını belirtmişlerdir. Ayrıca sentetik atıksudan ağır metal iyonlarında biyosorpsiyonunu da inceleyip, biyosorpsiyon kapasitesinin  $\text{Cu}^{+2}$  için 0,92 mmol/g;  $\text{Hg}^{+2}$  için 0,52 mmol/g ve  $\text{Ni}^{+2}$  için de 0,28 mmol/g olduğunu belirtmişlerdir (Uzun et. al., 2011). Perklorik asit ile manyetik özellik kazandırdıkları *Saccharomyces cerevisiae subsp. uvarum* hücreleri ile yapılan bir başka çalışmada da sentetik çözeltilerde  $\text{Hg}^{+2}$  iyonlarının biyosorpsiyon-desorpsiyon kapasiteleri araştırılmıştır. Biyosorpsiyon kapasitesinin 35 °C sıcaklıkta maksimum 114,6 mg/g olduğu belirtilmiştir. Ayrıca sentetik atıksudan ağır metal iyonlarının biyosorpsiyonu da incelenmiştir. Biyosorpsiyon kapasitelerinin  $\text{Cu}^{+2}$  için 29,9 mg/g,  $\text{Hg}^{+2}$  için 76,2 mg/g,  $\text{Ni}^{+2}$  için 14,1 mg/g ve  $\text{Zn}^{+2}$  için 11,8 mg/g olduğu belirtilmiştir (Yavuz et. al., 2006). Xu ve arkadaşları (2013), Ca-aljinat ve manyetik nanopartikül demir oksit ile modifiye ettikleri immobilize *Phanerochaete chrysosporium* hücreleri ile Pb(II) giderimi çalışmışlardır. 35 °C sıcaklıkta ve pH 5’de %96,03 giderim elde ettiklerini belirtmişlerdir. Ayrıca maksimum biyosorpsiyon kapasitesinin; 500 mg/L Pb(II) içeren örnekte; 185,25 mg/L olarak belirtmişlerdir (Xu et. al., 2013). Çizelge 5.1, manyetik olarak modifiye edilmiş çeşitli mikrobiyal hücrelerin (Safarik et. al., 2002; Safarikova et.a l., 2005; Safarik et. al., 2007) ve bu çalışmada kullanılan *T.versicolor* 200801’in suda çözünebilir organik boyar maddeler için maksimum biyosorpsiyon kapasitelerini göstermektedir.

**Çizelge 5.1** Suda çözünebilen organik boyar maddeler için manyetik modifiye edilmiş bazı mikrobiyal hücrelerin maksimum biyosorpsiyon kapasiteleri (Safarik and Safarikova, 2007)

Boya	C.I veya CAS no	<i>S. cerevisiae</i>	<i>S. cerevisiae</i> subsp. <i>uvarum</i>	<i>Kluyveromyces fragilis</i>	<i>T. versicolor</i> 200801
Maksimum biyosorpsiyon kapasiteleri (mg/g)					
Akridin turuncu	46005	82,8	-	62,2	-
Amido siyah 10B	20470	-	11,6	29,9	-
Anilin mavisi	42755	430,2	228,0	-	-
Bismarck kahverengi	21000	-	-	75,7	-
Kongo kırmızısı	22120	-	93,1	49,7	-
Kristal viyole	42555	85,9	41,7	42,9	-
Malaşit yeşili	42000	19,6	-	-	-
Safranin O	50240	90,3	46,6	138,2	-
Saturn mavisi LBRR	34140	-	-	33,0	-
RM13	181575	-	-	-	118,07
RS85	71872-81-6	-	-	-	125,86
RV1	182130	-	-	-	112,11

Manyetik nanopartikül ( $Fe_3O_4$ ) yüklü *Trametes versicolor* hücreleri ile oluşturulan biyosorbent sistemi ile gerçekleştirilen biyosorpsiyon çalışmalarında tüm optimizasyondan sonra elde edilen optimum koşullarda, aynı biyokütlenin modifiye edilmemiş doğal hali kullanılmış ve manyetik hali ile elde edilen boyar madde

biyosorpsiyon verimleri ile karşılaştırılmıştır (Çizelge 4.3). Bu veriler ışığında RM13 boyar maddesinin biyosorpsiyon verimi manyetik biyosorbent ile yapıldığında %98,3 olurken doğal biyosorbent ile %94,13 olmuştur. RS85 boyar maddesi için manyetik biyosorbent ile %96,02 iken doğal biyosorbent ile %89,73; RV1 boyar maddesi için ise manyetik biyosorbent ile %98,56 olurken doğal biyosorbent ile bu sonuç %87,71 olmuştur. Doğal biyosorbent kullanıldığında biyosorpsiyon veriminde ortaya çıkan bu düşüş; biyosorbentin manyetik modifikasyonunda kullanılan glutaraldehitten kaynaklanıyor olabilir.

RM13, RS85 ve RV1 boyar maddelerinin biyosorpsiyonu için belirlenen optimum koşullarda manyetik nanopartikül ( $Fe_3O_4$ ) yüklü *Trametes versicolor* hücreleri ile oluşturulan biyosorbent sisteminin yüzeyindeki değişimleri belirleyebilmek için FT-IR analizleri yapılmıştır. Her bir boyar madde için biyosorpsiyon öncesinde ve sonrasında FT-IR bantlarında meydana gelen değişimler Çizelge 4.4’de verilmiştir.

Şekil 4.20, *T. versicolor* biyokütlesinin FT-IR spektrumu; Şekil 4.21 ise manyetik nanopartikül ( $Fe_3O_4$ ) yüklü *T. versicolor* biyokütlesinin FT-IR spektrumu göstermektedir. Her bir boyar madde için ayrı ayrı biyosorbent ile temas sonrasında yüzeydeki, yapısal değişimler Şekil 4.21, Şekil 4.22, Şekil 4.23’de ve Çizelge 4.4’de verilmiştir. Burada görülen ve biyosorpsiyonda rolü olabilecek ilgili biyomoleküllerin piklerindeki değişimler söz konusu boyar maddelerin biyosorpsiyondan sorumlu gruplar olabileceklerini düşündürmektedir.

RS85, RM13 ve RV1 boyar maddelerinin biyosorpsiyonu için belirlenen optimum koşullarda manyetik nanopartikül ( $Fe_3O_4$ ) yüklü *T. versicolor* biyokütlesi ile oluşturulan biyosorbent sisteminin yüzeyindeki değişimleri belirleyebilmek için FT-IR analizleri yapılmıştır. Her bir boyar madde için biyosorpsiyon öncesinde henüz manyetik özellik kazandırılmamış *T. versicolor* biyokütlesinin yüzeyindeki grupların durumu Şekil 4.19’da, manyetik nanopartikül ( $Fe_3O_4$ ) yüklü *T. versicolor* biyokütlesinin yüzeyindeki grupların durumu Şekil 4.20’de görülmektedir. Her bir boyar madde için ayrı ayrı biyosorbent ile temas sonrasında yüzeydeki, yapısal değişimler Şekil 4.21, 4.22, 4.23’de ve Çizelge 4.4’de verilmiştir. Burada görülen ve biyosorpsiyonda rolü olabilecek ilgili biyomoleküllerin piklerindeki değişimler söz

konusu boyar maddelerin biyosorpsiyondan sorumlu gruplar olabileceklerini düşündürmektedir.

3600-2800  $\text{cm}^{-1}$  hidrojen bağ bölgesinde yaklaşık 3400  $\text{cm}^{-1}$  görülen adsorpsiyon bantları –OH veya –NH grubundan dolayı görülebilir. 3200-2800  $\text{cm}^{-1}$  bağ bölgesinde –CH alifatik ve aromatik gruplarından kaynaklı adsorpsiyon bantları görülebilir. Çizelge 4.4’de belirtildiği gibi biyosorbent, manyetik biyosorbent ile manyetik biyosorbentin boyar maddeler ile temasından sonra 3400  $\text{cm}^{-1}$  civarında –OH ve –NH gerilme titreşimleri görülebilir. 2924-2307  $\text{cm}^{-1}$  aralığında –CH gerilim titreşimlerinin simetrik ve asimetrik bantları görülebilir.

Biyosorbent, manyetik biyosorbent ile manyetik biyosorbentin boyar maddeler ile temasından sonra titreşim bantları incelenmiş ve karakteristik bantlarda pozisyonlardaki değişimler belirlenmiştir. Tüm biyosorbentlerde 1657-1547  $\text{cm}^{-1}$  aralığında fungal biyosorbentin karakteristik iki bandı görülebilir. 1460-1385  $\text{cm}^{-1}$  aralığında gelen bantlar tüm biyosorbentlerin metil gruplarından kaynaklanan eğilme ve makaslama titreşimleri olduğu düşünülmektedir. Ayrıca 1049  $\text{cm}^{-1}$  civarında tüm biyosorbentlerde –C–O gerilme titreşimleri görülebilir. Tüm biyosorbentlerde 858-615  $\text{cm}^{-1}$  aralığında –C–H aromatik eğilme titreşimleri görülebilir.

Boyar maddeler alıcı ortamlarda ışık geçişini engellemekte, sıcaklık artışına sebep olmakta ve doğal süreçleri olumsuz etkilediği çok iyi bilinmektedir. Bu durumla birlikte boyar maddelerin kendilerinin ya da alıcı ortamda çeşitli mikroorganizmaların metabolik faaliyetleri sonucu oluşan boyar maddelerin yıkıma uğratılması sonucunda kalan bileşiklerin toksik etki oluşturması da önemli bir sorundur. Bu çalışma kapsamında denene boyar maddelerin toksisitesi renk giderimi çalışması öncesinde belirlenmiştir. Renk giderimi çalışmasından sonra da toksisitedeki değişim takip edilmiştir. Toksikite çalışmaları Microtox yöntemi kullanılarak araştırılmıştır. Toksikite belirleme çalışmalarında pek çok standart yöntem kullanılabilir. Microtox hızlı ve güvenilir sonuçlar vermesi nedeni ile seçilmiştir.

Mikrobiyal toksisite testi sonuçlarına göre elde edilen veriler umut vericidir. Çalışmamızda yapılan toksisite testinde; RM13 boyar maddesinin konsantrasyonun 5. dakika  $\text{EC}_{50}$  değeri renk giderimi öncesi %4 bulunurken, renk giderimi sonrası bu değer %85 bulunmuştur. 15. dakika  $\text{EC}_{50}$  değerleri ise renk giderimi öncesi %5, renk giderimi

sonrasında bu değer %100 bulunmuştur. RS85 boyar maddesinin konsantrasyonun 5. dakika  $EC_{50}$  değeri renk giderimi öncesi %5 bulunurken, renk giderimi sonrası bu değer %73 bulunmuştur. 15. dakika  $EC_{50}$  değerleri ise renk giderimi öncesi %6, renk giderimi sonrasında bu değer %80 bulunmuştur. Son olarak RV1 boyar maddesinin 5. dakika ve 15. Dakika  $EC_{50}$  değerleri renk giderimi öncesi % 6, renk giderimi sonrasındaki  $EC_{50}$  değerleri ise %100 bulunmuştur. Toksikitedeki bu değişim bize biyosorbent ile muamele edilmiş boyar maddelerin önemli ölçüde toksisitesinin azaldığını göstermiştir (Şekil 4.24-4.29 ve Çizelge 4.5).

İzoterm deneylerinden elde edilen sonuçlar Şekil 4.30 ve 4.31'deki grafiklerde gösterilmiş ve hesaplanan izoterm sabitleri ise Çizelge 4.6'da verilmiştir. Langmuir izotermi grafiğine göre çalışılan üç boyar madde olan RS85, RV1 ve RM13 için  $R^2$  değerleri sırası ile 0,991; 0,990 ve 0,996 şeklinde bulunarak Langmuir izotermi ile iyi bir uyum gösterdiği bulunmuştur. Elde edilen  $q_{mak}$  ve  $b$  değerleri sırasıyla en yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon enerjisi ile ilişkili Langmuir sabitleridir (Çizelge 4.6).  $C_e$  değerlerine karşı  $C_e/q_e$  değerlerinin grafiğe geçirilmesi ile elde edilen doğrunun eğim ve kesme noktasından Langmuir sabitleri bulunmuştur.  $R_L$  değerleri her üç boyar madde için hem 10 mg/L hem de 50 mg/L için ayrı hesaplanmış ve Çizelge 4.6'da verilmiştir. Her üç boyar madde için  $R_L$  değerleri göz önüne alındığında biyosorpsiyon sürecinin istemli olduğu düşünülebilir ( $0 < R_L < 1$ ).

Freundlich izoterm deneyinin sonuçlarına göre de çalışılan üç boyar madde olan RS85, RV1 ve RM13 için  $R^2$  değerleri sırası ile 0,985; 0,968 ve 0,872 bulunmuştur. Sonuçların Freundlich izotermi ile iyi bir uyum gösterdikleri gözlemlense de Langmuir izotermi her üç boyar madde için daha uygun görülmüştür. Burada  $\ln C_d$  değerlerine karşı  $\ln q_d$  değerleri geçirilerek elde edilen doğruların eğim ve kesme noktalarından Freundlich sabitleri hesaplanmıştır. Yüksek  $K_f$  değerleri kolay adsorplanmayı temsil etmektedir. Çalışılan üç boyar madde içinde RM13'ün diğer boyar maddelere göre daha kolay adsorblanabildiğini söylemek mümkündür.  $n$  değerleri ise, adsorpsiyon bağının kuvvetli olup olmaması ile ilgilidir.  $1/n$ 'nin değeri 0 ve 1 arasında ise bu durum adsorpsiyonun elverişli olduğunu gösterir. Buna göre her üç boyar madde için de elde edilen  $1/n$  değerleri manyetik nanopartikül yüklü *T. versicolor* biyokütlesi ile biyosorpsiyona elverişli olduğunu göstermektedir.

Termodinamik  $K$  (ya da  $b$ ) denge sabiti olup bir reaksiyonun denge sabiti ile termokimyasal özellikleri arasındaki ilişkiyi  $\Delta G^0 = -RT \ln(b)$  denklemi ortaya koymaktadır.  $K$  denge sabiti hesabından sonra reaksiyonun serbest enerji değişikliği,  $\Delta G^0$  (kJ/mol) değerleri hesaplanmıştır. Bir reaksiyonun itici gücü Gibbs serbest enerji ( $\Delta G^0$ ) ile ifade edilir.  $\Delta G^0$  hesaplandıktan sonra  $\ln b$  (ya da  $\ln K$ ) değerlerine karşı biyosorpsiyon esnasında çalışılan farklı 3 sıcaklık (20-30 ve 40 °C)  $1/T$  (°C+273K) grafiğe geçirilerek sürecin diğer termodinamik parametreleri hesaplanmıştır. Grafiğin eğimi  $\Delta H^0/R$  değerini, grafiğin ekseni kestiği başlangıç noktası ise  $\Delta S^0/R$  değerini vermiştir. Bu denklemde  $\Delta S^0$  (kJ/mol/K) sistemin entropi değişimini ve  $\Delta H^0$  ise entalpi değişimini vermiştir. Sabit basınç altında gerçekleştirilen bir reaksiyonun entalpi değişimi, adsorpladığı ısıya eşittir. Entropi ise bütün sistemlerin dengeye ulaşmak için çalıştığını söyler, sistem dengeye ulaşıncaya dek iş yapar (Aksoy, 2008). Hesaplanan tüm termodinamik parametrelerine ait sonuçlar Çizelge 4.7’de verilmiştir.

Doğal olarak bir sistem en düşük enerjiye ve en yüksek entropiye ulaşma eğilimindedir. 20, 30 ve 40 °C’deki biyosorpsiyon süreci için hesaplanan  $\Delta G$  değerlerine bakıldığında sıcaklık artışı ile enerji gereksinimi de artmıştır. Bunun dışında RM13 ve RS85 boyar maddeleri için elde edilen  $\Delta H$  değerleri de her iki adsorpsiyon sürecinin ekzotermik olduğunu göstermektedir. RV1 için ise bu sürecin endotermik olduğu görülmüştür.

Manyetik nanopartikül ( $Fe_3O_4$ ) yüklü *T. versicolor* biyokütlesinin farklı sıcaklıklarda (20, 30 ve 40 °C) RS85, RV1 ve RM13 biyosorpsiyon performansına ait veriler Şekil 4.32, 4.33 ve 4.34’de verilmiştir. Bu grafikte biyosorpsiyon süreci için farklı sürelerdeki kapasite değerlerine ait veriler yer almaktadır. Biyosorpsiyon kinetiği 5-1440 dk arasında izlenmiş olup, her üç boyar madde için biyosorpsiyonun 720. dakikada ulaştığı görülmektedir. Bu veriler ışığında sıcaklığın bu süreçte artırıcı bir faktör olduğu görülmektedir.

Deneysel biyosorpsiyon verilerine uygulanan Lagergren yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve tanecik içi difüzyon modellerine ait grafikler çizilmiş ancak yalancı ikinci dereceden modelden elde edilen  $q_{maksimum}$  değerlerinin  $q_{deneysel}$  değerlerine yakın olması ve  $R^2$  değerlerinin yüksek olması nedeni ile her üç boyar maddenin biyosorpsiyonunun da bu modele uygunluk gösterdiğini söyleyebiliriz (Şekil 4.35-4.37).

Lagergren yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece kinetik ve tanecik içi difüzyon modellemelerine ait parametreler Çizelge 4.8-4.9 ve 4.10'da verilmiştir.

Şekil 4.38'de doğal *T.versicolor* biyokütlesinin yüzey görüntüsünde bağlanmaya elverişli pürüzlü ve gözenekli bir yapısı vardır, bu yapı biyosorbentin boyar madde ile etkileşimini olası kılmaktadır. Şekil 4.39'da manyetik nanopartikül ( $Fe_3O_4$ ) yüklü *T. versicolor* biyokütlesinin yüzey görüntüsü yer alırken Şekil 4.40-4.42, her üç boyar madde yüklü manyetik biyosorbentleri göstermektedir.

*Trametes versicolor* kuru biyokütlesinin SEM görüntüsü ile manyetik nanopartikül ( $Fe_3O_4$ ) yüklü *T. versicolor* biyosorbentinin yüzey görüntüsü karşılaştırıldığında; manyetik hale getirilmiş biyosorbentin yüzeyinde pürüzlerin arttığı ve dolayısı ile daha geniş bir yüzey alanının elde edildiği düşünülebilir (Şekil 4.38-4.39). Ancak, biyokütlenin üzerindeki bu pürüzlü yapı doğal olarak yüzeye yapılandırılan  $Fe_3O_4$  den ibaret olacaktır. Dolayısı ile sadece görsel olarak yapının pürüzlü olmasının yüzeyi artırdığını ve etkin bir biyosorbentin geliştirildiğini söyleyebilmek için EDX analizlerinin de değerlendirilmesi yerinde olacaktır.

EDX analizleri iki açıdan önemlidir. Birincisi biyosorbent yüzeyinde *Fe* miktarındaki artışla yüzeyin  $Fe_3O_4$  ile başarılı bir biçimde kaplandığının göstergesi olacaktır. İkincisi eğer boyar maddelerin yüzeye tutunmasında  $Fe_3O_4$  ün yapısındaki *Fe* ile bir yer değiştirme etkileşimi varsa bu konuda fikir sahibi olmamızı sağlayacaktır. Çizelge 4.11'den de görülebileceği gibi doğal *T. versicolor* biyokütlesinin yüzeyinde çok düşük miktarda *Fe*'ye rastlanılmıştır. Ancak manyetik hale getirmek üzere yüzeye  $Fe_3O_4$  kaplanması ile yüzeydeki *Fe* miktarının önemli düzeyde arttığı görülmektedir. Bu durum biyokütlenin manyetik hale getirilmesi amacı ile *Fe* yüklenmesinin başarılı bir şekilde yapıldığını göstermektedir (Çizelge 4.12). Elde edilen manyetik *T. versicolor* biyokütlesi belirlenen optimum koşullarda RS85, RV1 ve RM13 boyar maddeleri ile karşılaştığında renk giderimi üzerine *Fe* iyonları ile ilgili bir mekanizmanın etkili olmadığı görülmektedir (Çizelge 4.11-4.13). İlgili EDX analiz sonuçları incelendiğinde; boyar madde ile temas etmemiş biyokütlenin analizindeki *Fe* miktarına göre boyar maddeler ile karıştırılmış biyosorbentlerdeki yüzey analizlerindeki *Fe* miktarının oransal olarak arttığı görülmektedir. Bu durum boyar maddelerin her üçü için de yüzeyde *Fe* den farklı bir bileşene ilgisinin olduğunu göstermektedir. Boyar maddeler

ile temas eden manyetik biyokütlerdeki  $C$  miktarındaki azalma dikkat çekici olmakla birlikte burada boyar maddelerin  $C$  ile bir kompleksleşme oluşturabileceği düşünülmektedir. Ayrıca elde edilen sonuçlara göre biyokütlenin manyetik hale getirilmesi ile biyosorbent özelliğinde bir gelişme olmadığı sadece ortamdaki santrifüj gibi bir uygulama gereksinimi olmadan manyetik özellikten yararlanılarak kolaylıkla ortamdaki biyokütlenin alınmasına hizmet edeceği görülmüştür. Bu durum endüstriyel uygulamalarda ortamdaki biyokütlenin uzaklaştırılmasında önemli bir üstünlük sunmaktadır. Manyetik biyokütlenin her üç boyar madde içinde manyetik olmayan biyokütleyle kıyasla daha fazla boyar madde giderdiği Çizelge 4.3'de görülmektedir. Burada manyetik biyokütle ile giderimin biraz daha fazla olması EDX analizlerinden de açıkça görülebileceği gibi yüzeydeki  $Fe$  ile ilişkili değildir. Burada  $Fe_3O_4$  biyokütle yüzeyine yapıştırılması sürecinde glutraldehit uygulamasının yapılmasının etkili olabileceği düşünülmektedir. Glutraldehit ile biyokütle yüzeyindeki biyosorpsiyonda etkili olmayan yüzey bileşenlerinin ortamdaki uzaklaştırıldığı bilinmektedir. Böylece biyosorbent yüzeyinde hedef moleküle ilgisi olan bileşenler oransal olarak artmış olacaktır. Glutraldehit uygulamalarının etkin biyosorbent elde edilmesinde daha önce başarılı biçimde kullanıldığı çeşitli araştırmacılar tarafından rapor edilmiştir (Çabuk et al., 2005, Yan and Viyarahavan, 2000). Manyetik biyokütle ile biraz daha yüksek giderimin elde edilmesinde bu durum etkili olabilir. MKM görüntüleri incelendiğinde (Şekil 4.43-4.45) biyokütlenin yüzeyinde önemli oranda homojen bir kaplamanın olduğu görülmekle birlikte tüm yüzeyde aynı oranda  $Fe_3O_4$  kaplamasının yapılamadığı da görülmektedir. Bu durumda glutraldehit ile muamele görmüş ancak  $Fe_3O_4$  ile kaplanmadan kalmış biyokütle bölgelerinin de olabileceği görülmektedir. Her üç boyar madde için manyetik *T. versicolor* biyokütlenin manyetik özelliğinin boyar madde gideriminde etkin olmadığı, doğal *T. versicolor* biyokütlesi ile karşılaştırıldığında % giderim açısından biraz daha etkin olmasının nedeni olarak bu glutraldehit ile muamele görmüş bölgelerden kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

Çalışmada hazırlanan numunelerin görüntülerini manyetik kuvvet mikroskopunda alabilmek için biyosorbentler üç farklı oranda manyetik ile karıştırılmıştır. Bu üç görüntü (Şekil 4.43-4.45) karşılaştırıldığında manyetik tanecik konsantrasyonu arttıkça görüntülerin kırmızı ve sarı renk ağırlıklı olduğu



görülmektedir. Bu da orta ve üzeri şiddetteki manyetik kuvvetin var olduğunu göstermektedir. Beyaz renkli yada parlak bölgeler ise oldukça şiddetli manyetik kuvvetlerin varlığını göstermektedir. Siyah bölgelerde hiçbir manyetik kaynağın ya da parçacığın olmadığını göstermektedir. Eğer numuneler manyetik olmasaydı numunelerin görüntüleri tamamen siyah görünecektir. Görüntülerdeki beyaz ve parlak noktacıklar ve kırmızı dalgalar numunelerdeki manyetik parçacıkların var olduğunu doğrulamaktadır. Siyah bölgeler ise manyetize olmamış parçacıklarında yapı içerisinde olduğunu göstermektedir.

Bu çalışmada geniş alanlarda düşük konsantrasyonda bulunan çeşitli ksenobiyotik maddeleri uzaklaştırmak için etkin bir şekilde kullanılan biyosorpsiyon süreci gerçekleştirilmiştir. Çalışmada elde edilen verilere göre manyetik nanopartikül ( $Fe_3O_4$ ) yüklü *T. versicolor* biyokütlesi ile RM13, RS85 ve RV1 boyar maddeleri başta olmak üzere tekstil endüstrisinde kullanılan boyar maddelerin giderimi için alternatif bir biyosorbent geliştirilmiştir. Elde edilen optimum koşullarda seçilen boyar maddeler için toksisitedeki azalma ve uygulama kolaylığı ile başarılı olarak nitelendirilebilecek sonuçlar doğrultusunda çevresel uygulamalar içinde önemli bir biyosorbent geliştirildiği söylenebilir.

Manyetik olarak modifiye edilmiş *T. versicolor* hücreleri, reaktif boyar maddelerin uzaklaştırılmasında kullanılabilecek manyetik afiniteli bir adsorbent olması açısından umut vaat edicidir. Bununla birlikte biyolojik olarak aktif diğer bileşiklerle de etkileşime sokularak yeni kompozit malzemeler elde edilebilir ve bu malzemeler ağır metal iyonları gibi çeşitli ksenobiyotiklerin uzaklaştırılmasında kullanılabilir. Standart laboratuvar ekipmanları ve rutin manyetik ayırma süreçleri, manyetik olarak modifiye edilmiş mikroorganizmaların analitik süreçlerde uygulamasına imkan tanımaktadır. Sonuç olarak bu tez çalışmasında da olduğu gibi manyetik ayırma ile kirleticiler atıksulardan çok daha hızlı ve etkili bir şekilde uzaklaştırılabilmekte ve adsorbent rejenerasyonla tekrardan rahatlıkla kullanılabilir.

## KAYNAKLAR DİZİNİ

- Akar, S.T., Görgülü, A., Kaynak, Z. et. al., 2009, Biosorption Reactive Blue 49 dye under batch and continuous mode using a mixed biosorbent of macro-fungus *Agaricus bioporus* and *Thuja orientalis* cones, *Chemical Engineering Journal*, 148, pp. 26-34.
- Aksoy, S., 2008, Farklı boy gruplarında fitoplanktonik organizmalar kullanılarak atıksulardan Cr<sup>+6</sup> biyosorpsiyonu, GYTE Yüksek Lisans Tezi, 76 s.
- Aksoy, S., 2008, Farklı boy gruplarında fitoplanktonik organizmalar kullanılarak atıksulardan Cr<sup>+6</sup> biyosorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknolojisi Enstitüsü, 76 s.
- Aksu, Z. and Donmez, G., 2003, A comparative study on the biosorption characteristics of some yeasts for Remazole Blue reactive dye, *Chemosphere*, 50, 1075–1083.
- Aksu, Z., 1988, Atıksulardaki ağır metal iyonlarının yeşil alglerden *Chlorella vulgaris*'le biyosorpsiyonunun kesikli düzende karıştırmalı ve akışkan yatak tepkime kaplarında incelenmesi, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 190 s.
- Aksu, Z., 2004, Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review, *Process Biochem*, 40, 997-1026.
- Aksu, Z., and Cagatay, S.S., 2006, Investigation of biosorption of Gemazol Turquoise Blue-G reactive dye by dried *Rhizopus arrhizus* in batch and continuous systems, *Sep Purif Technol*, 48, 24–35.
- Aktaş, N., Çiçek, H., Ünal, A., et. al., 2001, Reaction kinetics for laccase-catalyzed polymerization of 1-naphthol” *Bioresource Technol.*, 80, 1, pp. 29-36.
- Akyol, A.E., 2008, Reaktif tekstil boyası içeren atıksuların biyolojik yöntemlerle arıtılması, Yüksek lisans tezi, Kırıkkale Üniversitesi, 54 s.
- Ali, N.F., El-Mohamedy, R.S.R., 2011, Microbial decolourization of textile waste water, *Journal of Saudi Chemical Society*, 122, 117–123.
- Amaral, P.F.F., Fernandes, D.L.A., Tavares, A.P.M., Xavier, A.B.M.R., Cammarota, M.C., Coutinho, J.P.A., Coelho, M.A.Z., 2004, Decolorization of Dyes From Textile Wastewater by *Trametes versicolor*, *Environ. Technol.*, 25: 1313–1320.

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Arslan, H.A., 2004, Bazı Boyar Madde Gruplarının Aktif Çamur Biyokütlesi Tarafından Adsorplanabilme Özelliği, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, 55 s.

Arslan, S., 2011, Sulu ortamdan reaktif kırmızı198 boyar maddesinin giderimi için *Thamnidium elegans* fungal biyokütlesinin biyosorpsiyon özelliklerinin incelenmesi, Yüksek lisans tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, 101 s.

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

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

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

Badruddoza, A.Z.M., Tay, A.S.H., Tan, P.Y., Hidajat, K., Uddin, M.S., 2011, Carboxymethyl-beta-cyclodextrin conjugated magnetic nanoparticles as nano-adsorbents for removal of copper ions: Synthesis and adsorption studies, J. Hazard. Mater. 185, 1177–1186.

Bahaj, A. S., Ellwood, D. C., & Watson, J. H. P., 1991, Extraction of heavy metals using microorganisms and high gradient magnetic separation, IEEE Transactions on Magnetism, 27, 5371–5374.

Banat, I.M., Nigam, P., Singh, D. and Marchant, R., 1996, Microbial Decolorization of Textil-Dye Containing Effluents: A Review. Bioresource Technology, 58, 217-227.

Başer, İ., 1992, Tekstil Teknolojisi, Marmara Üniversitesi Basımevi, Yayın No: 634, 13–14.

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

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Bayramoglu, G., Arica, M.Y., 2007, Biosorption of benzidine based textile dyes Direct Blue 1 and Direct Red 128 using native and heat-treated biomass of *Trametes versicolor*. J. Hazard. Mater, 143, 135–143.
- Bireller, E.S., 2011, Doğal ve ön işlem uygulanmış *Saccharomyces cerevisiae* biyokütelleri ile sulu çözeltilerdeki bazı tekstil boyar maddelerinin renk giderimi koşullarının araştırılması, Yüksek lisans tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, 93 s.
- Blanquez, P., Casas, N., Font, X., Gabarrell, X., Sarra, M., Caminal, G. and Vicent, T., 2004, Mechanism of Textile Metal Dye Biotransformation by *Trametes versicolor*, Water Research, 38: 2166-2172.
- Brady, D., Nigam, P., Marchant, R., McHale, L., & McHale, A. P., 1996, Ethanol production at 45 °C by *Kluyveromyces marxianus* IMB3 immobilized in magnetically responsive alginate matrices. Biotechnology Letters, 18, 1213–1216.
- Brahimi-Horn, M.C., Lim, K.K., Liany, S.L., and Mou, D.G., 1992, Binding of textile azo dyes by *Mirothecium verrucaria* Orange II, 10B (blue) and R (red) azo dye uptake for textile wastewater decolourization. J Ind Microbiol, 10, 245–61.
- Brodelius, P., & Vandamme, E. J., 1987, Immobilized cell systems. In H.-J. Rehm & G. Reed (Eds.), Biotechnology: vol. 7a. Enzyme technology (pp. 405–464). Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft.
- Bustard, M., McMullan, G., and McHale, A.P., 1998, Biosorption of textile dyes by biomass derived from *Kluyveromyces marxianus* IMB3, Bioprocess Eng. 19, 427–30.
- Carliell, C.M., Barclay, S.J., Buckley, C.A., 1996, “Treatment of Exhausted Reactive Dye bath Effluent Using Anaerobic Digestion: Laboratory and Full-Scale Trials”, Water SA. 22(3), 225-233.
- Chang, Y.C., Chen, D.H., 2005, Preparation and adsorption properties of monodisperse chitosan-bound Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles for removal of Cu(II) ions, J. Colloid Interface Sci. 283, 446–451.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Chen, Y.H., Li, F.A., 2010, Kinetic study on removal of copper (II) using goethite and hematite nano-photocatalysts, *J. Colloid Interface Sci.* 347, 277–281.
- Chong, A.M.Y., Wong, Y.S., Tam, N.F.Y., 2000, Performance of different microalgal species in removing nickel and zinc from industrial wastewater, *Chemosphere*, 41, 251-257.
- Christie, R.M., 2001, *Color Chemistry*, The Royal Society of Chemistry Cambridge United Kingdom, 205 p.
- Chu, H.C., Chen, and K.M., 2002, Reuse of activated sludge biomass: II. The rate processes for the adsorption of basic dyes on biomass, *Process Biochem*, 37, 1129–34.
- Cooper, P. 1993 Removing colour from dyehouse waste waters - a critical review of technology available. *J. Soc. Dyers Col.*, 109, 97-100.
- Crini, G., 2005, Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal, *Bioresource Technology*, 97, 1061–1085.
- Crini, G., Peindy, H.N., Gimbert, F., Robert, C., 2007, Removal of C.I. Basic Green 4 (Malachite Green) from aqueous solutions by adsorption using cyclodextrinbased adsorbent: kinetic and equilibrium studies, *Sep. Purif. Technol.*, 53-97-210.
- Çabuk, A., İlhan, S., Filik, C. ve Çalışkan, F., 2005, “Pb<sup>2+</sup> Biosorption by Pretreated Fungal Biomass”, *Turkish Journal of Biology*, 29, 23-28.
- Çetin, D. and Dönmez, G., 2005. Decolorization of Reactive Dyes by Mixed Cultures Isolated From Textile Effluent Under Anaerobic Conditions. *Enzyme and Microbial Technology*, 7, 926-930.
- Çolak, F., Atar, N., Olgun, A., 2009, Biosorption of acidic dyes from aqueous solution by *Paenibacillus macerans*: Kinetic, thermodynamic and equilibrium studies, *Chemical Engineering Journal*, 150, 122-130.
- Deliyanni, E.A., Lazaridis, N.K., Peleka, E.N., Matis, K.A., 2004, Metals removal from aqueous solution by iron-based bonding agents, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 11, 18–21.

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Demir, A., Kanat, G., Debik, E., 2000, Atıksu arıtımında fiziksel, kimyasal ve biyolojik metodlar, Yıldız Teknik Üniversitesi Yayınları, 175 s.
- Denizli, A., Ozkan, G., Arıca, Y., 2000, Preparation and characterization of magnetic polymethylmethacrylate microbeads carrying ethylene diamine for removal of Cu(II), Cd(II), Pb(II), and Hg(II) from aqueous solutions, *J. Appl. Polym. Sci.* 78, 81-89.
- Denizli, A., Tanyolac, D., Salih, B., Ozdural, A.R., 1998, Cibacron Blue F3GA-attached polyvinylbutyral microbeads as novel magnetic sorbents for removal of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) ions, *J. Chromatogr. A*, 793, 47.
- Dobson, J., Pierre, T.G.S., Pardoe, H., Schultheiss-Grassi, P., 1999, Experimental and theoretical evaluation of the interaction of biogenic magnetite with magnetic fields, in: S. Bersani (Ed.), *Electricity and Magnetism in Biology and Medicine*, Plenum, New York, pp. 401–404.
- Donlon, B., Razo-Flores, E., Luijten, M., Swarts, H., Lettinga, G. and Field, J., 1997, Detoxification and Partial Mineralization of The Azo Dye Mordant Orange I in a Continuous Upflow Anaerobic Sludge-Blanket Reactor, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 47, 83-90.
- Dönmez, G. Ç., Aksu, Z., Öztürk, A. et. al., 1999, A comparative Study on heavy metal biosorption characteristic of some algae, *Process Biochemistry*, 34,885-892, 1999.
- Dönmez, G., Aksu, Z., 2002, Removal of chromium (VI) from saline wastewatersby *Dunaliella* species, *Process Biochemistry*, 38, 751-762.
- Dzombak, D.A., Morel, F.M.M., 1986, Sorption of cadmium on hydrous ferric-oxide at high sorbate/sorbent ratios – equilibrium, kinetics, and modeling, *J. Colloid Interface Sci.* 112, 588–598.
- Erdoğan, E.A., 2008, Lignin ve tekstil boyalarının *Streptomyces* sp. suşları kullanılarak parçalanmasının araştırılması., Yüksek lisans tezi, Mersin Üniversitesi, 94s.
- Fan, M., Boonfueng, T., Xu, Y., Axe, L., Tyson, T.A., 2005, Modeling Pb sorption to microporous amorphous oxides as discrete particles and coatings, *J. Colloid Interface Sci.* 281, 39–48.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Fewson, C.A., 1988, Biodegradation of xenobiotic and other persistent compounds: The causes of recalcitrance, Trends Biotechnology, 6, 148-153.
- Freundlich, H., 1909, Kolloidchemie, Akademischer Verlagsgesellschaft, Leipzig.
- Fu, Y., and Viraraghavan, T., 2001, Fungal Decolorization of Dye Wastewaters: a review, Biores. Technol., 79, 251-262.
- Gadd, G.M., 1990, Biosorption, chemistry and industry, 13, 421-426.
- Gadd, G.M., 2000, Bioremedial potential of microbial mechanisms of metal mobilization and immobilization, Environmental Biotechnology, 11, 271-279.
- Gao, J., Zhang, Q., Su, K., Chen, R., Peng, Y., 2010, Biosorption of acid yellow 17 from aqueous solution by non-living aerobic granular sludge, Journal of Hazardous Materials, 174, 215-225.
- Girgin, M., 2011, *Pinus nigra* kozalaklarında immobilize *Saccharomyces cerevisiae* biyokütlesi ile sulu çözeltilerdeki bazı tekstil boyar maddelerinin renk giderimi, Yüksek lisans tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, 112 s.
- Gomes, J.R., 2002, Estrutura e propriedades dos corantes. Barbosa e Xavier Lda., Braga, Portugal, 12-16.
- Grossl, P.R., Sparks, D.L., Ainsworth, C.C., 1994, Rapid kinetics of Cu(II) adsorption-desorption on goethite, Environ. Sci. Technol. 28, 1422-1429.
- Guan, X.-h., Qin, Y.-c., Wang, L.-w., Yin, R., Lu, M., Yang, Y.-j., 2007, Study on the disposal process for removing heavy metal ions from wastewater by composite biosorbent of nano Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Sphaerotilus natans, Chin. J. Environ. Sci. 28, 436-440.
- Gupta, R., Ahuja, P., Khan, S., Saxena, R.K., Mohapatra, H., 2000, Microbial biosorbents: Meeting challenges of heavy metal pollution in aqueous solutions, Current Science, Volume 78, 8, 967-973.

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Gupta, V.K., Rastogi, A., Nayak, A., 2010, Biosorption of nickel onto treated alga (*Oedogonium hatei*): application of isotherm and kinetic models, *J. Colloid Interface Sci.*, 342, 533–539.
- Güngörmedi, G., Şaşmaz, S., Aytar, P., Gedikli, S., Ünal, A., Çabuk, A., Kolankaya, N., “*Trametes versicolor* biyokütlesi ile Reaktif Red 198 Boyarmaddesinin Biyosorpsiyonu”, *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 2009, 22(2), 247-264.
- Hao, O.J., Kim, H., Chang, P.C. 2000 Decolorization of wastewater. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 30 (4), 449–505.
- Hatvani, N., and Meecs, I., 2003, Effects of certain heavy metals on the growth, dye decolourization, and enzyme activity of *Lentinus edodes*, *Ecotoxicol Environ Biosaf*, 55, 199–203.
- Hayes K.F., Leckie J.O., 1987, Pressure-jump kinetic-studies of lead-ion adsorption at the goethite aqueous interface, *Abstr. Am. Chem. Soc.* 193, 205–209.
- Ho, Y.S., Mckay, G.A., 1998, comparison of chemisorption kinetic models applied pollutant removal on various sorbents, *Trans. IChemE*, 76B, 332-340.
- <http://www.kuark.org/2011/11/> mikro ve nanomanyetik yapıların görüntülenmesi, Erişim zamanı:28.07.13
- Hu, J., Chen, G.H., Lo, I.M.C., 2005, Removal and recovery of Cr (VI) from wastewater by maghemite nanoparticles, *Water Res.* 39, 4528–4536.
- Hu, J., Chen, G.H., Lo, I.M.C., 2006, Selective removal of heavy metals from industrial wastewater using maghemite nanoparticle: Performance and mechanisms, *J. Environ. Eng.-ASCE*. 132, 709–715.
- Hu, T.L., 1996, Removal of reactive dyes from aqueous solution by different bacterial genera, *Water Sci. Technol*, 34, 89–95.
- Hua, M., Zhang, S., Pan, B., Zhang, W., Lv, Lu, Zhang, Q., 2012, Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: A review, *Journal of Hazardous Materials*, 211-212, 317-331.



### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Huang, D.L., Zeng, G.M., Jiang, X.Y., Feng, C.L., Hu, S., Zhao, M.H., Lai, C., Zhang, Y., Jiang, X.Y., Liu, H.L., 2010, Mycelial growth and solid-state fermentation of lignocellulosic waste by white-rot fungus *Phanerochaete chrysosporium* under lead stress, *Chemosphere* 81, 1091–1097.
- Huang, S.H., Chen, D.H., 2009, Rapid removal of heavy metal cations and anions from aqueous solutions by an amino-functionalized magnetic nano-adsorbent, *J. Hazard. Mater.* 163, 174–179.
- Ivanova, V., Hristov, J., Dobрева, E., Al-Hassan, Z., & Penchev, I., 1996, Performance of a magnetically stabilized bed reactor with immobilized yeast cells. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 59, 187–198.
- Jadhav, J.P., Parshetti, G.K., Kalme, S.D., and Govindwar, S.P., 2007, Decolourization of azo dye methyl red by *Saccharomyces cerevisiae* MTCC463, *Chemosphere* 68, 394-400.
- Kacar, Y., Arpa, Ç., Tan, S., Denizli, A., Genc, O. Arica, Y., Biosorption of Hg(II) and Cd(II) from aqueous solutions, *Process Biochem.* 37 (2002) 601–610.
- Kang, Y.S., Risbud, S., Rabolt, J.F., Stroeve P., 1996, Synthesis and characterization of nanometer-size Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles, *Chem. Mater.*, 2209–2211.
- Kapdan, İ.A., Kargı, F., 2000, Atıksulardan Tekstil Boyar Maddesinin Coriolous versicolor ile Dolgulu Kolon Reaktörde Giderimi, İ.T.Ü. 7. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu, İstanbul, 1-7.
- Kestioğlu, K. ve Yalılı, M., 2006, Yüksek KOİ İçerikli Tekstil Atıksularının Kimyasal Çökeltim ve Adsorpsiyon Yöntemleriyle Arıtılabilirliği, *Ekoloji*, 59, 27-31.
- Khalaf, M.A., 2008, Biosorption of reactive dye from textile wastewater by non-viable biomass of *Aspergillus niger* and *Spirogyra* sp., *Bioresour Technol*, 99, 6631–4.
- Khalafalla, S.E., Reimers, G.W., 1980, Preparation of dilution-stable aqueous magnetic fluids, *IEEE Trans. Magn.* 16, 178–183.
- Knaap, S. J., Zhang, F., Tapley, K., 1997, Decolourisation of Orange II by a Wood-Rotting Fungus, *J.Chem. Tech. Biotechnol*, 69, 289-296.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Kobyay, M., Adsorpsiyon prosesleri ders notları, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, 2006.
- Kocaer, O., Alkan, U., 2002, Boyarmadde içeren tekstil atıksularının arıtım alternatifleri, Uludağ Üniv. Müh. Mimarlık Fak. Dergisi Cilt 7, Sayı 1.
- Kumari, K., and Abraham, T.E., 2007, Biosorption of anionic textile dyes by nonviable biomass of fungi and yeast, *Bioresour. Technol.*, 98, 1704–1710.
- Kurbanova, R., Mirzaoğlu, R., Ahmedova, G., Şeker, R., Özcan, E., 1998, Boya ve Tekstil Kimyası ve Teknolojisi, Selçuk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Yayınları, 263s.
- Kuruloğlu, H.E., 2006, *Aspergillus oryzae* ile procion blau boyar maddesinin renk giderimi, Yüksek lisans tezi, Mersin Üniversitesi, 98 s.
- Lagergren, S., 1998, Zur Theorie Der Sogenannten Adsorption Geloster Stoffe, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar*.
- Langmuir, I., 1918, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *Journal of the American Chemical Society*, 40, 1361-1403.
- Levin, L., Papinutti, L., and Forchiassin, F., 2004, Evaluation of Argentinean white rot fungi for their ability to produce lignin-modifying enzymes and decolorize industrial dyes, *Biores. Technol.*, 94, 169–176.
- Li, H., Li, Z., Liu, T., Xiao, X., Peng, Z., Deng, L., 2008. A novel technology for biosorption and recovery hexavalent chromium in wastewater by biofunctional magnetic beads. *Bioresour. Technol.* 99, 6271–6279.
- Liu, J.F., Zhao, Z.S., Jiang, G.B., 2008, Coating Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles with humic acid for high efficient removal of heavy metals in water, *Environ. Sci. Technol.* 42, 6949–6954.
- Low, M.J.D., 1960, Kinetics of chemisorption of gases on solids, *Chem. Rev.*, 60, 267-312.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Mac Rae, I. C., 1986, Removal of chlorinated hydrocarbons from water and waste-water by bacterial cells adsorbed to magnetite. *Water Research*, 20, 1149–1152.
- Macdonald, J.E., Veinot, J.G.C., 2008, Removal of residual metal catalysts with iron/iron oxide nanoparticles from coordinating environments, *Langmuir* 24, 7169–7177.
- MacRae, I. C., 1985, Removal of pesticides in water by microbial cells adsorbed to magnetite. *Water Research*, 19, 825–830.
- Maity, D., Agrawal, D.C., 2007, Synthesis of iron oxide nanoparticles under oxidizing environment and their stabilization in aqueous and non-aqueous media, *J. Magn. Magn. Mater.* 308, 46–55.
- Mandavian, A.R., Mirrahimi, M.A.S., 2010, Efficient separation of heavy metal cations by anchoring polyacrylic acid on superparamagnetic magnetite nanoparticles through surface modification, *Chem. Eng. J.* 159, 264–271.
- McMullan, G., Meehan, C, Conneely, A., Kirby, N., Robison, T., Nigam, P., Banat, I.M., Mrchant, R., 2001, Microbial decolourisation and degradation of textile dyes, *Microbiology Biotechnology*, 26, 81-87.
- Mercimek, H.A., 2007, *Trametes versicolor*'ın tekstil boyalarının gideriminde kullanım olanakları, Yüksek lisans tezi, Çukurova Üniversitesi, 64 s.
- Minussi, R.C., De Moraes, S.G., Pastore, G.M., Duran, N., 2001, Biodecolorization screening of synthetic dyes by four white – rot fungi in a solid medium: possible role of siderophores, *Letters in Applied Microbiology*, 33, 21-25.
- Mittal, A.K., and Gupta, S.K., 1996, Biosorption of cationic dyes by dead macro fungus *Fomitopsis carnea*: batch studies, *Water Sci Technol*, 34, 157–81.
- Molday, R.S., Mackenzie, D., 1982, Immunospecific ferromagnetic iron-dextran reagents for the labeling and magnetic separation of cells, *J. Immunol. Meth-ods* 52, 353–367.
- Nemerov, N.L., 1978, *Industrial Water Pollution Characteristic and Treatment*, Addison-Wesley Publishing Company, 733s.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Ngomsik, A., Bee, A., Siaugue, J., Cabuil, V., Cote, G., 2006. Nickel adsorption by magnetic alginate microcapsules containing an extractant. *Water Res.* 40, 1848–1856.
- Ngomsik, A.F., Bee, A., Draye, M., Cote, G., Cabuil, V., 2005, Magnetic nano- and microparticles for metal removal and environmental applications: a review, *C.R. Chim.* 8, 963–970.
- Nigam, P., Banat, B., Singh, D. and Marchant, R., 1996, Microbial Process for the Decolorization of Textile Effluent Containing Azo, Dizazo and Reactive Dyes, *Process Biochemistry*, 31(5), 435-442.
- Nilsson, I., Möller, A., Mattiasson, B., Rrubindamayugi, M.S.T. and Welander, U., 2006, Decolorization of Synthetic and Real Textile Wastewater by The Use of White – Rot Fungi. *Enzyme and Microbial Technology*, 38, 94-100.
- O’neill, C., Hawkes, F.R., Hawkes, D.L., Lourenzo, N.D., Pinheiro, H.M., Dele, W. 1999 Colour on textile effluents-sources measurement, discharge consents and simulation: a review. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 74, 1009-1018.
- Pagga, U. and Brown, D., 1986, The Degradation of Dyestuffs: Part II Behaviour of Dyestuffs in Anaerobic Biodegradation Tests. *Chemosphere*, 15(4), 479-491.
- Pajot, H. F., de Figueroa, L. I. C., and Farina, J. I., 2007, Dye-decolorizing activity in isolated yeasts from the ecoregion of Las Yungas, *Enzyme Microb. Tech.*, 40, 1503–1511.
- Paknikar, K.M., Palnitkar, U.S., Puranik, P.R., Torma, A.E., Apel, M.L., and Brierely, C.L., 1993, *The Minerals, Metals & Materials Society, Biohydrometallurgical Technologies*, Vol 2, 229–236.
- Papinutti, L., Mouso, N., and Forchiassin, F., 2006, Removal and degradation of the fungicide dye malachite green from aqueous solution using the system wheat bran *Fomes sclerodermeus*, *Enzyme Microb Technol*, 39, 848–53.
- Patel, R., and Suresh, S., 2008, Kinetic equilibrium studies on the biosorption of reactive black 5 dye by *Aspergillus foetidus*, *Bioresour Technol*, 99, 51–58.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Pathak A., Panda A.B., Tarafdar A., Pramanik P., 2003, Synthesis of nano-sized metal oxide powders and their application in separation technology, *J. Indian Chem. Soc.* 80, 289–296.
- Patzak, M., Dostalek, P., Fogarty, R.V., Safarik, I., & Tobin, J. M., 1997, Development of magnetic biosorbents for metal uptake. *Biotechnology Techniques*, 11, 483–487.
- Peng, Q.Q., Liu, Y.G., Zeng, G.M., Xu, W.H., Yang, C.P., Zhang, J.J., 2010, Biosorption of copper(II) by immobilizing *Saccharomyces cerevisiae* on the surface of chitosan-coated magnetic nanoparticles from aqueous solution, *J. Hazard. Mater.* 177, 676–682.
- Polman, J.K., and Breckenridge, C.R., 1996, Biomass-mediated binding and recovery of textile dyes from waste effluents. *Text Chem Colour*, 28, 31–35.
- Prigione, V., Varese, G.C., Casieri, L. and Marchisio, V.F., 2008, Biosorption of simulated dyed effluents by inactivated fungal biomasses, *Bioresource Technology*, 99, 3559-3567.
- Rajaguru, P., Kalaiselvi, K., Palanivel, M. and Subburam, V., 2000, Biodegradation of Azo Dyes in a Sequential Anaerobic-Aerobic System, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 54, 268-273.
- Ramsay, J.A. and Nguyen, T., 2002, Decoloration of Textile Dyes by *Trametes versicolor* and Its Effect on Dye Toxicity, *Biotechnology Letters*, 24, 1757-1761.
- Ramsay, J.A., Mok, W.H.W., Luu, Y.-S. and Savage, M., 2005, Decoloration of Textile Dyes by Alginated - Immobilized *Trametes versicolor*, *Chemosphere*, 61, 956-964.
- Revankar, M. S., and Lele, S. S., 2007, Synthetic dye decolorization by white rot fungus, *Ganoderma sp. WR-1*, *Biores. Technol.*, 98, 775–780.
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., Nigam, P. 2001 Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technol.* 77 (3), 247–255.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Rodriguez, C.S., 2009, Dye removal by immobilised fungi, *Biotechnol. Adv.* 27, 227–235.
- Rodriguez, C.S., Sanroman, M.A., Hofer, D., Gubitz, G., 2004, Stainless steel sponge: a novel carrier for the immobilisation of the white-rot fungus *Trametes hirsuta* for decolourization of textile dyes, *Bioresour. Technol.* 95, 67–72.
- Romero, S., Blaquez, P., Caminal, G., Font, X., Sarra, M., and Gabarrell, X., 2006, Different approaches to improving the textile dye degradation capacity of *Trametes versicolor*, *Biochem Eng*, 31, 42–7.
- Sabit, C., 2001, Tekstil endüstrisinde kullanılan boyarmaddeler ve boyama yöntemleri, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, 89 s.
- Safarik, I., Horska, K., Safarikova, K., 2011, Magnetically modified spent grain for dye removal. *Journal of Cereal Science*, 53, 78-80.
- Safarik, I., Ptackova, L., & Safarikova, M., 2002, Adsorption of dyes on magnetically labeled baker's yeast cells. *European Cells and Materials*, 3(Suppl. 2), 52–55.
- Safarik, I., Rego, L. F. T., Borovska, M., Mosiniewicz-Szablewska, E., Weyda, F., and Safarikova, M., 2007, New magnetically responsive yeast-based biosorbent for the efficient removal of water-soluble dyes, *Enzyme and Microbial Technology*, 40, 1551–1556.
- Safarik, I., Safarikova, M., 1999. Use of magnetic techniques for the isolation of cells, *J. Chromatogr. B*, 722, 33-53.
- Safarik, I., Safarikova, M., 2004. Magnetic techniques for the isolation and purification of proteins and peptides, *Biomagn. Res. Technol.*, 2, 7.
- Safarik, I., Safarikova, M., 2007, Magnetically modified microbial cells: A new type of magnetic adsorbents, *China Particuology*, 5, 19-25.
- Safarik, I., Safarikova, M., & Forsythe, S. J., 1995, The application of magnetic separations in applied microbiology. *Journal of Applied Bacteriology*, 78, 575–585.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Safarikova, M., Atanasova, N., Ivanova, V., Weyda, F., Tonkova, A., 2007, Cyclodextrin glucanotransferase synthesis by semicontinuous cultivation of magnetic biocatalysts from cells of *Bacillus circulans* ATCC 21783, *Process Biochemistry*, 42, 1454-1459.
- Safarikova, M., Maderova, Z., Safarik, I., 2009, Ferrofluid modified *Saccharomyces cerevisiae* cells for biocatalysis, *Food Research International*, 42, 521-524.
- Safarikova, M., Pona, B., Mosiniewicz-Szablewska, E., Weyda, F., Safarik, I., 2008, Dye adsorption on magnetically *Chlorella vulgaris* cells, *Fresenius Environmental Bulletin*, 17, 486-492.
- Safarikova, M., Ptackova, L., Kibrikova, I., Safarik I., 2005, Biosorption of water-soluble dyes on magnetically modified *Saccharomyces cerevisiae* subsp. *Uvarum* cells, *Chemosphere*, 59, 831-835.
- Saiyed, Z.M., Telang, S.D., Ramchand, C.N., 2003. Application of magnetic techniques in the field of drug discovery and biomedicine, *Biomagn. Res. Technol.*, 1, 2.
- Sar, P., Kazy, SK., Asthana, RK., Singh, SP., 1999, Metal adsorption and desorption by lyophilized *Pseudomonas aeruginosa*, *Int Biodeterior Biodegradation*, 44, 101-110.
- Saratale, R. G., Saratale, G. D., Chang, J. S., and Govindwar, S. P., 2009, Decolorization and biodegradation of textile dye Navy blue HER by *Trichosporon beigelii* NCIM-3326, *J. Hazard.Mater.* 166, 1421-1428.
- Say, R., Denizli, A., 2001, Preparation of magnetic dye affinity adsorbent and its use in the removal of aluminium ions, *J. Biomater. Sci. Polym.*, 12, 1059.
- Schwertmann U., Taylor R.M., 1979, Natural and synthetic poorly crystallized lepidocrocite, *Clay Miner.* 14, 285-293.
- Seki, H., Suzuki, A., Maruyama, H., 2005, Biosorption of chromium(VI) and arsenic(V) onto methylated yeast biomass, *J. Colloid Interface Sci.* 281, 261-266.
- Seshadri, S., Bishop, P.L. and Alga, A.M., 1994, Anaerobic/aerobic treatment of selected azo dyes in wastewater, *Waste Management*, 15, 127-137.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Seventekin, N., 1988, Boyar Madde Kimyasına Giriş, 1. Baskı, Bornova, 125 s.
- Seydioğlu, G., 2009, Bitkisel atıkların granül aktif karbon üretiminde değerlendirilmesi, Yüksek lisans tezi, Anadolu Üniversitesi, 114 s.
- Shin, M., Nguyen, T., Ramsay, J., 2002, Evaluation of support materials for the surface immobilization and decoloration of amaranth by *Trametes versicolor*, Appl. Microbiol. Biotechnol. 60, 218–223.
- Shin, S., Jang, J., 2007, Thiol containing polymer encapsulated magnetic nanoparticles as reusable and efficiently separable adsorbent for heavy metal ions, Chem. Commun., 4230–4232.
- Shukla, A., Zhang, Y., Dubey, P. et. al., , 2002, The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water, Journal of Hazardous Material, 95, 137–152.
- Southern, T.G. 1995 Technical solutions to the colour problem: a critical review. In: Cooper, P. (Ed.), Colour in Dyehouse Effluent. Society of Dyers and Colourists, 73–91, Bradford, England.
- Stumm, W., J.J. Morgan, 1996. In Aquatic Chemistry, Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters, third ed. John Wiley and Sons, NY.
- Sun, G., Xu, X., 1997, Sunflower stalks as adsorbents for color removal from textile wastewater, Industrial and Engineering Chemistry Research, 36, 808-812.
- Svobodova, K., Majcherczyk, A., Novotny, C., and Kues, U., 2008, Implication of mycelium-associated laccase from *Irpex lacteus* in the decolourization of synthetic dyes, Bioresour Technol, 99, 463–71.
- Swamy, J., 1998, The Biodecoloration of Textile Dyes by White – Rot Fungus *Trametes versicolor*. A Master Thesis Submitted to The Department of Chemical Engineering, 1-100.
- Şen, S. and Demirer, G.N., 2003, Anaerobic Treatment of Real Textile Wastewater With a Fluidized Bedreactor, Water Research, 37, 1868-1878.



### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Talarposhti, A.M., Donnelly, T. and Anderson, G.K., 2000, Colour Removal From a Simulated Dye Wastewater Using a Two-Phase Anaerobic Packed Bed Reactor, *Water Research*, 35(2), 425-432.
- Tan, I.A.W., Ahmad, A.L., Hameed, B.H., 2008, Adsorption of basic dye on high surface area activated carbon prepared from coconut husk: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Journal of Hazardous Materials*, 154, 337-346.
- Tarakçıoğlu, I., 1979, *Tekstil Terbiyesi ve Makinaları*, Ege Üniversitesi Matbaası, Cilt 1, 496 s.
- Tarakçıoğlu, I., 1983, *Kimyasal Tekstil Muayeneleri*, Ege Üniversitesi Yayınları, Yayın No :3.
- Tartaj, P., Morales, M.P., Gonzalez-Carreno, T., Veintemillas-Verdaguer, S., Serna, C.J., 2005, Advances in magnetic nanoparticles for biotechnology applications, *J. Magn. Mater.* 290, 28–34.
- Tartaj, P., Morales, M.D., Veintemillas-Verdaguer, S., Gonzalez-Carreno, T., Serna, C.J., 2003, The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 36, 182–197.
- Tatoba, R. Waghmode, A., Mayur, B., Kurade, B., Sanjay, P. Govindwar, A., 2011, Time dependent degradation of mixture of structurally different azo and non azo dyes by using *Galactomyces geotrichum* MTCC 1360, *International Biodeterioration and Biodegradation*, 65, 479-486.
- Telefoncu, A., 1995, *Biyoteknoloji*, Ege Üniversitesi Basımevi, 356 s.
- Tunalı Akar, S., Gorgulu, A., Akar, T. and Celik, S., 2011, Decolorization of Reactive Blue 49 contaminated solutions by *Capsicum annuum* seeds: Batch and continuous mode biosorption applications, *Chemical Engineering Journal*, 168, 125-133.
- Tunali, S., Akar, T., Cabuk, A., 2009, Decolorization of a textile dye, Reactive Red 198 (RR198), by *Aspergillus parasiticus* fungal biosorbent, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 26, 399-405.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Uzun, L., Sağlam, N., Safarikova, M., Safarik, I. and Denizli, A., 2011, Copper biosorption on magnetically modified yeast cells under magnetic field, Separation Science and Technology, 46, 1045-1051.
- Vandevivere, P.C., Bianchi, R.W.V. 1998 Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: review of emerging technologies. J. Chem. Technol. Biotechnol. 72 (4), 289–302.
- Vieira, V., Volesky, B., 2000, Biosorption: a solution to pollution, Internal Microbiology 3, 17-24.
- Vijayaraghavan, K., and Yun Y., S., 2008, Bacterial biosorbents and biosorption, Biotechnology Advances 26, 266–291.
- Vursavuş, E., 1999, Boyarmaddelerin açıklanması ve seçiminde kullanılan test yöntemleri, Yüksek lisans tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, 46 s.
- Wafaa, M. Abd, E., Ola Ahmed, M.E., Fatma, H.A.,2009, The effect of pH on bioremediation potential for the removal of direct violet textile dye by *Aspergillus niger*, Desalination 249, 1206–1211.
- Wahl, A., 1919, The Manufacture of Organic Dyestuffs, G. Bell and Sons Ltd., London, 338 p.
- Wang, J., Zheng, S., Shao, Y., Liu, J., Xu, Z., Zhu, D., 2010, Amino-functionalized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> core-shell magnetic nanomaterial as a novel adsorbent for aqueous heavy metals removal, J. Colloid Interface Sci. 349, 293–299.
- Warner, C.L., Addleman, R.S., Cinson, A.D., Droubay, T.C., Engelhard, M.H., Nash, M.A., Yantasee, W., Warner, M.G., 2010, High-performance, superparamagnetic, nanoparticle-based heavy metal sorbents for removal of contaminants from natural waters, ChemSusChem 3, 749–757.
- Wong, P. K., & Fung, K. Y., 1997, Removal and recovery of nickel ion (Ni<sup>2+</sup>) from aqueous solution by magnetite-immobilized cells of *Enterobacter* sp. 4-2. Enzyme Microbiology and Technology, 20, 116–121.
- Wong, Y., Yu, J. 1999, Laccase-catalyzed Decolorization of Synthetic Dyes, Water Resourch, 16, 3512-3520.

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Wu, J., Yu, H.Q., 2007, Biosorption of 2,4-dichlorophenol by immobilized white-rot fungus *Phanerochaete chrysosporium* from aqueous solutions, *Bioresour. Technol.* 98, 253–259.
- Xu, P., Zeng, G., Huang, D., Feng, C., Hu, S., Zhao, M., Lai, C., Wei, Z., Huang, C., Xie, G.X., Liu, Z.F., 2012, Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: a review, *Sci. Total Environ.* 424, 1–10.
- Xu, P., Zeng, G., Huang, D., Hu, S., Feng, C., Lai, C., Zhao, M., Huang, C., Li, N., Wei, Z., Xie, G., Synthesis of iron oxide nanoparticles and their application in *Phanerochaete chrysosporium* immobilization for Pb(II) removal, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 419, 147-155.
- Yakartepe, M., Yakartepe, Z., 1995, *Tekstil Terbiye Teknolojisi, Tekstil ve Konfeksiyon Araştırma Merkezi Yayınları, Cilt : 10, Yayın No : 67, 1. Baskı.*
- Yan G, Viraraghavan T. Effect of pretreatment on the bioadsorption of heavy metals on *Mucor rouxii*, *Water SA* 26:119-123, 2000.
- Yavuz, H., Denizli, A., Güngüneş, H., Safarikova, M and Safarik, I., 2006, Biosorption of mercury on magnetically modified yeast cells, *Separation and Purification Technology*, 52, 253-260.
- Yavuz, H., Say, R., Andac, M., Bayraktar, N., Denizli, A., 2004. Performance of dye-affinity beads for aluminium removal in magnetically stabilized fluidized bed, *Biomagn. Res. Technol.*, 2, 5.
- Yeşilada, Ö., 1996, Decolorization of Crystal Violet by Fungi and Commercial Horseradish Peroxidase , *Tr. J. of Biology*, 20, 129-138.
- Yeşilada, Ö., Asma, D., Cing, S., Apohan, E., (2003), “Decolorization of Textile Dyeing Wastewater by *Phanerochaete chrysosporium*”, *Folia Microbiol*, 48, 639-642.
- Yeşilada, Ö., Cing, S., Asma D., 2002, Decolorization of textile dye Astrazon Red FBL by *Funalia trogii* pellets, *Bioresource*, 81, 155-157.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Yeşilada, Ö., Özcan, B., 1998, Decolorization of Orange II Dye the Crude Culture Filtrate of White Rot Fungus, *Coriolus versicolor*, Tr. J. of Biology, 22, 463-476.
- Yeşildali, S. K., Pekin, G., Bermek, H., Arsla-Alaton, I., Orhon, D., and Tamerler, C., 2006, Bioremediation of textile azo dyes by *Trichophyton rubrum* LSK-27, World J. Microbiol. Biotechnol., 22, 1027–1031.
- Zborowski, M., Tada, Y., Malchesky, P. S., & Hall, G. S., 1993, Quantitative and qualitative analysis of bacteria in erbium(III) solution by thin-film magnetopheresis. Applied and Environmental Microbiology, 59, 1187–1193.
- Zeng, G.M., Huang, D.L., Huang, G.H., Hu, T.J., Jiang, X.Y., Feng, C.L., Chen, Y.N., Tang, L., Liu, H.L., 2007, Composting of lead-contaminated solid waste with inocula of white-rot fungus, Bioresour. Technol. 98, 320–326.
- Zhang, F., Yu, J., 2000, Decolouration of acid Violet 7 with complex pellets of white rot fungus and activated carbon, Bioprocess Engineering, 23, 295-301.
- Zhang, Y., Zeng, G.M., Tang, L., Yu, H.Y., Li, J.B., 2007, Catechol biosensor based on immobilizing laccase to modified core–shell magnetic nanoparticles supported on carbon paste electrode, Environ. Sci. 28, 2320–2325.
- Zhao, X., and Hardin, I.R., 2007, HPLC and spectrophotometric analysis of biodegradation of azo dyes by *Pleurotus ostreatus*, Dyes Pigm., 73, 322–5.
- Zollinger, H., 1991, Color Chemistry: Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments, 5th ed. New York : VCH Publishers, 187-246.
- Zollinger, H., 2003, Color Chemistry - Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments, VCH. Newyork, 92-10.