

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**REAKTİF BOYALARIN BİYOGİDERİMİNDE FUNGAL
BİYOKÜTLE KULLANIMI**

İpek ÖZEREN

BİYOLOJİ ANABİLİM DALI

**ANKARA
2019**

Her hakkı saklıdır

TEZ ONAYI

İpek ÖZEREN tarafından hazırlanan “**Reaktif Boyaların Biyogideriminde Fungal Biyokütle Kullanımı**” adlı tez çalışması 24/01/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fen Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Sevgi ERTUĞTUL KARATAY
Ankara Üniversitesi Biyoloji Anabilim Dalı



Jüri Üyeleri:


Başkan: Prof. Dr. Zümriye AKSU
Haccettepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü



Üye : Prof. Dr. Sevgi ERTUĞTUL KARATAY
Ankara Üniversitesi Biyoloji Anabilim Dalı



Üye : Doç. Dr. İlker BÜYÜK
Ankara Üniversitesi Biyoloji Anabilim Dalı



Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Atila YETİŞEMİYEN

Enstitü Müdürü

ETİK

Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez içindeki bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, bilgilerin üretilmesi aşamasında bilimsel etiğe uygun davrandığımı, yararlandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim.

24/01/2019



İpek ÖZEREN

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

REAKTİF BOYALARIN BİYOGİDERİMİNDE FUNGAL BİYOKÜTLE KULLANIMI

İpek ÖZEREN

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Biyoloji Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Sevgi ERTUĞRUL KARATAY

Bu tez çalışmasında, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Biyoloji Bölümü Biyoteknoloji Araştırma Laboratuvarı Kültür Koleksiyonu'nda bulunan üç adet filamentli fungus (1, 2 ve 9 numaralı izolatlar) kullanılmıştır. Bu fungusların tekstil endüstrisinde kullanılan ve kimyasal yapıları farklı olan Brilliant Blue R (BBR), Remazol Brilliant Blue R (RBBR), Reactive Orange 14 (RO14), Reactive Red 120 (RR120) ve Reactive Black 5 (RB5) boyaalarının biyosorpsiyonundaki kullanımı araştırılmıştır. Çalışmalarda, en iyi giderimi gösteren 9 numaralı fungal izolat (*Aspergillus tubingensis*) ve BBR boyası seçildikten sonra, farklı pH değerlerinde (2, 4, 6, 8 ve 10) ve artan boya (40-390 mg/L) konsantrasyonlarındaki boya biyogiderim kapasiteleri araştırılmıştır.

Denemeler sonunda, *A. tubingensis* ile en yüksek BBR boyasının gideriminin pH 2'de olduğu görülmüştür. Artan boya konsantrasyonları biyogiderimi olumsuz etkilemiştir. En yüksek biyogiderimi, 240. dakikada en düşük boya konsantrasyonunda (40 mg/L) giderim, % 98.8 olarak bulunmuştur. Bu koşullarda gram başına düşen maksimum spesifik boya alımı (q_m) ise 39.5 mg/g olduğu hesaplanmıştır. 195 mg/L boya konsantrasyonu olduğu zaman q_m değeri 129.1 mg/g olarak ve en yüksek boya konsantrasyonu olan 390 mg/L olduğu zaman, q_m değeri 143.0 mg/g olarak bulunmuştur.

Yapılan deneyler için, adsorpsiyon dengesinin matematiksel olarak tanımlanmasında Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modelleri kullanılmış, model sabitleri hesaplanarak adsorpsiyon dengesinin Langmuir adsorpsiyon modeline daha iyi uyduğu belirlenmiştir. Ayrıca ikinci derece kinetik modellerinden biyosorpsiyon kinetik hız sabitleri hesaplanmıştır.

Deneylerle elde edilen sonuçlara göre, *A. tubingensis* biyokütlesinin, endüstriyel atık sulardan boya giderimi için kullanılmak üzere yüksek bir potansiyele sahip olduğu görülmüştür.

Ocak 2019, 77 sayfa

Anahtar Kelimeler: Küf mantarları, *Aspergillus tubingensis*, Biyosorpsiyon, Brilliant Blue R (BBR), Endüstriyel atık su

ABSTRACT

Master Thesis

THE USAGE OF FUNGAL BIOMASS FOR REACTIVE DYES BIOREMOVAL

İpek ÖZEREN

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied
Science Department of Biology

Supervisor: Prof. Dr. Sevgi ERTUĞRUL KARATAY

In this thesis study, three fungi (isolates 1, 2 and 9) were provided from Culture Collection of Ankara University, Biology Department, Biotechnology Research Laboratory. The use of these fungi in the biosorption of Brilliant Blue R (BBR), Remazol Brilliant Blue R (RBBR), Reactive Orange 14 (RO14), Reactive Red 120 (RR120) and Reactive Black 5 (RB5) dyes used in textile industry and which have different chemical structures were investigated. In the studies, after the selection of fungal isolate 9 (*Aspergillus tubingensis*) and BBR dye which indicated the best removal, dye removal capacities at different pH values (2, 4, 6, 8 and 10) and increasing dye (40-390 mg/L) concentrations were investigated.

At the end of the experiments, highest dye treatment was found at pH 2. The results showed that, increasing dye concentrations affect negatively the biological treatment. The highest dye treatment value 98.8% was achieved at low dye concentrations (40 mg/L) at 240 minutes. The maximum specific dye intake per gram (q_m) was calculated as 39.5 mg/g under the same conditions. When the dye concentration was 195 mg/L, q_m value was found to be 143.0 mg/g and when the highest dye concentration was 390 mg/L, q_m value was found to be 129.1 mg/g.

For this study, Langmuir and Freundlich adsorption models were employed to describe the adsorption equilibrium mathematically, the model constants were calculated and adsorption balance was better matched to Langmuir adsorption model. Furthermore, biosorption kinetic speed constants were determined from second order kinetic models.

According the results obtained from these experiments, *Aspergillus tubingensis* biomass has the high potential to be used for the removal dye from industrial waste water.

January 2019, 77 pages

Key Words: Mould fungus, *Aspergillus tubingensis*, Biosorption, Brilliant Blue R (BBR), Industrial waste water

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezimin hazırlanmasında bilgisi ve tecrübesiyle yön veren, emeğini ve yardımını esirgemeyen çok kıymetli hocam, Prof. Dr. Sevgi ERTUĞRUL KARATAY'a (Ankara Üniversitesi Biyoloji Bölümü) ve sevgili Prof. Dr. Gönül DÖNMEZ'e (Ankara Üniversitesi Biyoloji Bölümü) teşekkürlerimi sunarım. Tezimin deney aşamalarında yardım ve desteklerini esirgemeyen Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Biyoloji Bölümü Biyoteknoloji Laboratuvarındaki Arş. Gör. Ekin DEMİRAY hocama ve bütün lisansüstü arkadaşlarıma teşekkür ederim. Ayrıca, lisans ve lisansüstünde dirsek dirseğe çalıştığım canım arkadaşım Gözde BODUR'a teşekkür ederim. Çalışmalarında bana her zaman destek olan, her türlü sıkıntı ve zorlukları benimle paylaşan annem Süheyla ÖZEREN ve babam Serdar ÖZEREN'e sonsuz şükran ve teşekkürlerimi sunarım.

İpek ÖZEREN
Ankara, Ocak 2019

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI	
ETİK.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	iv
SİMGELER DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	4
2.1 Endüstriyel Atık Sular	4
2.2 Tekstil Boyalarının Özellikleri.....	5
2.3 Boyaların Özelliklerine Göre Sınıflandırılması	7
2.3.1 Asidik boyalar	7
2.3.2 Bazik boyalar	8
2.3.3 Direkt boyalar	8
2.3.4 Dispers boyalar	8
2.3.5 Reaktif boyalar	9
2.3.6 Sülfür boyalar	10
2.3.7 Vat boyalar	10
2.3.8 Azo boyalar	10
2.3.9 Pigment boyalar	11
2.3.10 Mordan boyalar.....	11
2.3.11 Kükürt boyalar.....	12
2.3.12 İndigo boyalar	12
2.3.13 Metal-kompleks boyalar	13
2.3.14 Solvent boyalar	13
2.4 Tekstil Endüstrisi Atıksularının Arıtımında Kullanılan Yöntemleri.....	13
2.4.1 Fiziksel ve fizikokimyasal yöntemler.....	14
2.4.1.1 Koagülasyon-flokülasyon	14
2.4.1.2 İyon değişimi.....	14
2.4.1.3 Adsorpsiyon	14
2.4.1.4 Membran filtrasyon	15
2.4.2 Kimyasal yöntemler	16
2.4.2.1 Oksidasyon.....	16
2.4.2.2 Ozonlama	16
2.4.2.3 Kimyasal flokleştirme ve çöktürme yöntemi.....	17
2.4.2.4 Fotokimyasal yöntem	17
2.4.2.5 Elektrokimyasal yöntem.....	17
2.4.3 Biyolojik yöntemler	18
2.4.3.1 Aerobik arıtım	18
2.4.3.2 Anaerobik arıtım	18
2.4.3.3 Biyoremediasyon	19

2.4.3.4 Biyodegradasyon	20
2.4.3.5 Biyoakümülyasyon (Biyobirikim).....	21
2.4.3.6 Biyosorpsiyon	21
2.5 Fungal Biyosorbentler	22
2.6 Tekstil Boyaların Arıtımında Fungusların Kullanımı.....	23
2.7 Boyaların Arıtımında Funguslarla Yapılan Biyosorpsiyon Çalışmaları	24
2.8 <i>Aspergillus tubingensis</i>	27
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	29
3.1 Materyal	29
3.1.1 Mikroorganizma kaynağı	29
3.1.2 Deneylerde kullanılan boyalar ve özellikleri	29
3.2 Yöntem	33
3.2.1 Melash besiyerinin hazırlanması	33
3.2.2 Boya stok solüsyonunun deneyler için hazırlanması	33
3.2.3 Fungal biyosorbentin üretilmesi ve biyosorpsiyon deneyleri için hazırlanması	34
3.2.4 Biyosorpsiyonun gerçekleştirildiği deney düzeneği	34
3.2.5 Biyosorpsiyon için en uygun mikroorganizma ve boya seçimi	34
3.2.6 Başlangıç pH değerinin biyosorpsiyona etkisi.....	35
3.2.7 Başlangıç boya konsantrasyonlarının biyosorpsiyona etkisi	35
3.2.8 Zamanın biyosorpsiyona etkisi	36
3.3 Analiz Yöntemleri	36
3.3.1 Spektrofotometrik analiz.....	36
3.3.2 Biyosorpsiyon veriminin hesaplanması.....	37
3.3.3 Denge biyosorpsiyon kapasitesinin hesaplanması.....	37
3.3.4 Adsorpsiyonunun denge modellenmesi ve model sabitlerinin bulunması	37
3.3.5 Biyosorpsiyonun ikinci derece kinetik modellenmesi ve hız sabitlerinin bulunması	40
4. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	41
4.1 Fungus ve Boya Seçimi	41
4.2 Fungal İzolat Tanılaması.....	42
4.3 Başlangıç pH Değerinin Biyosorpsiyona Etkisi.....	43
4.4 Başlangıç BBR Konsantrasyonunun Biyosorpsiyona Etkisi.....	44
4.5 Zamanın Biyosorpsiyona Etkisi.....	46
4.6 BBR Adsorpsiyonunun Denge Modellenmesi ve Model Sabitlerinin Bulunması.....	47
4.7 BBR Adsorpsiyonunun İkinci Derece Kinetik Modellenmesi.....	51
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	53
5.1 Tartışma	53
5.1.1 Başlangıç pH değerinin biyosorpsiyona etkisi.....	55
5.1.2 Başlangıç BBR konsantrasyonunun ve zamanın biyosorpsiyona etkisi	59
5.1.3 BBR adsorpsiyonunun denge modellemelerinin hesaplanması.....	61

5.1.4 BBR adsorpsiyonunun ikinci derece kinetik modelinin hesaplanması	64
5.2 Sonuç	67
KAYNAKLAR	68
ÖZGEÇMİŞ.....	77



SİMGELER DİZİNİ

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Amonyum sülfat
KH_2PO_4	Potasyumdihidrojen fosfat
HCl	Hidrojen klorür
NaOH	Sodyum hidroksit
nm	Nanometre
b	Langmuir adsorpsiyon modelindeki adsorpsiyon entalpisi ile ilgili sabit (L/mg)
C_{ad}	Herhangi bir anda, adsorpsiyon ortamında adsorplanmadan kalan bileşen derişimi (mg/L)
C_{den}	Biyosorpsiyon ortamında dengede adsorplanmadan kalan bileşen derişimi (mg/L)
C_o	Biyosorpsiyon ortamına eklenen başlangıç bileşen derişimi (mg/L)
$C_{o,BBR}$	BBR' nin başlangıç derişimi (mg/L)
$k_{2,ad}$	İkinci derece adsorpsiyon sabiti (g/mg.dak)
K_F	Sıcaklığa, adsorbente ve adsorplanan bileşene bağlı olarak, adsorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü gösteren Freundlich adsorpsiyon sabiti
n	Freundlich adsorpsiyon modelindeki adsorpsiyon derecesini gösteren sabit
q	Adsorpsiyon ortamında herhangi bir zamanda adsorbentin adsorpladığı bileşen derişimi (mg/l)
q_m	Kurutulmuş bir gram hücredeki maksimum boya miktarı (mg/g)
q_{den}	Dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan bileşen miktarı (mg/g)
Q^o	Langmuir adsorpsiyon modelinde yüzeyde tam bir tek tabaka oluşturmak için, adsorbentin birim kütlesi başına adsorplanan bileşen miktarı (mg/g)
R^2	Korelasyon katsayısı
t	Zaman (dak)
T	Sıcaklık (°C)
X	Adsorbentin çözeltideki derişimi (g/L)
X_o	Adsorbentin çözeltideki başlangıç derişimi (g/L)

Kısaltmalar

BBR	Brilliant Blue R
RBBR	Remazol Brilliant Blue R
RO14	Reactive Orange 14
RR120	Reactive Red 120
RB5	Reactive Black 5

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1 Brilliant Blue R'nin kimyasal yapısı.....	29
Şekil 3.2 Remazol Brilliant Blue R'nin kimyasal yapısı.....	30
Şekil 3.3 Reactive Orange 14'ün kimyasal yapısı.....	31
Şekil 3.4 Reactive Red 120'nin kimyasal yapısı.....	32
Şekil 3.5 Reactive Black 5'in kimyasal yapısı.....	32
Şekil 4.1 <i>A. tubingensis</i> 'in farklı pH değerlerinde 240. dakikadaki biyosorpsiyon kapasitesinin % giderim değerleri.....	44
Şekil 4.2 BBR'nin <i>A. tubingensis</i> 'e biyosorpsiyonunda, 240. dakikadaki başlangıç boya ların dengede birim biyosorbent kütlesi başına adsorplanma değerleri.....	45
Şekil 4.3 pH 2.0'de BBR'nin <i>A. tubingensis</i> 'in biyosorpsiyonunda, farklı başlangıç BBR konsantrasyonlarında elde edilen birim biyosorbent kütlesi başına adsorplanan BBR miktarlarının zamanla değişim eğrileri.....	47
Şekil 4.4 Brilliant Blue R'nin lineerleştirilmiş Langmuir adsorpsiyon denge grafığı.....	48
Şekil 4.5 Brilliant Blue R'nin lineerleştirilmiş Freundlich adsorpsiyon denge grafığı.....	49

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1 Fungal izolatlarının 5 farklı boyaya karşı 240. dakikadaki biyosorpsiyon kapasiteleri.....	42
Çizelge 4.2 BBR'nin <i>A. tubingensis</i> 'e 240. dakikadaki biyosorpsiyonunda, farklı Co değerlerinde elde edilen, dengede birim biyosorbent kütlesi başına adsorplanan BBR miktarları (q_{den}) ve % BBR giderimlerinin karşılaştırılması.....	45
Çizelge 4.3 BBR'nin <i>A. tubingensis</i> 'le biyosorpsiyonunda, Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerine göre bulunan adsorpsiyon model sabitleri ve lineer regresyon katsayıları.....	50
Çizelge 4.4 BBR'nin <i>A. tubingensis</i> 'le biyosorpsiyonunda farklı başlangıç BBR konsantrasyonlarından elde edilen ikinci derece kinetik hız sabitlerinin bulunması ve deneysel ve teorik q_{den} değerlerinin karşılaştırılması.....	51

1. GİRİŞ

Dünyadaki nüfus artışı ve teknolojinin gelişmesiyle birlikte insanların kullandıkları endüstriyel ve diğer atık maddeler doğaya karışmaktadır. Bu durum doğal kaynakların ve suların kirlenmesine neden olmaktadır. Sentetik boyalardan kaynaklanan su kirliliği, son on yılda en ciddi çevre sorunlarından biri haline gelmiştir. Boyalar, çeşitli endüstriyel kaynakların bir sonucu olarak su sistemlerine önemli ölçüde katılmaktadırlar (Deniz 2016).

Boylar, çok çeşitli alanlarda uygulama potansiyeli yüksek maddelerdir. Bu bileşikler, tekstil, tabaklama için deri, ilaç, ambalajlı gıda endüstrisi, kâğıt hamuru ve kâğıt, boya, plastik, elektrokaplama ve kozmetik endüstrilerinde nihai ürünlerini renklendirmek için kullanılırlar (Al-Fawwaz 2016).

En önemli endüstrilerden biri olan tekstil endüstrisi, çok farklı yapılarıdaki boyaları kullandıkları için atık sularında yüksek oranda çeşitli organik materyaller ve renkler içerir. Kullanım kolaylıkları, ucuz sentez maliyeti, stabilite ve doğal boylarla karşılaştırıldığında renk çeşitliliğinin fazla olması nedeniyle sentetik boyalar çok yaygın kullanılmaktadır ve 100.000'den fazla çeşidi bulunmaktadır. Hem boya üretiminde hem de boya uygulamasını içeren işlem sırasında, kullanılan boyarmaddelerin % 15'i kadarı atık suyuna bırakılır, böylece bu endüstrilerden çıkan atıklar çok renklidir (Aksu 2010).

Tekstil boyalarından biri olan ve farklı reaktif gruplarla birleştirilmiş azo bazlı kromoforlu reaktif boyalar, kromofor ve reaktif grup olmak üzere iki kısımdan oluşur. Reaktif boyalar diğer boyalardan farklı olarak tekstil liflerine kovalent bağ ile bağlanırlar. Parlak renkleri, basit uygulamaları ve suya dayanıklılık özellikleri nedeniyle tekstil endüstrisinde çok kullanılmaktadırlar (Aksu 2005, Choudhury 2006).

Reaktif boyalar, genellikle selülozik liflerin boyanmasında ve ayrıca az miktarda ipek ve yün liflerinde kullanılmaktadır. Atık suda bırakılan reaktif boyalar, hidroliz nedeniyle

reaktif olmadıkları için tekrar kullanılamazlar. Düşük adsorpsiyon ve fiksasyonlarından dolayı reaktif boya atığını ortamdaki uzaklaştırmak zordur (Hassan vd. 2018).

Bu atık sularda bulunan boyar maddeler reaktif kompleks yapılı, parçalanmaya dirençli oldukları için çevreye çok fazla zarar verirler. Sulara karışan bu boyalar zehirli, mutajenik ve toksik etkiye sahip oldukları için suda yaşayan canlılara zarar verir. Ayrıca boyalar suyun içine güneş ışığının girmesini zorlaştırdığı için oksijen çözünmesini ve sudaki yaşamı tehdit eder. Sulara karışan bu kimyasalların arıtmaları da zordur ama kirliliğin giderilmesi, büyük bir ihtiyaç söz konusudur (Saeed 2017).

Boyalari uzaklaştırmak için kullanılan mevcut yöntemler kimyasal, fiziksel veya biyolojik olarak ayrılır. Kimyasal yöntemlerde, güçlü oksitleyici maddeler veya oksidasyon işlemlerinde fotokimyasal ve fotokatalik maddeler kullanılır. Ayrıca, kısa ömürlü olmaları, bazı boyalara karşı verimsizlik ve yüksek maliyetlerde uygulanabilir olmaları gibi bazı engelleri içerir. Öte yandan, fiziksel yöntemler pıhtılaşma, topaklanma, filtrasyon ve adsorpsiyon prosedürlerine dayanmakta, ancak yüksek miktarda çamur üretmekte ve düşük etkinlik ve yüksek maliyet oluşturmaktadır (Robinson vd. 2001, Holkar vd. 2014). Son olarak, biyolojik yöntemler metabolik yollarla boyanın bozulmasında kullanılırlar. Bakteriler, funguslar, mayalar, algler ve bitkiler de dahil olmak üzere bu biyoküteller ile adsorpsiyon yöntemleriyle uygulanan bir arıtım yöntemidir (Paz vd. 2017).

Biyolojik arıtmada biyosorbent olarak kullanılan mikrobiyal biyokütle büyük miktarda çamur üretmemektedir. Ayrıca genetik çeşitlilikleri, düşük maliyetleri, metabolik çok yönlülüğü ve yaygın oluşumları nedeniyle, ortaya çıkan kirlilik problemlerine karşı uygulanabilir bir alternatif olarak ortaya çıkmaktadır (Robinson vd. 2001).

Bu tez çalışmasında da kullanılan funguslar, küresel ekosistemde her yerde bulunabilir. Günlük yaşamda gıdaların çoğunda ve tıbbi amaçlı yaygın olarak kullanılan bir türdür. Kalıcı ve biyolojik olarak arıtım sağladıkları için aynı zamanda doğa ile de dost bir

giderim türüdür. Bu sebeple birçok fungus türünü atık sulardan boya gideriminde kullanabilmek mümkündür.

Biyolojik yöntemlerden biri olan biyosorpsiyon, kimyasalların mikroorganizmalar tarafından alınması veya biriktirilmesi olarak adlandırılır ve genellikle pasif taşıma mekanizmalarıyla hücrenin duvarına bağlanıp birikmesiyle giderimi sağlayan bir yöntemdir. Biyosorpsiyon, mevcut maliyetli su arıtma teknolojilerine alternatif ve düşük maliyetli ve çevre dostu bir teknolojidir ve mikroorganizmalar ile kirletici madde etkileşimine dayanır. Bu alandaki güncel araştırmalar, farklı türdeki mikroorganizmaların, boya molekülleri, ağır metaller ve diğer organik maddelerle etkileşime girdiğini ve bu kirletici maddeleri sulu ortamdan başarıyla çıkardıklarını göstermiştir. Biyosorpsiyon, biyokütle türü, çözelti pH'ı, sıcaklık ve kirletici türü gibi çeşitli faktörlere bağlıdır (Aksu 2008, Akar vd. 2010).

Tez çalışmasında, boya biyosorpsiyonu yapabilme özellikleri araştırılan, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Biyoloji Bölümü Biyoteknoloji Araştırma Laboratuvarı kültür koleksiyonunda bulunan 1, 2 ve 9 numaralı fungal izolatlar mikroorganizma kaynağı olarak kullanılmıştır. Tekstil atık sularında sıklıkla rastlanan beş farklı kimyasal yapıya sahip olan Brilliant Blue R (BBR), Remazol Brilliant Blue R (RBBR), Reactive Orange 14 (ORG14), Reactive Red 120 (RED120) ve Reactive Black 5 (BLA5) ise giderimi yapılacak boyalar olarak seçilmiştir. Fungusların boya biyogideriminde başlangıç pH değeri, biyosorpsiyon zamanı ve artan başlangıç boya konsantrasyonlarının etkisi gibi parametreler optimize edilmiştir. Ayrıca, yapılan boya biyosorpsiyon çalışmalarında elde edilen denge verileri kullanılarak, Langmuir ve Freundlich denge modellerine uyumluluğu ve ikinci derece kinetik modellemesi çalışılmıştır.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1 Endüstriyel Atık Sular

Doğada en bol bulunan ve yaşamın kaynağını oluşturan su dünyamızın dörtte üçünü kaplar. Endüstriyel ve tarımsal faaliyetler için okyanuslardaki ve denizlerdeki su bizim kullanmamız için elverişli olmadığından sadece tatlı su göletleri, nehirler ve yeraltı sularından yararlanabiliriz. Temiz su yaşamın vazgeçilmedir. İçme suları ve endüstriyel kullanım için temiz suyun bulunması, 21. yüzyılın en büyük zorluklarından biridir. Küresel nüfus ve sanayideki hızlı artış, doğal kaynaklarımız üzerinde ve ekosistemimizde büyük olumsuzluklar yaratmıştır (Hussain ve Wahab 2018).

İnsanların yarattığı bu çevre kirliliği aynı zamanda insanların sağlığını da tehdit etmektedir. Ayrıca, sulardaki milyonlarda canlı, suların kirliliği yüzünden zarar görmektedir. Bu atık sularla, yağmur ya da diğer yollarla havaya ve oradan da topraklara karışan kimyasallar yüzünden, yeryüzünde yaşayan tüm canlıları olumsuz yönde etkileyerek onların çoğunun nesli tükenme aşamasına gelmesine yol açmıştır. Yerleşim bölgelerinde ve endüstri bölgelerinde su kullanımı sonucunda önemli miktarlarda atık kirli sular ortaya çıkar.

Çevre kirliliği sorunlarını oluşturanların başında ilaçlar, dezenfektanlar, çamaşır deterjanları, yüzey aktif maddeler, pestisitler, boyalar, koruyucular, gıda katkı maddeleri ve kişisel bakım gibi atıkların sulara karışması gelmektedir. Doğal sularda gittikçe daha fazla organik bileşimin giderek birikmesi, çoğunlukla kimyasal sentez ve işleme yönelik kimyasal teknolojilerin geliştirilmesinin bir sonucudur (Sharma vd. 2015).

Tekstil endüstrisinin birçok ülkede önemli bir gelir kaynağı olmasına rağmen, bu sektörün getirdiği çevresel etkiler göz ardı edilemez. Günümüzde, tekstil endüstrisi tarafından ağartma, boyama, baskı ve terbiye gibi çeşitli süreçlerde yaklaşık 3600 farklı boya ve 8000 farklı kimyasal kullanılmaktadır. Bu kimyasalların çoğu insan sağlığına, su hayatına

doğrudan ve dolaylı bir tehdit oluşturmakta ve su ve toprak kirliliğine neden olmaktadır (Hussain 2018).

Tekstil imalat sanayi, 1 kg tekstil kumaş üretmek için yaklaşık 200 litre su tüketir ve çeşitli boyalar ve kimyasallar kullanır. Reaktif ve dispers boyalar, büyük tekstil pazarındaki popülerliklerinden dolayı, dünya boya talebinin neredeyse yarısını temsil etmeye devam etmektedirler. Boyama işlemi sırasında, tüm boyalar kumaşlara sabitlenmez. Her zaman, tekstil atık suyunda boya kalıntısı vardır. Reaktif boya, pamuklu kumaşlara uygulanan sabitlenmemiş suda çözünür bir boyadır ve tekstil atıklarında % 50-90 oranında deşarj olur. Diğer kirleticiler arasında alkaliler, organik ve inorganik tuzlar, asitler ve ağır metaller bulunur. Günlük yaklaşık 20.000 kg tekstil işlendikten sonra yaklaşık 3×10^6 L atık su oluştuğu tahmin edilmektedir (Raman ve Kanmani 2016).

Tekstil endüstrisinde toksik olan boyaların deşarjı, atık su kirliliğinin en önemli sebebi olarak kabul edilmiştir. Çünkü boya molekülleri uzun ve geniş molekülü yapıları yüzünden, ışık ve mikroorganizma eylemleri gibi doğal yollarla bozulmaya direnç gösterirler ve su kütleleri içine boşaldığında, uzun süre sularda kalırlar. Bu boya molekülleri, güneş ışığının suya nüfuz etmesini engeller, dolayısıyla sudaki bitkilerde sudaki bitkilerin fotosentez faaliyetlerini azaltır. Bu sebeplerden dolayı su kaynaklarında oluşan kirliliğin önlenmesi, bir çözüme ihtiyaç duyan önemli bir sorundur (Wong 2018).

2.2 Tekstil Boyalarının Özellikleri

Çevremizde gördüğümüz her türlü cismin renklendirilmesi boya denilen maddeler tarafından sağlanır. İpek, pamuk ya da naylon gibi çeşitleri buluna kumaş dokumalarının renklendirilmesi ise boyarmaddeler tarafından gerçekleştirilir.

Genel olarak boyaların dekolorizasyonu zordur. Çünkü boya yapısı itibariyle karmaşık moleküllerden oluşur. Bu da onları ısıya, suya ya da birçok kimyasal maddeye dirençli hale getirdiği için ortamlardan uzaklaştırılması da zor hale gelir. Dünyada her yıl yaklaşık

10 milyar kg civarında boya, atık olarak doğaya karışmaktadır. Bu olay özellikle fabrika atıklarından sulara karışan boyalarla, güneş ışığını suyun içine girmesini engellediği için birçok canlının fotosentetik aktivitesini önemli derecede etkileyen bir konudur (Fu vd. 2001).

Boyarmaddeler iki ana kısımdan oluşurlar. Bunlardan biri boyarmadde olabilmesi için rengi oluşturan bölüm, yani kromofor kısmıdır. Bu bölüm boyanın organik moleküllerinin içindeki renkli görünümü sağlayan atom, atom grubu ya da elektronlardır. Boyar maddelerin diğer kısmı ise, oksokrom bölümüdür. Bu bölüm ise boyayı ipliğe bağlanmasını sağlayan fonksiyonel grupları oluşturan aromatik halkalı bileşiklerdir (Hunger 2003).

Genellikle kromoforlar $-C=C-$, $-N=N-$, $-C=O$, $-NO_2$ ve guinoid bağlardan oluşurlar.

Oksokrom grup ise, $-NH_3$, $-SO_3H$, $-COOH$ ve $-OH$ bağlarıdır (Kocaer vd. 2002, Aksu 2005).

Boyaların üretimi sırasında içine koyulan ve boyanın kalitesinin arttırılmasına yardımcı birçok madde vardır. Bunlardan biri olan pigmentler, rengin koyuluğunu, boyaların ise fiziksel ve kimyasal dayanıklılık özelliğini arttırırlar. Boyanın bir bileşeni olan solventler ise boyaya akışkanlık ve homojen bir yapı kazandırır. Diğer eklenen maddelerden biri olan bağlayıcılar, reaksiyonları sıvı halden katı hale geçirmeyi sağlarlar ve boya filmini oluştururlar. Son olarak, pigment, solvent ve bağlayıcıların boyaya kazandırdığı özellikler sınırlı olduğundan, bu maddelerin boyaya kazandırması gereken ama kazandıramadığı bazı özellikleri kazandırmak amacıyla boyaya çeşitli katkı maddeleri eklenmektedir.

Boyaların genellikle kumaş ipliklerine bağlanması boyada bulunan kimyasallara bağlı olarak, Van der Waals kuvvetleri, hidrojen bağları arasındaki hidrofobik etkileşimlerle gerçekleşen bir bağlanma türüdür. Ama en kuvvetli çekimleri kovalent bağlanmasıyla yani zıt yüklere sahip oldukları zaman gerçekleşenlerdir (Aksu 2007).

2.3 Boyaların Özelliklerine Göre Sınıflandırılması

Boyaların içlerinde aromatikler, metaller, klorürler, vb. bulunması nedeniyle bazı sucul yaşam için toksik olabilir ve fotosentez aktivitesini önemli ölçüde etkileyebilirler. Boyalar genellikle sentetik kökenlere ve karmaşık aromatik moleküler yapılara sahiptirler, bu da onları daha kararlı olmasını ve giderimini zorlaştırır.

Tekstil endüstrisinde dispers, reaktif, asit, bazik, kükürt ve direkt boyalar da dâhil olmak üzere bir dizi boya sınıfı kullanılmaktadır. Boyaların sınıflandırılması için birkaç yol vardır. Kimyasal yapı, renk ve farklı uygulama yöntemleri açısından sınıflandırılabilir. Örneğin, bunlar arasında, vat, kükürt ve dispers gibi boyalar suda çözünmeyen boyalar olarak adlandırılırlar ve bu nedenle bunları atık sudan ayırmak kolaydır. Öte yandan, reaktif, direkt, bazik ve asit boyalar gibi boyalar suda çok çözünür boyalardır ve bu nedenle bunları geleneksel ayırma işlemleriyle atık sudan uzaklaştırmak zordur. Yukarıdakiler dışında, boyalar genellikle sulu uygulama ortamında, katyonik (tüm bazik boyalar), anyonik (direkt, asit ve reaktif boyalar) ve non-iyonik (dispers boyalar) gibi çözünmeden sonra partikül yüküne göre sınıflandırılabilirler (Aksu, 2005).

2.3.1 Asidik boyalar

Asit boyalar anyoniktir, suda çözünür. Boyaların en çok bulunduğu sınıftır. Bu boyalar, protonize $-NH_2$ fiber grubu ve asit grubu boyası arasında iyonik bağ kurarlar (Chakraborty 2014).

Genellikle yün, naylon, ipek, mürekkep, deri ve kâğıt üzerine uygulanırlar. Bu boyalardan ticari öneme sahip grupları; Antrokinon, ksanten, azo (nitroso, premetallize edilmiş boyalar), nitro ve trifenilmetanlardır (Mustafa vd. 2014).

2.3.2 Bazik boyalar

Katyodik grubu renkli kısmında taşıyan bir boya çeşididir. Katyodik grup olarak N ya da S pozitif atomu içerirler. Bu boyaların yapısı bazik oldukları için anyonik grup bulunduran kumaşlara bağlanırlar. Boyarmadde katyonu, kumaşın anyonik grupları arasında tuz oluşturur (Başer ve İnanıcı 1990). Genelde poliakrilonitril, mürekkepler, kâğıt, işlenmiş naylon, polyester, pamuk elyaflar ve yünlerin boyanmasında kullanılırlar (Mustafa vd. 2014).

2.3.3 Direkt boyalar

Direkt boyalar suda çözünebilir ve anyonik boyalardır. Direkt boyaların yapısı sülfonik ya da karboksilik asitlerin sodyum tuzlarından oluşurlar. Yıkama dayanıklılığı suda çözünürlüklerinden dolayı zayıftır. Eklenmiş elektrolit içeren nötr veya az alkali banyoda uygulanırlar. Bu boyalar, kumaşlara hidrojen bağları ve Van der Waals kuvveti ile bağlanır. Ucuz olmaları ve kumaşların boyanmasının basittir. Boyama sırasında kumaşa zarar vermediği için ticari olarak çok tercih edilen bir boya türüdür, fakat parlaklıktan yoksundur. Genellikle selülozik elyaf kumaşlarda ya da deri, kâğıt, suni ipek, naylon ve basit elyafların boyanmasında kullanılmaktadır (Chakraborty 2014). Boyaların çoğu azo sınıfına aittir. Diğerleri ise, ftalosiyanın, oksazin ve stilben boyalardır (Mustafa vd. 2014).

2.3.4 Dispers boyalar

Amino ve hidroksil grupları gibi düşük molekül ağırlıklı bileşiklerden oluşan bir boya türüdür. Boyama sırasında elyaf ve boyar maddedeki amino ve hidroksil grupları arasında hidrojen bağları meydana gelmektedir ve genellikle yüksek sıcaklık-basınç veya düşük sıcaklık-taşıyıcı yöntemleri ile uygulanırlar. Özellikle polyester boyamalarında kullanılan bu boya, poliyamit, asetat ve plastik boyamalarında da kullanılırlar. Boya uygulanmadan önce polyester ön işlemlerden geçirilir. Bunlardan en önemlisi ise, termofiksasyondur.

Termofikse işlemi, kumaşın ısı ve sulu işlemlerde korunması amacıyla yapılan bir uygulamadır (Mustafa vd. 2014).

2.3.5 Reaktif boyalar

Reaktif boyaların yapılarında farklı reaktif gruplar bulunur. En çok tekstil endüstrisinde kullanılan bu boyalar parlak, suya dayanıklı ve uygulaması kolay bir boya türüdür. Selülozik elyaf, naylon, yün, pamuk, ipek ve poliamid boyanmasında sıklıkla kullanılırlar. Boya üzerindeki reaktif bölge, ısı ve pH etkisi altında kovalent olarak boyayı bağlamak için kumaş üzerindeki fonksiyonel grup ile reaksiyona girer (Aksu ve Tezer 2005, Yagup vd. 2014).

Suda çözünmeleri zor olduğu için atık sularda en çok karşılaşılan boya reaktif boyalardır. Bunun sebepleri; pamuk boyaması gibi işlemler başta olmak üzere endüstride oldukça fazla kullanılmaları ve boyama sırasında boyarmaddenin bir kısmının dokuya bağlanmayarak sulu ortamda kalmasıdır. Genellikle, bu boyaların sularda çözünür hale gelebilmesi için sülfonik asitlerin sodyum tuzları kullanılır (Christie 2001).

Reaktif boyalar reaktifliklerine göre düşük ve yüksek reaktif boyarmaddeler olmak üzere gruplandırılırlar. Yüksek reaktifliğe sahip olan boyalar, düşük olanlara göre daha hızlı bir şekilde boyama sağlar. Düşük reaktifliğe sahip olan boyar maddeler ise boyama işleme sırasında hidroliz daha az olacağı için boyar madde kaybı da az olur (Sumathi ve Manju 2000).

Reaktif boyalar grubunda yer alan boyalar ise, antrakinon, formazan, ftalosiyanın, azo, oksazin ve bazik boyalardır (Aksu ve Tezer 2005, Mustafa vd. 2014).

2.3.6 Sülfür boyalar

Sülfür boyaları, özellikle koyu siyah, lacivert, haki, yeşil ve diğer birkaç renk tonu ile selülozik boyamada, daha ucuz fiyata ve genellikle suni ipeklerde ve pamukta kullanılırlar. Sülfür boyaları noniyoniktir ve kükürt boyası oksidasyonla indirgenmiş ve çözüldürülmüş anyonik halde uygulanır (Gupta 2009). Bu boyalar genellikle parlaklıktan yoksundur ama modifiye edilerek üretilen renk tonları, parlak kırmızı, turuncu ve sarıdır. Boyanmış selülozdaki fazla serbest sülfür, depolama sırasında yayılarak atmosfere zarar vermektedir. Ayrıca, sodyum sülfür atık suyunu kirletir ve beton deşarj borularını aşındırır (Chakraborty 2014).

2.3.7 Vat boyalar

Vat boyaları, yapılarındaki C=O kromoforunu koruyarak suda çözünmezlik oluşturur. Boyalar, selülozikler için afinite ve sağlamlık gösterdiğinde, sulu ortamdan uygulama için indirgenir ve çözülür. Genellikle tüm tonlar parlaktır, yün ve pamuklarda kullanılırlar. Herhangi bir yanlış kullanımı, boyanın renk tonunu aşırı azaltabilir. Vat boyalarının çözmek için kullanılan sodyum hidrosülfid ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) gibi alternatif indirgeme sistemlerine ihtiyaç duyarlar. İndigo boyalar ve antrakinin boyaları bu gruba girerler (Chakraborty 2014, Mustafa vd. 2014).

2.3.8 Azo boyalar

En büyük boya grubu olup, tüm boya maddeleri üretiminin % 60-70'ini oluşturmaktadır. Sentetik olarak elde edilen bu boyalar tekstil ve deri endüstrilerinde başlıca kullanılırlar. Doğal boyar maddelerin hiçbirinde azo grubuna rastlanmaz. Azo boyarmaddelerin bilinen 10.000'den fazla çeşidi vardır. İnsanların isteklerine göre her geçen gün de artmaktadır (Ong vd. 2010, Lang vd. 2013).

Azo boyaları aromatik halkalar ve bir veya birde fazla azo grubu bulundurlar. Azo grupları, $R_1-N=N-R_2$ şeklindedir. Aromatik halkalar çoğunlukla sülfonat grupları ile yer değiştirilirler, böylece boyalar suda çok çözünür ve dolayısıyla atık sudan arınmak için difüze olurlar (Saratale vd. 2011).

Kompleks yapıları yüzünden azo boyalar, biyodegradasyona karşı dirençli yapıda olurlar. Aynı zamanda bu boyalar önemli derecede kanserojen ve mutajeniktir. Atık sularla çevreye verilmeden önce bu sebeplerden dolayı mutlaka etkili bir şekilde uzaklaştırılması gerekmektedir (Pinheiro vd. 2004).

2.3.9 Pigment boyalar

Pigment boyalar suda çözünmezler, organik ya da inorganik bileşiklerden oluşan boyalardır. Azo bileşikli yada metal-kompleks filatosiyaninlerdir.

Genellikle, kumaş fabrikalarında koyulaştırıcılarla birlikte tüm elyaf, pamuklu ve sentetik lifleri boyamada kullanılabilen bir boya türüdür. Boyaların kumaş tarafından tutulması bağlayıcı reçineler yardımıyla gerçekleşir ve yüksek sıcaklıklarda sabitlenirler (Gürcüm 2005).

2.3.10 Mordan boyalar

Mordan boyalar bilinen en eski boyalardandır ve hala kullanım oranı % 23 civarlarındadır. Mordan boyalarda boyama işlemi, mordanların elyaflara eklenmesiyle olur. Genellikle mordan olarak kalay, demir, krom ve alüminyum tuzları kullanılmaktadır. Mordan boyarmaddeler daha çok ipek, kâğıt ve deri gibi maddelerin boyanmasında kullanılmaktadır.

Boyalar hayvansal ve bitkisel lifleri tek başına boyamaya yetmezler ve mutlaka mordana ihtiyaç duyarlar. Metal hidroksitleri asidik boyalar için kullanılan, tannik asit ise bazik

boyalar için mordan olarak kullanılan maddelerdir. Nötral bir boya türüdürler ve genellikle yün boyamacılığında kullanılırlar. Yapılarında bazik veya asidik fonksiyonel gruplar içeren bu boyalar ve boyanacak lifle kararsız bileşikler oluştururlar. Mordan maddeler elyaf ve boyarmaddeye arasında köprü görevi görmektedir (Erdik vd. 2001).

2.3.11 Kükürt boyalar

Kükürt boyarmaddelerinin üretimi, kumaşa uygulaması ve bu boyaların kimyasal yapısının farklı olmasından dolayı özel bir boya sınıfıdır. Kükürt boyaları suda çözünmez yapıya sahiptirler. Aromatik ve heterosiklik yapılardan oluşan bu boyalar, kükürt ve kükürt açığa çıkaran maddelerin ısıtılmasıyla elde edilirler (Gürcüm 2005).

2.3.12 İndigo boyalar

İndigo boyaları, vat-indigoid boya sınıfına ait karakteristik mavi bir renge sahip organik bir boyadır ve çivit olarak da bilinir. 1900'lere kadar yalnızca çivitağacı (Indigofera) ve çiviotu (Isatis tinctoria) bitkilerinden çıkarılan daha sonra sanayileşen önemli bir boyarmaddeciir. İndigo boyaları, tanınan boyaların en eskisidir. Çok eskiden beri Asya, Mısır, Yunanistan, Roma, İngiltere ve Peru'da kullanılmıştır. Günümüzde üretilen çoğu indigo boyası, bazıları hala bitkilerden doğal olarak üretilmesine rağmen, sentetik kökenlidir. İlk defa sentetik olarak indigo boyası, Alman kimyager Baeyer tarafından elde edilmiştir (Bankole vd. 2017).

İndigo, vat boyası sınıfının bir üyesi olmasına rağmen, diğer vat boyalarının aksine, indirgenmiş ve çözündürülmüş halde selülozikler için bir afiniteye sahip değildir. İndigo alımının kapsamı, farklı denim ön işlemleriyle kullanılabilir. DMSO, kolayca indigo elde etmek için doğru çözücüdür. Çevre dostu alternatif indirgeme sistemleri de geliştirilmiştir. İndigo, çoğunlukla selülozik liflere (pamuk) uygulanır (Chakraborty 2014).

2.3.13 Metal-kompleks boyalar

Metal-kompleks boyarmaddeleri; kobalt, krom, nikel ve bakır gibi metallerin boyarmadde molekülleri ile kompleks oluşturması sonucunda elde edilirler. Boyaların renk tonları metal-kompleksinden dolayı renk parlaklığı biraz azalır yani mattır. Başlıca yün ve poliamid kumaşlar olmak üzere selülozik lifler, deri, ipek, kağıt gibi bir çok malzeme metal kompleks boyarmaddeler ile boyanabilmektedir (Başer vd. 1990).

2.3.14 Solvent boyalar

İyonik olmayan boyalardır ve çoğunlukla diazo bileşiklerinden oluşurlar yani sülfonik asit, karboksilik asit veya kuaterner amonyum gibi gruplar içermezler. Temel kimyasal sınıfları çoğunlukla azo ve antrakinondur. Plastikler, yağlar ve mumlar gibi malzemelerde kullanılırlar (Frank 2002).

2.4 Tekstil Endüstrisi Atıksularının Arıtımında Kullanılan Yöntemleri

Boya, tekstil, kâğıt, baskı, halı, plastik, gıda ve kozmetik gibi çeşitli endüstriler, ürünlerini boyamak için boyaları kullanırlar. Bu boyalar daima endüstriyel atıklarda kalır ve sonuç olarak genellikle deniz, dere akarsu ve göl gibi su kütlelerine boşaltılırlar.

Atık sulardan renk gideriminde yaygın olarak kullanılan prosesler; koagülasyon-flokülasyon, iyon değişimi, adsorpsiyon ve membran filtrasyon gibi fiziksel ve fizikokimyasal yöntemler, kimyasal oksidasyon yöntemleri, aerobik ya da anaerobik parçalanma gibi biyolojik yöntemler olarak sıralanabilir.

2.4.1 Fiziksel ve fizikokimyasal yöntemler

2.4.1.1 Koagülasyon-flokülasyon

Boya içeren atıksuların koagülant maddelerle arıtımı renk giderimi için oldukça bilinen bir metottur. Alüminyum sülfat, demir (II) sülfat, demir (III) klorür ve demir klorosülfat (FeClSO_4), en yaygın olarak kullanılan koagülant maddeleridir.

Proses; bu maddelerin boya içeren atıksulara eklenmesiyle gerçekleşir. Boyarmaddeler çöktürme işlemi esnasında flokların yüzeyine tutunarak veya metal hidroksitlere bağlanıp çöktürülerek giderim sağlanır. Bu proses dispers ve kükürt boyar maddelerinin istenen şekilde gideriminde ekonomik olarak ucuzdur ancak kimyasalların maliyeti sebebi ile bazen pahalı olabilmektedir. Bununla birlikte bu yöntemin dezavantajı son ürün olarak büyük miktarlarda konsantre çamur oluşması ve prosesin pH'a bağlı olarak işlemesidir. Bununla birlikte, reaktif boyaların ve bazı asidik boyaların flokülasyon ile gideriminde ancak % 20 arıtım verimi sağlanabildiği için yeterli renk giderimi elde edilememektedir (Gupta vd. 2009).

2.4.1.2 İyon değişimi

Boyaların çoğu kimyasal olarak ya anyonik ya da katyonik olduğu için, genellikle iyon değiştirme yöntemiyle giderilebilirler. Bu yolla hem boya katyonları hem de boya anyonları giderilebilmektedir. Ancak, yöntemin kullanımı çoğu boyada, doygunluğa ulaşıldığında pahalı organik organik solventlerle rejenerasyon zorunlu olduğu için boya içeren atıksuların arıtımında geniş ölçüde kullanılmamaktadır (Joshi vd. 2004).

2.4.1.3 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon yöntemi, atık sulardan renk giderimi sağlamak açısından oldukça etkili bir metottur. Adsorpsiyon ekonomik açıdan uygun bir yöntemdir. Biyolojik olarak

parçalanması zor veya imkânsız organik boyar maddeler uygun adsorbanların yüzeyinde tutularak atıksudan giderilebilirler (Şahin vd. 2006).

Adsorpsiyon prosesi, boya/sorbent etkileşimi, adsorbanın yüzey alanı, tanecik büyüklüğü, sıcaklık, pH ve temas süresi gibi pek çok fiziko-kimyasal faktörün etkisine bağlıdır. Adsorpsiyonla renk gideriminde en çok kullanılan yöntem aktif karbon yöntemidir. Aktif karbonla renk giderimi özellikle katyonik, mordant ve asit boyalar için etkiliyken, direkt vat, pigment ve reaktif boyalar için daha az bir renk giderimi söz konusudur. Metodun performansı kullanılan karbonun tipine ve atıksuyun karakteristiğine bağlıdır. Rejenerasyon ve tekrar kullanım performansta azalmaya neden olurken bu dezavantaj aşırı miktarda aktif karbon kullanılmasıyla giderilebilir. Ancak aktif karbon pahalı bir malzemedir (Robinson vd. 2001).

2.4.1.4 Membran filtrasyon

Membran filtrasyonu ile atık sulardan renk giderimi sağlamak mümkündür. Bu yöntemle boyanın sürekli olarak arıtılması, konsantre edilmesi ve en önemlisi atıksudan ayrılması mümkün olmaktadır. Diğer yöntemlere göre bu sistemini üstün kılan özelliği, sistemin sıcaklığa, herhangi bir kimyasal çevreye ve mikrobiyal aktiviteye karşı dirençli olmasıdır. Membran prosesler ayrıca boyama işleminde kullanılan birtakım boyaların, yardımcı kimyasalların ve suyun geri kazanılması amacıyla kullanılabilir (Mıdık vd. 2011).

Membran teknolojisinin temel dezavantajları oldukça pahalı olması, sık membran kirlenmesine sebep olması, ön arıtma gerektirmesi ve çevreye deşarj edilmeden önce arıtılması gereken konsantre bir akım oluşturması olarak sıralanabilir (Verma vd. 2012).

2.4.2 Kimyasal yöntemler

2.4.2.1 Oksidasyon

Oksidasyon prosesleri, boyaların kimyasal maddelerle parçalandığı bir yöntemdir. Kolay uygulanması sebebiyle genellikle en çok kullanılan metottur. Ayrıca bu prosesler daha az kimyasal kullanımını gerektirir ve daha kısa bekleme sürelerine sahiptir.

Kimyasal oksidasyon prosesinin temel esası, kimyasal maddeler arasında gerçekleşen elektron transferine dayanmaktadır. Boyar maddede bulunan aromatik halkaların kırılmasıyla boyanın giderimi sağlanır. Oksidasyon için, hidrojen peroksit oksitleyici ajan olarak kullanılır. Bu proses indirgenme-yükseltgenme prosesi olarak da adlandırılmaktadır (Robinson vd. 2001).

Kimyasal oksidasyonun amacı, kararsız ara ürüne veya son ürüne dönüştürülmek üzere su içerisinde bulunan bir maddenin kimyasal olarak oksitlenmesi olarak ifade edilebilir (Holkar vd. 2016).

2.4.2.2 Ozonlama

Ozonlama, oksidasyon kronin hidrokarbonları ve aromatik hidrokarbonları degrade edebilen bir yöntemdir. Gaz fazında olduğu için çevreye atık su veya çamur bırakmayan bir işlemdir. Boyaların kromofor gruplarının oluşturduğu toksik özellikleri azaltır ve kimyasal oksijen ihtiyacını düşürür. Ozonun dezavantajı yarı ömrünün çok kısa olması ve maliyetinin yüksek olmasıdır. Ozonlama sonucu elde edilen renk giderimi boyanın cinsine göre farklılık göstermektedir (Robinson vd. 2001).

2.4.2.3 Kimyasal floklaştırma ve çöktürme yöntemi

Bu yöntemde atık suların arıtımı floklaştırma ve çökelme yöntemiyle kimyasal maddeler kullanılarak sağlanır. Atıksuya katılan kimyasal maddeler yardımıyla meydana gelen floklaşma ile çözünmüş maddeler ve kolloidler giderilir. En çok kullanılan kimyasallar arasında $Al_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$, $FeSO_4$ ve kireç sayılabilir (Kocaer ve Alkan 2002).

2.4.2.4 Fotokimyasal yöntem

Fotokimyasal yöntem, boya moleküllerini hidrojen peroksit varlığında UV ışınları ile karbondioksit ve suya indirger. Bozunma, yüksek konsantrasyonlarda hidroksil radikallerinin üretilmesinden kaynaklanır. Boyar maddenin giderim hızı, UV radyasyonunun şiddetine, pH değerine, boyar maddenin yapısına ve boya banyosunun kompozisyonuna bağlıdır. Başlangıç materyallerine ve dekolorizasyon işleminin derecesine bağlı olarak, halojenürler, metaller, inorganik asitler, organik aldehydler ve organik asitler gibi ilave yan ürünler üretilebilir. Boya içeren atıkların fotokimyasal işlemlerinin avantajları vardır; çamur üretilmez ve kötü kokular büyük ölçüde azalır (Robinson vd. 2001).

2.4.2.5 Elektrokimyasal yöntem

Bu, 1990'ların ortasında geliştirilen ve diğer yöntemlere göre nispeten yeni bir tekniktir. Boya giderimi için etkili bir yöntem olarak kullanımı için bazı önemli avantajlara sahiptir. Çok az veya hiç kimyasal madde tüketilmez ve çamur birikmez. Arıtma metabolitleri, arıtılmış atık sularıyla tekrar suyollarına zarar vermeyen bir şekilde bırakılır. Boyaların verimli ve ekonomik olarak uzaklaştırılmasını ve renk giderimi ve parçalanması için yüksek bir verim sağlamaktadır. Buna karşın, yüksek akış oranları, boyaların giderilmesinde doğrudan bir azalmaya ve elektrik maliyetine neden olur (Robinson vd. 2001).

2.4.3 Biyolojik yöntemler

Biyolojik arıtma prosesleri, tekstil atık sularının arıtımında sıklıkla kullanılmaktadır. Çünkü fiziksel ve kimyasal yöntemler her boya için kullanılamazlar ve uygulama alanları sınırlıdır. Sentetik boyaların biyolojik yöntemlerle giderimi ucuzdur, işletme maliyetleri düşüktür ve giderim sonucunda oluşan ürünler toksik değildir. Biyolojik proseslerin sağladığı diğer avantaj daha az çamur oluşturmalarıdır (Forgacs vd. 2004).

2.4.3.1 Aerobik arıtım

Biyolojik arıtma yöntemleri aerobik ve anaerobik olmak üzere ikiye ayrılır. Arıtmanın oksijenli ortamda gerçekleştiği prosesler aerobik proseslerdir. Aerobik arıtımdaki aktif çamur aşaması, farklı karakterizasyona sahip atıksuları arıtmak için kullanılmaktadır. Bu prosesin temel fonksiyonu, organik kirleticileri karbondioksit, su ve biyokütleyle dönüştürmektir (Rennuit vd. 2018).

2.4.3.2 Anaerobik arıtım

Anaerobik arıtım oksijenin olmadığı ortamlarda gerçekleşen sistemlerdir. Organik maddelerin oksijensiz ortamda metan, karbondioksit ve suya dönüştürüldüğü bir süreçtir. Anaerobik sistemin büyük bir avantajı biyogaz üretimidir. Oluşan biyogaz ısı ve güç kaynağı olarak yeniden kullanılabilir ve enerji maliyetini düşürür (Rennuit vd. 2018).

Özellikle aerobik şartlar altında parçalanamayan boyar maddelerin, mikroorganizmalar tarafından anaerobik ortamlarda parçalanması, boyaların gideriminde etkili yollardan biridir. Bu yöntemler de boyaların, organik halojenlerin ya da ağır metallerin gideriminde olumlu sonuçlar vermektedir. Anaerobik şartlarda azo boyaların büyük bir kısmı biyolojik olarak kolay ayrılan aromatik aminlere dönüşürler (Dörtkol vd. 2014). Renk gideriminin sağlanabilmesi için anaerobik arıtımda ilave karbon kaynağına ihtiyaç

duyulmaktadır. Anaerobik arıtmanın ürünlerinden olan toksik-kanserojen aromatik aminlerin oluşması anaerobik arıtmanın dezavantajlarından bir tanesidir (Şahin vd. 2006).

2.4.3.3 Biyoremediasyon

Mikroorganizmalar dünya ekosisteminde her yerde bulunur ve kontamine olmuş alanların biyolojik olarak iyileştirilmesinde çok çeşitli yerlerde önemli rol oynarlar. Organik ya da inorganik kirleticileri zararsız veya daha az zararlı maddelere parçalamak için mikroorganizmaların kullanıldığı uzun süreli arıtım prosesleri biyoremediasyon olarak bilinmektedir. Çeşitli arke, bitki, bakteri, alg ve fungusların bioremediasyon kabiliyetini gösterdiği bulunmuştur (Sharma vd. 2018).

Biyoremediasyon doğal olarak meydana gelen bir süreçtir; mikroorganizmaların çevresel kirlilikleri sabitleyerek ya da dönüşüme uğratarak son ürün haline getirmeleri sürecidir. Biyoremediasyonun etkili olabilmesi için, mikroorganizmaların kirliliklere enzimatik atakta bulunarak onları zararsız ürünlere dönüştürmeleri gerekir. Biyoremediasyon işleminde aktif olarak yer alan oksidoredüktazlar, lakkazlar, hidrolazlar ve peroksidazlar gibi çeşitli enzimler vardır (Kadri vd. 2017).

Mikroorganizmalar yoluyla biyoremediasyon, iki tipe ayrılabilir: in-situ biyoremediasyon ve ex-situ biyoremediasyon (Marykensa 2011). İn-situ biyoremediasyon, bulunduğu yerdeki kirli toprağın ve suyun arıtılmasıdır. Özellikle petrolle kirlenmiş alanların arıtımında kullanılır. Bu işlem çok etkili ve daha ucuzdur. Bu yöntemin en önemli avantajı toprağı ortamdan çıkarmaya gerek yoktur ve patojenik olmayan mikroorganizmaların kullanımıyla yapılır. Mikroorganizmaların kemotaksis yetenekleri sayesinde kontamine bölgelere taşınırlar. In-situ biyoremediasyon aerobik arıttır ve mikroorganizmaların büyümesi için ortamda oksijene ihtiyaç duyulur (Gomes vd. 2013).

Ex-situ biyoremediasyon, kirletici maddelerin, kirlenmiş toprak veya suyun ilk kullanım alanından çıkarıldıktan sonra arıtılmasını içerir (Megharaj vd. 2014). Biyoremediasyonun etkinliğini arttırmak için besinler, oksijen, pH, nem ve ısı kontrol altında tutulmalıdır. Ex-situ biyoremediasyona biyolojik yığınlar, kompostlaştırma, landfarming, reaktörlerde arıtım yöntemleri örnektir. Bu yöntem temel olarak çeşitli toksinlerin ve böcek ilaçlarının tedavisi için kullanılır. Bu yöntem diğer yöntemlere göre nispeten hızlı ve daha verimlidir (Chagas-Spinelli vd. 2012).

2.4.3.4 Biyodegradasyon

Mikrobiyal organizmalar tarafından organik ve inorganik bileşiklerin, yüzey aktif maddeler ve enzimler kullanarak optimum koşullarda parçalanması işlemidir. Direk kirlenmiş alana uygulanabildiği, diğer arıtım yöntemleriyle birleştirilebildiği ve maliyeti düşük olduğu için tercih edilen bir yöntemdir. Örneğin funguslar hücre dışı enzimler üretirler, bu enzimlerle kolaylıkla degradasyonu sağlarlar (Makela 2014).

Biyodegradasyon da biyolojik olarak parçalanabilen bileşikler, mikroorganizmanın hücre dışı enzimlerine bağlanıp hücre membranından geçerek, hücre içerisine taşınmaktadır. Hücre içerisinde bir seri dönüşüm reaksiyonları ile daha küçük ara ürünlere parçalanma gerçekleşir. Bu reaksiyonlar esnasında enerji açığa çıkmaktadır. Açığa çıkan enerji hücrelerin çoğalmasında, onarılmasında, bileşiklerin hücreye taşınmasında ve hareket etmesinde kullanılmaktadır. Biyolojik parçalanmada, organik bileşikler çoğunlukla CO₂ ve H₂O'ya dönüşürler (Das ve Chandran 2011).

Biyolojik arıtma sistemleri, askıda büyüyen mikroorganizmalar tarafından organik maddelerin parçalanması prensibiyle çalışır. Bu mikroorganizmalar biyolojik olarak kimyasalları indirgerler ya da parçalayamadıkları maddeleri adsorbe ederek ortamdan uzaklaştırırlar. Bu yöntemlerin hepsi biyoremediasyon olarak adlandırılır (O'Neill vd. 2000).

2.4.3.5 Biyoakümülyasyon (Biyobirikim)

Biyobirikim, boyalar gibi kimyasal maddelerin mikroorganizmalar tarafından hücre içine alınmasıyla gerçekleşen giderim yöntemidir. Genellikle arıtım, besi ortamlarında gerçekleştirilir. Böylece boya içeren atık sularda üreyen bu mikroorganizmalar ne kadar artarsa, bünyelerinde biriktirdikleri kirletici derişimi artar ve boyayı ortamdan uzaklaştırmak o kadar mümkün olur (Dönmez 2002).

Biyoakümülyasyon süreci hücrelerin metabolik aktivitesini gerektirir. Metabolik süreçlerle desteklenir ve enerji gerektirir bu yüzden genellikle canlı hücreler kullanılır. Kirleticiler hücre duvarı ve membran boyunca taşınır ve hücre içi yapılara bağlanır. Süreç çok karmaşıktır ve atıksu içeriği, pH, sıcaklık, kirleticinin özelliği, fonksiyonel grupların varlığı, inhibitörler, sürfaktan gibi birçok faktöre bağlıdır (Aksu 2008).

2.4.3.6 Biyosorpsiyon

Biyosorpsiyon, boya gibi organik kirleticilerin veya ağır metal gibi inorganik kirleticilerin, sulu çözeltilerden büyümeyen veya yaşamayan mikrobiyal kütlelerin kullanımı yoluyla pasif olarak alınarak ortamdan uzaklaştırılmasıdır. Böylece kirletici maddelerin geri kazanımının ve/veya çevresel olarak kabul edilebilir şekilde uzaklaştırılmasını sağlar. Bakterilerin, mayaların, fungusların ve alglerin özel yüzey özellikleri, farklı kirletici türlerinin çözeltilerden adsorbe edilmesini sağlar. Kimyasal maddeler, hücrelerin dış membranındaki ya da hücre duvarındaki karboksil, amino, tio ya da hidroksil gruplarına bağlanarak pasif olarak hücre dışında tutulurlar (Aksu 2005).

Biyosorpsiyon çalışmalarının büyük bir kısmı, tek tipteki organik türler içeren sistemlerinde gerçekleştirilmektedir. Bu süreçler kavramsal olarak basittir. Uygun bir mikrobiyal biyokütle, organik kirletici moleküller veya iyonlar içeren sulu çözelti ile temas ettirilir. Temas işleminin, biyokütlenin bu molekülleri tutması ve dengeye ulaşması için yeterli bir süre devam etmesi sağlanır. Daha sonra biyokütle, sıvı fazdan ayrılır ve

kirletici içeren biyokütle ya yeniden üretilir ya da çevresel olarak kabul edilebilir bir şekilde bertaraf edilir (Aksu 2005).

Boyalar, ürün üzerindeki kalıcılığı sağlamak amacıyla renklerin solmaması için özel olarak üretilirler. Buda onları mikrobiyal parçalanmaya karşı dirençli hale getirir. Biyosorpsiyonu etkileyen en önemli faktörler, mikroorganizmanın kalitesi, suyun sertliği, temas süresi ve substrat konsantrasyonu olarak sıralanabilir (Mıdık vd. 2011, Bahadır vd. 2012).

Biyosorpsiyon ile atık sulardan renk giderimi mümkün olmaktadır. Son yıllarda, pek çok mikrobiyal sistem, farklı boya türlerinin giderilmesi için biyosorbent olarak denenmiştir. Geleneksel biyosorbentlerden farklı olarak, biyosorbent olarak kullanılan mikrobiyal biyokütle büyük miktarda çamur üretmez (Robinson vd. 2001) ve genetik çeşitlilikleri, metabolik çok yönlülüğü ve yaygın oluşumları nedeniyle, ortaya çıkan kirlilik problemlerine karşı uygulanabilir bir alternatif olarak ortaya çıkarlar. Boyalar, bazı bakteriler (Nguyen vd. 2016), funguslar (He vd. 2018) ve mikroalgler (Rosa vd. 2018), siyanobakteriler (Ertuğrul vd. 2008) reaktif boyaların atık sulardan uzaklaştırılmasında biyosorbent olarak kullanılmıştır. Ancak çok azı biyolojik materyal olarak bakteri, maya, fungus ya da alglerden elde edilen kurutulmuş ya da inaktive edilmiş mikrobiyal biyokütle kullanılmaktadır. İnaktif biyosorbentlerle biyosorpsiyonun birçok avantajı vardır. Çünkü hedef kirleticiler canlı hücreler üzerinde toksik etki gösterebilir, büyümelerini durdurabilir, ayrıca canlı hücrelerin beslenmesi gereklidir; aksine, ölü hücrelerle, böyle sorunlar yoktur. Mikroorganizmalar hızlı, verimli, ekonomik ve güvenli olarak hemen hemen her çeşit boyar maddenin biyosorpsiyonunda başarıyla kullanılmaktadır (Kodal ve Aksu 2017).

2.5 Fungal Biyosorbentler

Funguslar, çok hücreli veya tek hücreli olabilen ökaryotik canlılardır. Filamentli mikrofunguslar (küfler), filamentsiz mikrofunguslar (maya) ve makrofunguslar (şapkalı mantarlar) olmak üzere 3 ana gruba ayrılırlar (Madigan vd. 2017).

Funguslar toprakta, diğer canlılarda parazit olarak, atıklarda veya sulak ortamlarda yaşarlar. Çok hücreli ve genellikle hareketsizdirler. Funguslarda vejetatif yapı olan tallus, iplikçiklerin dallanarak çoğalmasından oluşur ve çok hızlı yayılma gösterirler. 2-3 günde 5-10 cm²'lik alanı kaplayabilirler. Küf kolonileri çeşitli renklerde kadife, tüylü veya tüsüz deri görünümünde olabilirler. Aynı koloniler farklı şekillerde de görülebilirler. Değişik görünümlerinin sebebi besi yerinin veya çevre koşullarının farklılığından kaynaklanabilir (Khan 2017, Madigan 2017).

Funguslar, fotosentetik pigment içermezler, bu nedenle besinlerini diğer canlıların hazırladığı organik maddelerden genellikle absorpsiyonla alırlar. Fungusların hücre duvarını oluşturan polisakkarit, lipit, polifosfat ve inorganik iyonlar gibi fonksiyonel grupları ile kirliliğe neden olan madde arasında etkileşim söz konusudur. Fungal hücre duvar bileşenlerinden kitin, biyosorpsiyonda etkin rol oynamaktadır. Kitin, N-asetilglukozamin içeren bir polisakkarittir. Kitin ve kitin türevi olan kitosan da biyosorpsiyonda başlı başına kullanılabilen etkili biyosorbanlar arasındadır (Fu ve Viraraghavan 2002, Wang ve Chen 2009, Madigan 2017).

2.6 Tekstil Boyaların Arıtımında Fungusların Kullanımı

Tekstil boyaları, kimyasallara ve ışığa karşı bozulmaya veya solmaya karşı dirençli olacak şekilde tasarlanmıştır. Ayrıca, deterjan yıkamadan kaynaklanan yüksek sıcaklıklara ve enzim bozulmasına karşı da dayanıklı olmalıdırlar. Reaktif boyalar, parlak renkleri, renklerinin solmasının zor olmasından ve uygulama kolaylığı nedeniyle birçok uygulama alanında kullanırlar (Yagup vd. 2014).

Bugüne kadar, birçok beyaz çürükçül mantarın hücre dışı enzim sistemleri kullanılarak çeşitli boyaların renk giderimi üzerine çok sayıda çalışma bildirilmiştir. Beyaz çürükçül mantarlar, ligninolitik enzimler olarak adlandırılan hücre dışı enzimatik sistemlerini kullanarak bitkilerin hücre duvarında bulunan kompleks doğal organik polimerlerin bir sınıfı olan lignini bozabilen bir mantar türüdür. Bu organizmaların avantajları, aromatik yapı bakımından yüksek oranda oksidatif ve spesifik olmayan ligninolitik peroksidazlar

(lignin peroksidaz, manganez peroksidaz ve lakkaz) gibi ligninolitik enzimler üretip salgılamalarıdır. Bu, boyalar gibi, genellikle biyodegradasyonla çok çeşitli kompleks aromatik bileşikleri parçalayabildikleri anlamına gelir (Wesenberg vd. 2003).

Biyosorpsiyon süreci ise, boya gibi kimyasal bir ürünün, bu funguslar gibi biyolojik kökenli bir substratın yüzeyine veya gözeneklerine yapışmasıyla oluşur. Bu biyosorbentler, daha sonra bir sistemden ayrılmasını sağlamak için boya molekülleri ile kompleksler oluşturan çok çeşitli fonksiyonel gruplara sahiptir (Almeida 2014).

Biyosorpsiyon, yaygın olarak biyomas kaynağı bulabilme açısından, maliyetinin düşük olması ve ikincil bir kirlenme olmaksızın giderimin kısa sürede yapılabilmesi, atıksulardaki boya arıtımı için kullanılan en iyi tekniklerdendir. Ayrıca, özellikle mantar biyokütlesinin hazırlık aşaması diğer mikroorganizmalar içinde avantajlara sahiptir. Çünkü bazı fungal biyokütleler endüstriyel fermentasyon süreçlerinin atıklarından üretilebilir. Ek olarak, kuru biyokütle, canlı biyokütle ile karşılaştırıldığında besin ve toksik maddeleri dikkate almadan kolayca uygulanabilmeleri ve yeniden kullanımları için basit bir şekilde yeniden üretimlerinin olması gibi pek çok avantajı vardır (Huang 2016).

2.7 Boyaların Arıtımında Funguslarla Yapılan Biyosorpsiyon Çalışmaları

Boya gideriminde; boyaların moleküler yapısının, renk giderme derecesi üzerinde bir etkisi olduğu bulunmuştur. Wong ve Yu (1999), *Trametes versicolor* tarafından boya renklendirmesinin boya yapılarına bağlı olduğunu bildirmişlerdir.

Zhang vd. (2003) yaptıkları biyosorpsiyon deneyinde, *Pencillium oxalicum*'un Reactive Blue 19 boyasını giderimini araştırmışlar. 100 mg/L ve pH 2.0 çalışmışlar ve biyosorbent dozunu 0.25 g/100 mL olarak ayarlamışlar. En iyi değere 80. dakikada %91 oranında giderim sağlayarak ulaşmışlar.

Abd El-Rahim vd. (2003), izole ettikleri *Aspergillus* cinsi fungusla yaptıkları biyosorpsiyon deneylerinde Direct Yellow, Direct Brown, Maxilon Red ve Erio Red isimli 4 farklı boyayı giderimini çalışmışlar. Boya konsantrasyon aralığını 1–100 mg/L olarak yaptıkları deneyde, 24 saatin sonunda Direct Yellow boyasını % 72, Direct Brown boyasını % 85, Maxilon Red boyasını % 49 ve Erio Red boyasını ise % 21 oranında giderim yaptığı bulunmuştur.

O'Mahony vd. (2002) yaptıkları biyosorpsiyon deneyinde kullanılan *Rhizopus arrhizus*'u 1 g/L değerinde kullanılmışlardır. Reactive Orange 16, Reactive Red 4 ve Reactive Blue 19 boya 0–500 mg/L konsantrasyon aralığında giderimi araştırılmıştır. 20 saatin sonunda en iyi giderimini pH 2 değerinde bulmuşlardır.

Aksu ve Tezer (2000)'in adsorpsiyon *Rhizopus arrhizus* ve Reactive Black 5 boyası kullanılmıştır. Biyosorbent dozunu 1 g/L, boya konsantrasyonunu 800 mg/L olarak ayarladıkları deneylerinde, 24 saatin sonunda en yüksek giderim değerini pH 2'de ve % 62.5 oranında bulmuşlardır.

Xiong vd. (2010)'nin biyosorpsiyon deneyinde, biyosorbent olarak 6 g/L *Aspergillus niger*'in, 400 mg/L konsantrasyonundaki Direct Blue 199 boyasının giderimini araştırmışlardır. 4. saatin sonunda en yüksek giderimin pH 3'de, 45 °C sıcaklıkta % 44.9 oranda bulunmuştur.

Huang vd. 2016 yılında yaptıkları biyosorpsiyon deneylerinde ise bu deneyde de kullanılan Reactive Black 5 boyası ve *Aspergillus versicolor* kullanılmıştır. Biyosorbent konsantrasyonunu 2 g/L olarak kullandıkları çalışmalarında, CTAB sulfektanı eklenmiş 200 mg/L'lik boya konsantrasyonunda boya giderimi gözlenmiştir. En yüksek verimi, 420 dakikada pH değeri 2 olduğunda % 98 giderim yüzdesinde ulaşıldığında kaydetmişlerdir.

Aksu vd. (2010) yaptığı biyosorpsiyon deneylerinde *Rhizopus arrhizus* kullanmışlardır. 1000 mg/L olarak ayarlanan Yellow RL boyasının 1 g/L konsantrasyonundaki fungusla giderimini araştırırken 24 saatin sonunda, en iyi giderimin % 85 oranında pH değeri 2 olduğunda kaydetmişlerdir.

Aksu ve Tezer (2000) yaptığı deneyde ise *Rhizopus arrhizus* ile Remazol Black B boyasının biyosorpsiyonunu incelemiştir. 24 saat süren deneyde en iyi giderimin pH 2 değerinde olduğu bulunmuştur.

Aksu ve Karabayır (2008) yaptığı deneylerde, *Rhizopus arrhizus*, *Trametes versicolor* ve *Aspergillus niger* ile Gryfalan Black RL metal-kompleks boyasını biyosorpsiyonla giderimini araştırmışlardır. 100-500 mg/L konsantrasyonlarda kullanılan boyayı 1gr/L'deki funguslarla giderimini çalışmışlardır. En yüksek verimler sırayla; *R. arrhizus* (666.7 mg g⁻¹, pH 2.0, 25 °C), *A. niger* (500.0 mg g⁻¹, pH 1.0, 35 °C) ve *T. versicolor* (434.7 mg g⁻¹, pH 2.0, 25 °C) olarak bulunmuştur.

Patel vd. (2008) yaptıkları biyosorpsiyon deneylerinde *Aspergillus foetidus* 100 mg L⁻¹ konsantrasyonundaki Reactive Black 5 (RB5) boyasını pH 2–3 aralığında >% 99 oranında kaydetmişlerdir. Denge verileri Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uymaktadır.

Arıca vd. (2007) yaptıkları deneyde, *Lentinus sajor-caju* isimli fungusun bu tezde de bulunan tekstil boyası Reactive Red-120 (RR120) kullanarak biyosorpsiyon verimi incelenmiştir. pH'ın azalmasıyla, Reaktif Kırmızı 120 boyasının mantar biyokütlesi üzerindeki biyosorpsiyonunu arttırdığını bildirmişlerdir. 1 mg/ml olarak kullanılan fungus ile 200 mg/L konsantrasyondaki boyanın gideriminde en yüksek verim pH 3'teyken ve 117.8 mg/g olarak bulunmuştur. Denge verileri Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modellerine uymaktadır.

Akar vd. (2009) yaptıkları çalışmada, *Aspergillus parasiticus* biyokütlesi ile bir tekstil boyası olan Reactive Red 198'i farklı pH, temas süresi, biyosorbent ve boya derişiminin

giderim potansiyelini incelemişlerdir. Maksimum biyosorpsiyon kapasitesi 50. dakikada pH 2 ve 2 g/L biyosorbent derişiminde $1,03 \times 10^{-4}$ mol.g-1 olarak bulunmuştur. Denge verileri Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich izoterm modellerine uymaktadır.

Aksu vd. (2008), *Trametes versicolor* fungusunun Acid Blue 161 boyasını biyosorpsiyonu farklı pH, sıcaklık ve boya konsantrasyonunda çalışılmıştır. 50-500 mg/L boya konsantrasyonlarında, 45 °C’de en yüksek verim pH 3 olduğunda 471,6 mg/L olarak gözlenmiştir. Freundlich, Langmuir, Redlich–Peterson ve Langmuir–Freundlich izoterm modelleri ve birinci ve ikinci dereceden kinetik modelleri hesaplanmıştır.

Khambhaty vd. (2012) yaptıkları biyosorpsiyon deneyinde, Brilliant Blue G (BBG) boyasını *Aspergillus wentii* isimli fungus ile giderimini çalışmışlar. 0–80 dakika arasında, ve başlangıç boya konsantrasyonları 119.3–544.8 mg/L ve pH değerini 2–10 değiştirerek deneylerini devam ettirmişler. En yüksek verimi pH 2’deyken 312.5 mg/g olarak bulmuşlardır. İzoterm denge modelleriyle uyumuna bakılan deneylerinde en yüksek uyumu Langmuir modeli ile gösterdiği bulunmuştur.

2.8 *Aspergillus tubingensis*

Bu tez çalışmalarında kullanılan, *Aspergillus tubingensis*, 1930’ların başında Raoul Mosseray tarafından tanımlanan bir fungus türüdür. Bu funguslar, genellikle meyve ve buğday benzeri gıdaların çürümesi ve endüstriyel fermantasyon özellikleriyle bilinirler. Dünya’nın farklı ılıman bölgelerinde görülmektedirler. Ultraviyole ışığına karşı yüksek bir dirence sahip bir ekstremofilit olan bu fungus, diğer birçok türe (21–36 °C veya 70-97 °F) kıyasla daha sıcak ortamda optimum bir büyüme gösterirler (Khan 2017).

2017 senesinde Environmental Pollution’da yayımlanan makalede (Khan 2017), *Aspergillus tubingensis*’in plastik materyaller üzerinde gelişebildiği ve plastiğin kimyasal yapısını bozduğu görülmüştür. Poliester poliüretan türündeki plastiğin doğal bozunma

zamanının çok daha hızlandırdığını tespit edilmişlerdir. Bunun sebebi olarak, *Aspergillus tubingensis*'in ürettiği esteraz, lipaz ve fitaz enzimlerinin biyolojik bozunmaya sebep olduğunu bulunmuştur.

Bu çalışmada, *Aspergillus tubingensis* biyokütlesinin ısı ile inaktive edilmiş şekilde, sulu çözeltilerden boya giderimi potansiyeli araştırılmıştır. Funguslar, hücre duvarlarının yapısı, yüzeylerinde çok çeşitli fonksiyonel gruplar içermeleri, geniş yüzey alanı sağlayan gözenekli yapıları ve enzimleri nedeniyle, çeşitli kimyasal özellikteki kirleticileri uzaklaştırmada etkilidirler. Toksik maddelere ve zorlu çevresel koşullara karşı dayanıklı olmaları, ideal bir biyosorbentte aranan bir diğer üstün özelliktir.

Çalışmanın çıkış noktası, literatürde diğer fungus türleri ile boyaların giderimleri çalışıldığında, çok yüksek giderim oranlarının yakalanmış olmasıdır. Ancak, *Aspergillus tubingensis* türü ile henüz hiçbir biyosorpsiyon ile boya giderimi çalışması literatürde bulunmamaktadır. Bu türün üretimi, ucuz malzemelerle, oldukça basit olan temel inkübasyon yöntemleri ile kolayca gerçekleştirilebildiğinden, maliyeti son derece düşüktür. Yeni bir biyosorbent olarak, boya giderim potansiyelinin araştırılması, bunlar gibi bazı üstün özellikleri nedeniyle gereklidir. Bu amaç doğrultusunda, biyokütlenin, farklı parametreler kullanılarak boya giderim veriminin değişimleri incelenmiştir. Biyosorpsiyon sürecini etkileyen parametreler incelenerek, optimum koşullar belirlenmiştir. Ayrıca, biyosorpsiyonun bazı izoterm ve kinetik modellerine uygunluğu da araştırılmıştır.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1 Materyal

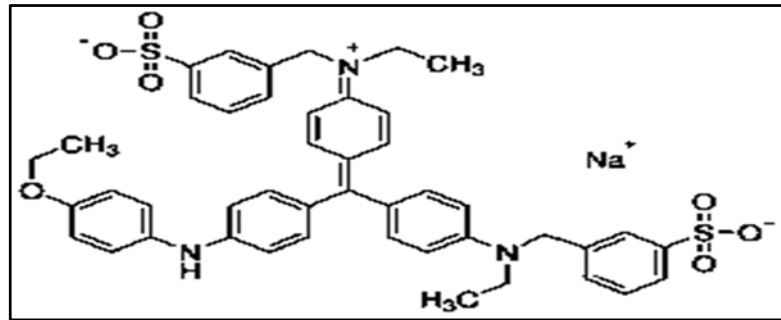
3.1.1 Mikroorganizma kaynağı

Gerçekleştirilen tez çalışmasında boya biyosorpsiyonu yapabilme özellikleri araştırılan, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Biyoloji Bölümü Biyoteknoloji Araştırma Laboratuvarı kültür koleksiyonunda bulunan, 1, 2 ve 9 numaralı fungal izolatlar mikroorganizma kaynağı olarak kullanılmıştır.

3.1.2 Deneylerde kullanılan boyalar ve özellikleri

Brilliant Blue R (Coomassie Brilliant Blue R-250)

Brilliant Blue R'nin kimyasal yapısı şekil 3.1'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1 Brilliant Blue R'nin kimyasal yapısı (<https://www.sigmaaldrich.com>, 2018a)

Brilliant Blue R'nin kimyasal özellikleri;

λ_{\max} 560 nm

Renk Koyu Mavi

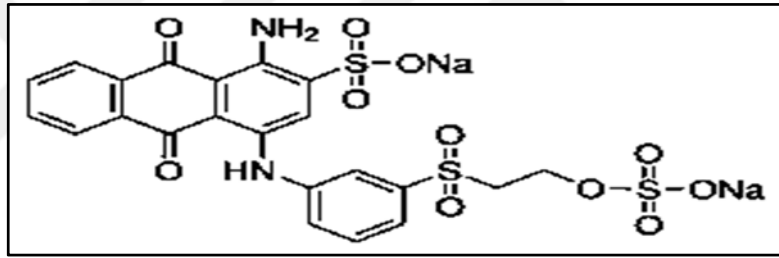
Molekül ağırlığı 825.97 g/L

Molekül formülü..... C₄₅ H₄₄ N₃ NaO₇ S₂

CAS Numarası..... 6104-59-2

Remazol Brilliant Blue R

Remazol Brilliant Blue R'nin kimyasal yapısı özellikleri şekil 3.2'de gösterilmiştir.



Şekil 3.2 Remazol Brilliant Blue R'nin kimyasal yapısı
(<https://www.sigmaaldrich.com>, 2018b)

Remazol Brilliant Blue R'nin kimyasal özellikleri;

λ_{\max} 590 nm

Renk Mavi

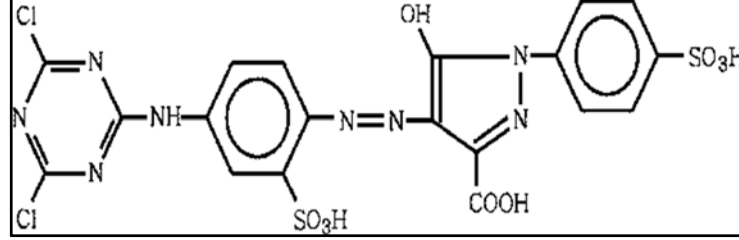
Molekül ağırlığı 626.54 g/L

Molekül formülü..... C₂₂ H₁₆ N₂ Na₂ O₁₁ S₃

CAS Numarası..... 2580-78-1

Reactive Orange 14

Reactive Orange 14'ün kimyasal yapısı şekil 3.3'te gösterilmiştir.



Şekil 3.3 Reactive Orange 14'ün kimyasal yapısı (Cervantes vd. 2008)

Reactive Orange 14'ün kimyasal özellikleri;

λ_{\max} 435 nm

Renk Turuncu

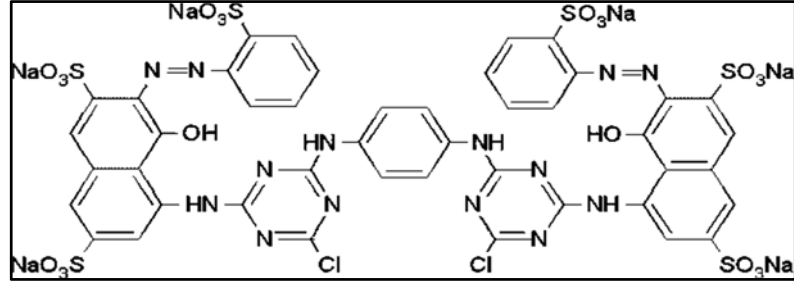
Molekül ağırlığı 631,4 g/L

Molekül formülü..... C₁₉ H₁₂ Cl₂ N₈ O₉ S₂

CAS Numarası..... 12225-86-4

Reactive Red 120

Reactive Red 120'nin kimyasal yapısı şekil 3.4'te gösterilmiştir.



Şekil 3.4 Reactive Red 120'nin kimyasal yapısı (<https://www.sigmaaldrich.com>, 2018c)

Reactive Red 120'nin kimyasal özellikleri;

λ_{\max} 520 nm

Renk Kırmızı

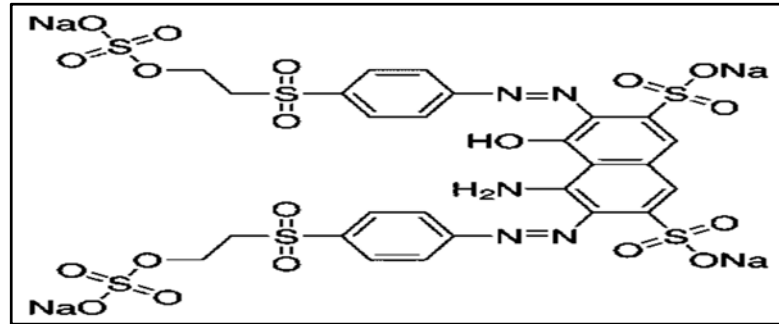
Molekül ağırlığı 1469.98 g/L

Molekül formülü..... $C_{44} H_{24} Cl_2 N_{14} O_{20} S_6 Na_6$

CAS Numarası..... 61951-82-4

Reactive Black 5

Reactive Black 5'in kimyasal yapısı şekil 3.5'te gösterilmiştir.



Şekil 3.5 Reactive Black 5'in kimyasal yapısı (<https://www.sigmaaldrich.com>, 2018d)

Reactive Black 5'in kimyasal özellikleri;

λ_{\max} 600 nm

Renk Siyah

Molekül ağırlığı 991.82 g/L

Molekül formülü..... C₂₆ H₂₁ N₅ Na₄ O₁₉ S₆

CAS Number..... 17095-24-8

3.2 Yöntem

Tez çalışmasında, bir şeker fabrikası atığı olan melaslı besiyerinde üretildikten sonra kurutularak hazırlanan fungal biyokütleler kullanılarak, sulu çözeltilerden farklı kimyasal yapıya sahip boyaların biyosorpsiyonu araştırılmıştır.

3.2.1 Melaslı besiyerinin hazırlanması

Tez çalışmasında, fungus izolatlarının inkübasyonu için melaslı besiyeri hazırlanmıştır.

Melaslı besiyeri içeriği: (1 L için) (Aksu ve Dönmez 2005)

1.0 g (NH₄)₂SO₄,

0.5 g KH₂PO₄,

Melas çözeltisi

1 L distile su

0.1 M NaOH ile pH değeri 5'e ayarlandıktan sonra otoklavda 121 °C'de steril edilmiştir.

3.2.2 Boya stok solüsyonunun deneyler için hazırlanması

Tez çalışmasında, Sigma marka saf ve toz halde bulunan Brilliant Blue R (BBR), Remazol Brilliant Blue R (RBBR), Reactive Orange 14 (RO14), Reactive Red 120 (RR120) ve Reactive Black 5 (RB5) kullanılmıştır. Boyaların stok solüsyonu,

konsantrasyonu % 2 (w/v) olacak şekilde, distile suda çözülüp otoklavlanarak hazırlanmış ve istenilen konsantrasyonlarda biyosorpsiyon deneylerinde kullanılmıştır (Aksu 2005).

3.2.3 Fungal biyosorbentin üretilmesi ve biyosorpsiyon deneyleri için hazırlanması

Melashlı besiyerinin sterilizasyon işleminden sonra 250 ml'lik steril erlenlere 100'er ml melashlı besiyerinden dökülmüş ve steril şartlar altında stok kültürden alınan 3 farklı fungal izolat, melashlı besiyerine inoküle edilmiştir. Erlenler, 6 gün boyunca 30 °C'de 100 rpm'lik çalkalamalı inkübatörde inkübasyona bırakılmıştır.

Üremesi tamamlanan fungal biyokütleler, biyosorpsiyon çalışmalarında kullanılmak üzere sıvı besin ortamından Whatman kurutma kağıdı ile süzülüp etüvde (Nüve FN 400) 24 saat boyunca 60 °C'de inaktive edilmiştir. Kurutulmuş fungal hücreler, istenilen miktarda tartılarak kullanılmıştır. 10 g/L derişimde homojenize fungus çözeltisi hazırlamak için, 0.1 g kurutulmuş fungus pelletleri üzerlerine 10 ml saf su eklenerek 5000 rpm'de çalışan homojenizatör (Janke and Kunkel, IKA-Labortechnick, Ultra Turrax T25, Germany)'de 2 dakika süre ile parçalama işlemine tabi tutulmuştur.

3.2.4 Biyosorpsiyonun gerçekleştirildiği deney düzeneği

Biyosorpsiyon deneyleri istenilen pH değerlerine getirilmiş, 50 ml'lik boyalı çözelti içeren 150 ml'lik erlenlere 1 gr/L fungal biyosorbent ilave edilerek gerçekleştirilmiştir. Erlenler sabit sıcaklık (25 °C) ve çalkalama hızında (100 rpm) çalışan çalkalayıcıda (New Brunswick Scientific Innova 4230) tutulmuştur. Çözeltilerin buharlaşmasını ve ortam ile etkileşmesini engellemek amacıyla erlenlerin ağzı parafilm ile kapatılmıştır.

3.2.5 Biyosorpsiyon için en uygun mikroorganizma ve boya seçimi

Yapılan tez çalışmada farklı kimyasal yapıya sahip beş tekstil boyası olan BBR, RBBR, RO14, RR120 ve RB5 kullanılmıştır. Biyosorbent olarak ise, üç farklı türde 1, 2 ve 9

numaralı fungal izolatlar kullanılmıştır. İlk olarak, melaslı besiyerinde mikrobiyal gelişimini tamamlayan funguslar, kurutularak biyosorpsiyon için hazırlanmıştır. Daha sonra tekstil boyalı sulu çözeltilere eklenerek ortamlardaki en iyi boya giderme kapasiteleri incelenmiştir.

Biyosorpsiyon çalışmalarında en yüksek biyosorpsiyon veriminin elde edilmesi amacıyla farklı biyosorbentlerle deneyler yürütülmüştür. Bu deneylerde, erlenlere pH değeri 6'ya getirilmiş, 50 ml distile su koyulmuştur ve yaklaşık 40 mg/L konsantrasyonlarında olacak şekilde hesaplanan stok boyadan alınan boyalar eklenmiştir. Daha sonra spektrofotometrik analiz için çözeltilerin içinden 5 ml'lik C_0 örnekleri alınmıştır. Kalan çözeltilere kuru ağırlıkları hesaplanmış ve homojenize hale getirilmiş fungus çözeltilisinden 5'er ml olacak şekilde her birine ilave edilmiştir. Erlenler 25 °C'de 100 rpm hızındaki çalkalamalı inkübatörde 240 dakika süre ile tutulmuştur. Boya giderimini en iyi yapan fungus ve boya seçilmiştir.

3.2.6 Başlangıç pH değerinin biyosorpsiyona etkisi

Tez çalışmasında, fungal biyosorbentlerin en iyi boya biyosorpsiyonu yaptığı başlangıç pH değerini belirlemek için, deneylerde en iyi giderim sonucuna ulaşan 1, 2 ve 9 numaralı fungus izolatlar ve BBR boyası kullanılmıştır. Deney çözeltileri, 0.1 M NaOH ve 0.1 M HCl ile pH değerleri 2, 4, 6, 8, 10 olarak ayarlanıp etkisi araştırılmıştır.

3.2.7 Başlangıç boya konsantrasyonlarının biyosorpsiyona etkisi

Artan başlangıç boya konsantrasyonlarının, fungal biyosorbentle ve optimum pH değerindeki yapılan biyosorpsiyona etkisini araştırmak için giderim analizleri yapılmıştır. Farklı boya konsantrasyonlarında yürütülen çalışmalarda, BBR boyası ve 9 numaralı fungal izolat kullanılmıştır.

Bu çalışmalar, pH değeri 2'ye ayarlandıktan sonra deney çözeltilerine 40, 109, 130, 150, 195, 241, 300, 348 ve 390 mg/L konsantrasyonlarında boya ilave edilip gerçekleştirilmiştir. Üzerine kuru fungal biyokütle homojenizatu eklenmiştir ve inkübasyon sonunda boya giderim analizi yapılmıştır.

3.2.8 Zamanın biyosorpsiyona etkisi

İnkübasyon süresinin fungal biyosorbentlerin boya biyosorpsiyonuna olan etkisini belirlemek için yapılan çalışmalarda, biyosorpsiyon süresi boyunca 5, 30, 60, 120 ve 240. dakikalarda erlenlerden örnek alınarak spektrofotometrik analiz yapılmıştır.

3.3 Analiz Yöntemleri

3.3.1 Spektrofotometrik analiz

Deneyleerde kullanılan boyaların analizi için biyosorpsiyonun belirli zamanlarında alınan örnekler, 6000 rpm'de 4 dakika santrifüjlendikten sonra süpernatantında gerekli seyreltmeler yapılarak spektrofotometrik olarak analiz edilmiştir. Spektrofotometrik analizde kontrol aşaması olarak distile su kullanılmıştır. Spektrofotometrik analizler laboratuvarında mevcut bulunan Shimadzu UV 2001 model spektrofotometre ve santrifüj işlemi de Med. Instruments MPW- 351 R model santrifüj kullanılarak yapılmıştır.

Boyalarda spektrofotometrik analiz için kullanılan dalga boyları;

Brilliant Blue R (BBR)..... 560 nm,
Remazol Brilliant Blue R (RBBR)..... 590 nm,
Reactive Orange 14 (RO14)..... 435 nm,
Reactive Red 120 (RR120)..... 520 nm ve
Reactive Black 5 (RB5)..... 600 nm olarak ayarlanmıştır
(Kılıç vd. 2011).

3.3.2 Biyosorpsiyon veriminin hesaplanması

Biyosorpsiyon verimi, boyarmadde gideriminde, dengede, adsorbentin adsorpladığı boyarmadde derişiminin, başlangıç boyarmadde derişimine oranı olarak tanımlanmıştır ve bunun için kullanılan formül Eşitlik 3.1’de tanımlanmıştır.

$$\% \text{ boya giderimi} = \left(\frac{C_0 - C_f}{C_0} \right) \times 100 \quad (3.1)$$

Burada;

C_0 : Biyosorpsiyon ortamındaki başlangıç boya derişimi (mg/L)

C_f : Herhangi bir anda biyosorpsiyon ortamında kalan boya derişimi (mg/L)

3.3.3 Denge biyosorpsiyon kapasitesinin hesaplanması

Herhangi bir t zamanında gram başına düşen maksimum spesifik boya alımı (q_m mg/g) için kullanılan formül Eşitlik 3.2’de tanımlanmıştır.

$$q_m = (C_0 - C_f)/X_m = C_{ad}/X_m \quad (3.2)$$

Burada;

X_m : Kurutulmuş hücrenin çözeltideki maksimum derişimi (g/L)

C_0 : Biyosorpsiyon ortamındaki başlangıç boya derişimi (mg/L)

C_{ad} : Herhangi bir anda adsorplanmış boya derişimi (mg/L)

C_f : Herhangi bir anda biyosorpsiyon ortamında kalan boya derişimi (mg/L)

3.3.4 Adsorpsiyonunun denge modellenmesi ve model sabitlerinin bulunması

Adsorpsiyon bir denge sistemidir ve adsorplanan boyaların çözeltideki kalan derişimiyle katı adsorbent yüzeye tutunan miktarı arasında dinamik bir denge oluşana kadar devam

eder. Adsorpsiyon dengesinin tanımlanmasında Langmuir ve Freundlich başta olmak üzere pek çok model geliştirilmiştir. Model sabitlerinin belirlenmesinde en genel yöntem, zamana bağlı olarak adsorplananın derişimindeki değişimleri ölçmektir. Brilliant Blue R'nin adsorpsiyon kapasitesini belirlemek için, deneysel veriler Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine iyi bir şekilde uyarlanmıştır.

Langmuir denge modeli

Langmuir modeli, belli kirletici derişiminde yüzeyin doygunluğa erişmesinden ötürü kirletici derişiminin artmasıyla artık daha fazla adsorpsiyonun gözlenmediği teorik bir modeldir. Adsorbent yüzeyinde belirli sayıda adsorpsiyon merkezi olduğunu, bu merkezlerin hepsi aynı enerji düzeyinde ve adsorplanan bileşenlerin bu yüzeyde tek bir tabaka oluşturduğunu söyler. Ayrıca bu modele göre adsorpsiyon dengesi dinamik bir dengedir ve yüzeye tutunmuş moleküller birbirleriyle etkileşim göstermezler.

Tek tabakalı çözeltiden fiziksel adsorpsiyon için geçerli bir eşitlikdir ve Langmuir denge modeli aşağıdaki Eşitlik 3.3'deki gibi temsil edilebilir.

$$q_{den} = \frac{Q^0 b C_{den}}{1 + b C_{den}} \quad (3.3)$$

Bu formül doğrusallaştırıldığında Eşitlik 3.4 elde edilebilir.

$$\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{C_{eq}}{Q^0} + \frac{1}{bQ^0} \quad (3.4)$$

Burada;

C_{den} : Boya çözeltisindeki denge derişimi (mg/L),

Q^0 : Adsorbent yüzeyinde tam bir tek tabaka oluşturmak için birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan maximum boya miktarı (mg/g),

b: Adsorplanan bileşenin adsorbentle arasındaki bağın kuvvetini ve adsorbente bağlanma enerjisi ile ilgili Langmuir sabiti (L/mg) (Aksu 2004).

Freundlich denge modeli

Freundlich modeli ise kirletici derişimi arttıkça dengede adsorplanan kirletici miktarının arttığı, heterojen yüzeylerdeki adsorpsiyonu ifade etmek için Alman fizikokimyacı Herbert Max Finlay Freundlich tarafından tanımlanmıştır ve aşağıdaki Eşitlik 3.3.6 gibi temsil edilebilir.

$$q_{den} = K_F C_{den}^{1/n} \quad (3.5)$$

Bu denklem, her iki tarafının logaritması alınarak doğrusallaştırılırsa Eşitlik 3.6 elde edilebilir.

$$\ln q_{den} = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_{den} \quad (3.6)$$

Burada;

K_F : Sıcaklığa, adsorbente ve adsorplanan maddeye bağlı olarak, adsorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü ile ilgili Freundlich sabiti (mg/g) $(L/mg)^{1/n}$

n: Adsorpsiyon şiddetini gösteren adsorpsiyon derecesidir (Aksu 2004).

Freundlich denge modeli denkleminde $\ln q_{eq}$ 'e karşı $\ln C_{eq}$ grafiğinin eğiminden $1/n$, y eksenini kesim noktasından ise $\ln K_F$ bulunur. Freundlich eşitliğinde genellikle $n > 1$ olmaktadır. K_F ve n değerlerinin büyük olması, adsorbentin, adsorpsiyona eğilimli ve adsorplama kapasitesinin yüksek olduğunu gösterir (Aksu, 2004).

3.3.5 Biyosorpsiyonun ikinci derece kinetik modellenmesi ve hız sabitlerinin bulunması

Ölçülen derişimlerin yüzey derişimine eşit olduğu kabul edilerek, birinci ve ikinci derece kinetik modellerle kinetik model biyosorpsiyon hız sabitlerinin hesaplanmasında kullanılabilir. İkinci derece kinetik modellendirilmesinde biyosorbent kapasitesi (q) temel alınarak hesaplanabilir. Bu hesaplamalarla, tüm adsorpsiyon basamaklarını içeren adsorpsiyon hız sabitleri bulunabilir.

Deneylerde kullanılan ikinci derece kinetik model denklemleri Eşitlik 3.7 ile tanımlanır.

$$\frac{dq}{dt} = k_{2,ad}(q_{eq} - q)^2 \quad (3.7)$$

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

Bu tez çalışmasında, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Biyoloji Bölümü Biyoteknoloji Araştırma Laboratuvarı Kültür Koleksiyonu'nda bulunan funguslar ve boyalar kullanılmıştır. 1, 2 ve 9 numaralı fungal izolatların, tekstil endüstrisinde kullanılan ve kimyasal yapıları farklı Brilliant Blue R (BBR), Remazol Brilliant Blue R (RBBR), Reactive Orange 14 (RO14), Reactive Red 120 (RR120) ve Reactive Black 5 (RB5) boyalarının biyosorpsiyonunda kullanılması araştırılmıştır. Fungusların boya biyogideriminde ortam pH değeri, biyosorpsiyon zamanı ve artan boya konsantrasyonu etkisi gibi parametreler optimize edilmiştir.

Tez çalışmasında ayrıca kuru fungal biyokütle ile yapılan boya biyosorpsiyon çalışmalarında elde edilen denge verileri kullanılarak, her bir biyosorbent/adsorbent-boya sisteminin Langmuir ve Freundlich denge modellerine uyumluluğu ve ikinci derece kinetik modellenmesi çalışılmıştır.

4.1 Fungus ve Boya Seçimi

Tez çalışmasında kullanılmak üzere yüksek kapasite ile boya giderimi yapabilen fungusu seçebilmek için, pH değeri 6'ya ayarlanmış distile su içeren deney ortamına, 1 gr/L kuru ağırlıktaki üç farklı fungus izolatı ve başlangıç boya konsantrasyonları yaklaşık 40 mg/L olan beş farklı tekstil boyası eklenerek 240. dakikada giderim analizleri yapılmıştır. Alınan örnekler santrifüj edildikten sonra, boya giderimleri spektrofotometrik olarak hesaplanmıştır ve yüzde giderimleri bulunmuştur (Çizelge 4.1).

Deneyleerde kullanılan 1, 2 ve 9 numaralı fungal izolatlar melaslı besiyerinde geliştirilmiş ve kurutulmuştur. Homojenize edilen mikroorganizma çözeltisinden son konsantrasyon 1 g/L olacak şekilde çalışma ortamına eklenmiştir.

Çizelge 4.1 de görüldüğü gibi, en iyi giderim yüzdesini BBR boyasının bütün funguslar ile sağladığı gözlenmiştir. 1 numaralı fungusun BBR boyasını % 79 oranında, 2 numaralı fungusun % 76 oranında, 9 numaralı fungusun ise % 85 oranında giderim yaptığı bulunmuştur. Bu deneylerde sulu çözeltilerde gözlemlenen %'lik boya giderim konsantrasyonlarında funguslarla en iyi giderimi yapan 9 numaralı fungus ve bu fungusun en etkin şekilde giderdiği boya olan BBR daha sonraki çalışmalar için seçilmiştir.

Çizelge 4.1 Fungal izolatlarının 5 farklı boyaya karşı 240. dakikadaki biyosorpsiyon kapasiteleri

	biyosorpsiyon, %		
	1 numaralı fungus	2 numaralı fungus	9 numaralı fungus
BBR	79	76	85
RBBR	31	17	17
RO14	4	20	20
RR120	35	46	20
RB5	22	17	17

(BBR: Brilliant Blue R, RBBR: Remazol Brilliant Blue R, RO14: Reactive Orange 14, RR120: Reactive Red 120, RB5: Reactive Black 5, Co: 40 mg/L, pH:6, T:25 °C, X: 1 gr/L, çalkalama hızı: 100 devir/dakika)

4.2 Fungal İzolat Tanılaması

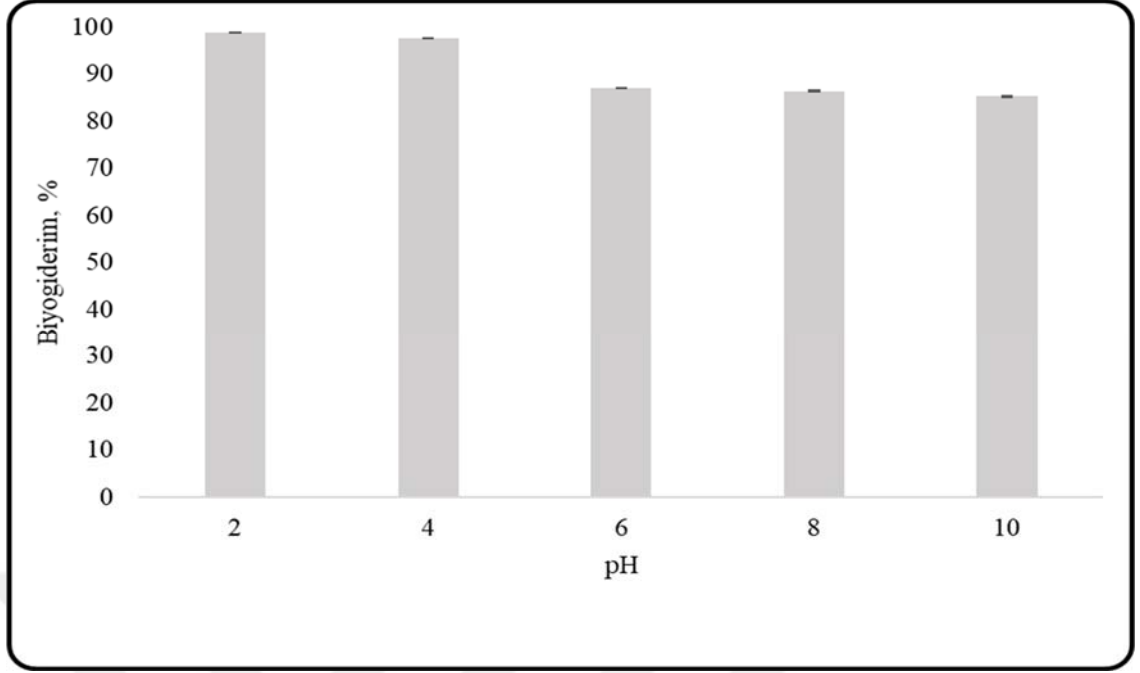
Tez çalışmalarda en yüksek boya giderimi 9 numaralı fungal izolat kullanıldığında elde edilmiştir. Bu izolat, Refgen (Ankara) laboratuvarında, 5.8S rDNA bölgesine dayalı DNA dizi analizi işlemine tabii tutulmuştur. DNA dizi analizi sonucunda 9 numaralı izolatın *Aspergillus tubingensis* olduğu belirlenmiştir.

4.3 Başlangıç pH Değerinin Biyosorpsiyona Etkisi

A. tubingensis'in, BBR biyosorpsiyonunda ortamdaki başlangıç pH'ının fungusun biyosorpsiyon kapasitesi üzerine etkilerini belirlemek için, 1 gr/L fungus derişiminde başlangıç boya derişimi 40 mg/L'de tutularak, başlangıç pH değerleri 2, 4, 6, 8 ve 10 olarak değiştirilerek analiz edilmiştir.

100 rpm çalkalama hızında 4 saat sonunda erlenlerden alınan örnekler santrifüj edildikten sonra, ortamda kalan boya konsantrasyonları spektrofotometrik olarak hesaplanmıştır. Farklı pH'larda gerçekteşen biyosorpsiyonlardan elde edilen % giderim değerleri Şekil 4.1'de sunulmuştur.

Şekil 4.1'de gősterilen pH 2, 4, 6, 8, 10 değerlerinde yürütölen çalışmada yüzde giderim değerleri sırayla; % 98.8, % 97.6, % 87.1, % 86.4 ve % 85.2 olarak bulunmuştur. pH azaldıkça biyosorbentin boya biyosorpsiyon kapasitesinin arttığı, pH 2'de en yüksek boya biyosorpsiyon hız ve kapasitesine ulaşıldığı gözlenmektedir. Düşük pH değerleri, fungal biyosorbent yüzey üzerindeki pozitif yüklü fonksiyonel grupların, elektrostatik çekim nedeniyle negatif yüklü boyaya bağlanmalarına katkı sağlamasıyla biyosorpsiyonu arttığı düşünölmektedir. Bundan sonraki yapılan çalışmalar pH 2'de gerçekteştirilmiştir.

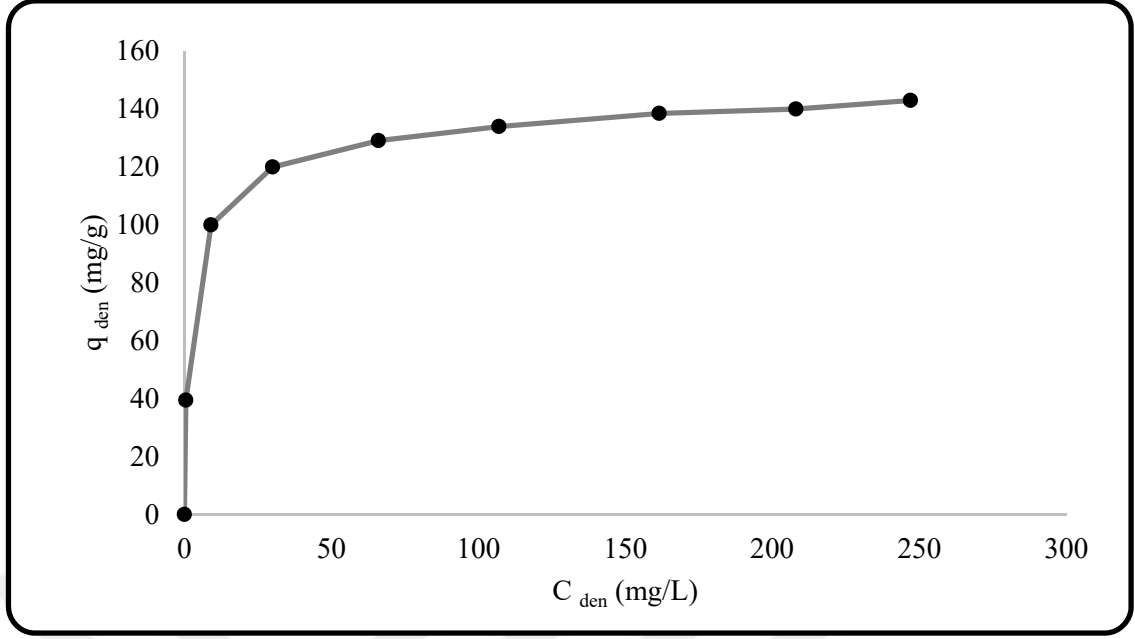


Şekil 4.1 *A. tubingensis*'in farklı pH değerlerinde 240. dakikadaki biyosorpsiyon kapasitesinin % giderim değerleri

(boya: Brilliant Blue R (BBR), Co: 40 mg/L, T: 25°C, X: 1 gr/L, çalkalama hızı: 100 devir/dakika)

4.4 Başlangıç BBR Konsantrasyonunun Biyosorpsiyona Etkisi

Başlangıç boya konsantrasyonunun biyosorpsiyona etkisini belirlemek amacıyla pH 2'de, 1 gr/L *A. tubingensis* varlığında artan başlangıç boya derişiminin (40, 109, 150, 195, 241, 300, 348 ve 390 mg/L) etkisi incelenmiştir. Şekil 4.2'de farklı başlangıç boya konsantrasyonlarıyla 240 dakikalık biyosorpsiyon sonucunda elde edilen verilerle, dengede, gram hücre başına düşen maksimum spesifik boya alımları (q_{den}) hesaplanmıştır.



Şekil 4.2 BBR'nin *A. tubingensis*'e biyosorpsiyonunda, 240. dakikadaki başlangıç boya ların dengede birim biyosorbent kütlesi başına adsorplanma değerleri

(X: 1 g/L, T: 25°C, pH: 2.0, Çalkalama Hızı=100 rpm, C₀: 40, 109, 150, 195, 241, 300, 348, 390 mg/L)

Çizelge 4.2 BBR'nin *A. tubingensis*'e 240. dakikadaki biyosorpsiyonunda, farklı C₀ değerlerinde elde edilen, dengede birim biyosorbent kütlesi başına adsorplanan BBR miktarları (q_{den}) ve % BBR giderimlerinin karşılaştırılması

C ₀ (mg/L)	q (mg/g)	% BBR giderimi
40	39.5	98.8
109	100.0	91.7
150	120.0	80.0
195	129.1	66.2
241	134.0	55.6
300	138.5	46.2
348	140.0	40.2
390	143.0	36.7

(X: 1 g/L, T: 25 °C, pH: 2.0, Çalkalama Hızı=100 rpm)

Çizelge 4.2'den pH 2'de en düşük başlangıç BBR konsantrasyonu olan 40 mg/L'de iken, *A. tubingensis*'in RBB biyosorpsiyon kapasitesi en yüksek değer olan % 98.8 olarak bulunmuştur. En yüksek başlangıç BBR konsantrasyonu olan 390 mg/L derişiminde ise fungusun en düşük BRR biyosorpsiyon kapasitesi olan % 36.7 şeklinde olduğu görülmektedir. Çizelge 4.2'den başlangıç boya derişimi arttıkça biyosorbentin boya giderim kapasitesinin azaldığı ve 40 mg/L başlangıç boya derişiminde en yüksek boya biyosorpsiyon kapasitesine ulaşıldığı görülmüştür. Bu fungus düşük boya konsantrasyonlarında en yüksek boya giderimini yaptığı bulunmuştur.

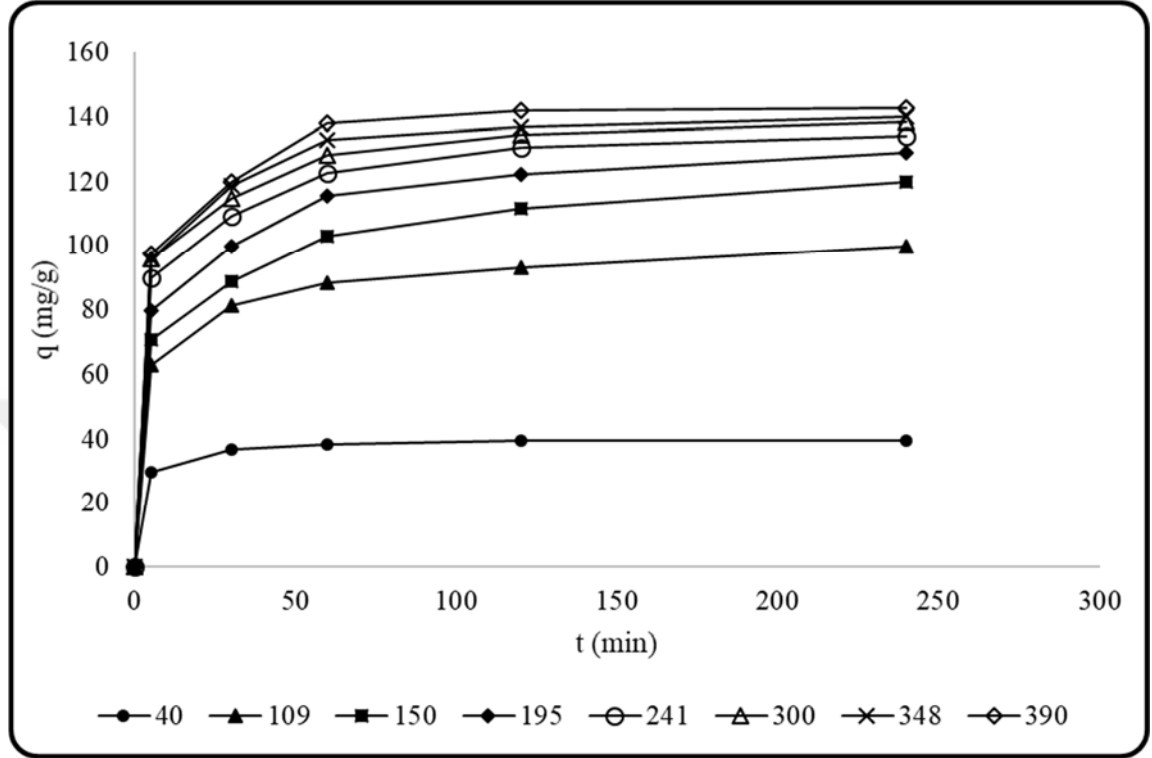
Şekil 4.2'de başlangıç boya konsantrasyonu 40 mg/L de olduğunda q_{den} değeri 39.5 mg/g olarak bulunmuştur. Başlangıç BBR konsantrasyonu arttırılıp 109 mg/L'ye getirildiğinde q_{den} değeri 100.0 mg/g olarak bulunmuş ve aynı oranda arttığı görülmüştür. Ama deney, başlangıç BBR konsantrasyonları 250-390 mg/L'ye kadar arttırılarak denendiğinde q_{den} değerleri aynı oranda artmamış ve yaklaşık 140 mg/g olarak sabit kalmıştır. Şekil 4.2'ten ve Çizelge 4.2'den anlaşılan olay, çalışılan derişimler arttıkça, tüm birim biyosorbent kütlesi başına adsorplanan BBR miktarlarının belli bir değere kadar hızla artış gösterdiği, ancak belli bir noktadan sonra adsorplanan boyarmadde miktarının etkisinin kalmadığı, yani denge değerlerine ulaşıldığı ve bu değerlerin çok fazla değişmediği görülmektedir. Düşük boya konsantrasyonunda kirleticinin hepsini aldığı görülmekle birlikte ilk 240 dakikada fiziksel bir adsorpsiyon olduğu düşünülmektedir.

4.5 Zamanın Biyosorpsiyona Etkisi

Zamana bağlı değişimin biyosorpsiyonda etkisini belirlemek amacıyla pH 2'de, 1 gr/L *A. tubingensis* varlığında artan başlangıç boya derişimleri (40, 109, 150, 195, 241, 300, 348 ve 390 mg/L) ve farklı zaman aralıklarında (5, 30, 60, 120 ve 240. dakikalarda) ölçümler yapılmış ve etkisi incelenmiştir.

Şekil 4.3'ten çalışılan tüm boya konsantrasyonlarda adsorpsiyon süresi arttıkça birim biyosorbent kütlesi başına adsorplanan BBR miktarlarının belli bir değere kadar hızla

artış gösterdiği daha sonra ise sabit bir değere ulaştığı gözlemlenmiştir. En yüksek biyosorpsiyon veriminin 240. dakikada olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 4.3 pH 2.0’de BBR’nin *A. tubingensis*’in biyosorpsiyonunda, farklı başlangıç BBR konsantrasyonlarında elde edilen birim biyosorbent kütlesi başına adsorplanan BBR miktarlarının zamanla değişim eğrileri

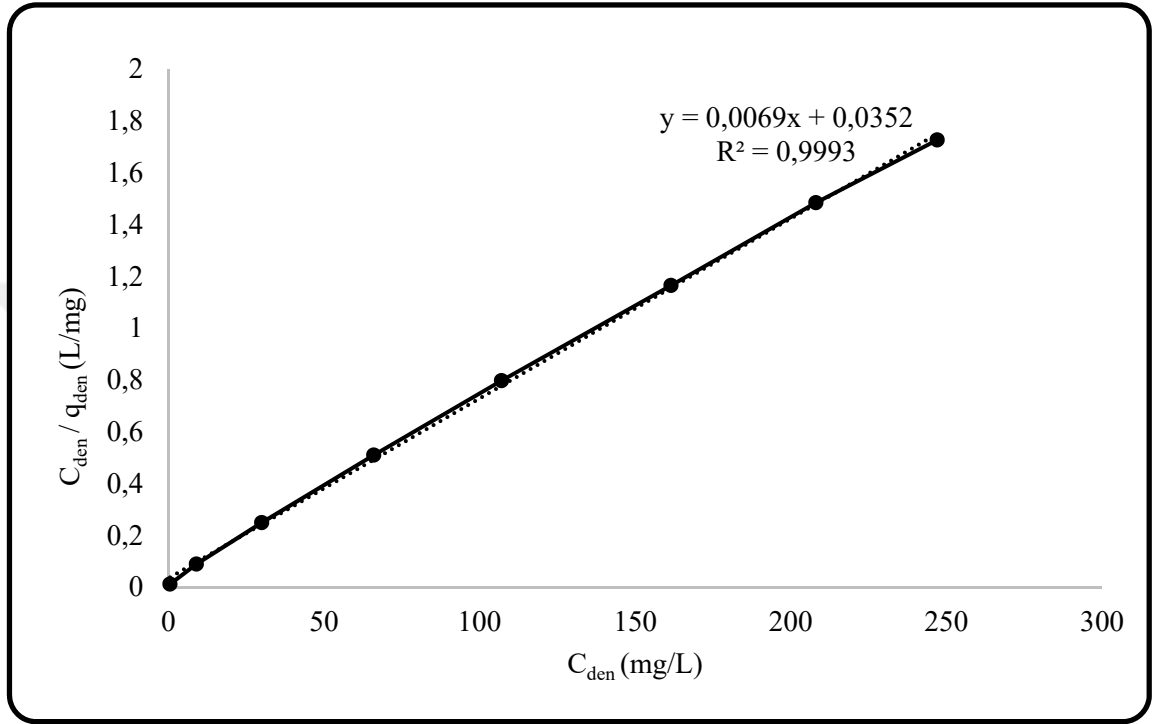
(T= 25 °C, X=1 g/L, Çalkalama Hızı=100 rpm)

4.6 BBR Adsorpsiyonunun Denge Modellenmesi ve Model Sabitlerinin Bulunması

BBR boyasının *A. tubingensis* biyokütlesi ile biyosorpsiyonunda, dengede birim fungal biyosorbente adsorplanan boya miktarıyla (q_{den}) çözültide adsorplanmadan kalan boya (C_{den}) miktarı arasındaki dengeyi matematiksel olarak tanımlamak için Langmuir ve Freundlich modelleri kullanılmıştır. Deneysel q_{den} ve C_{den} değerleri, modellerin lineer formlarında verilen şekilde kullanılarak, adsorpsiyon sistemlerinden hangisine daha iyi uyum sağladığı araştırılmıştır.

Langmuir denge modellenmesi

Langmuir denge modeli için elde edilen verilerle çözelti denge derişimine (C_{den}) karşı C_{den}/q_{den} değerleri grafiğe geğirilmiştir (şekil 4.4).

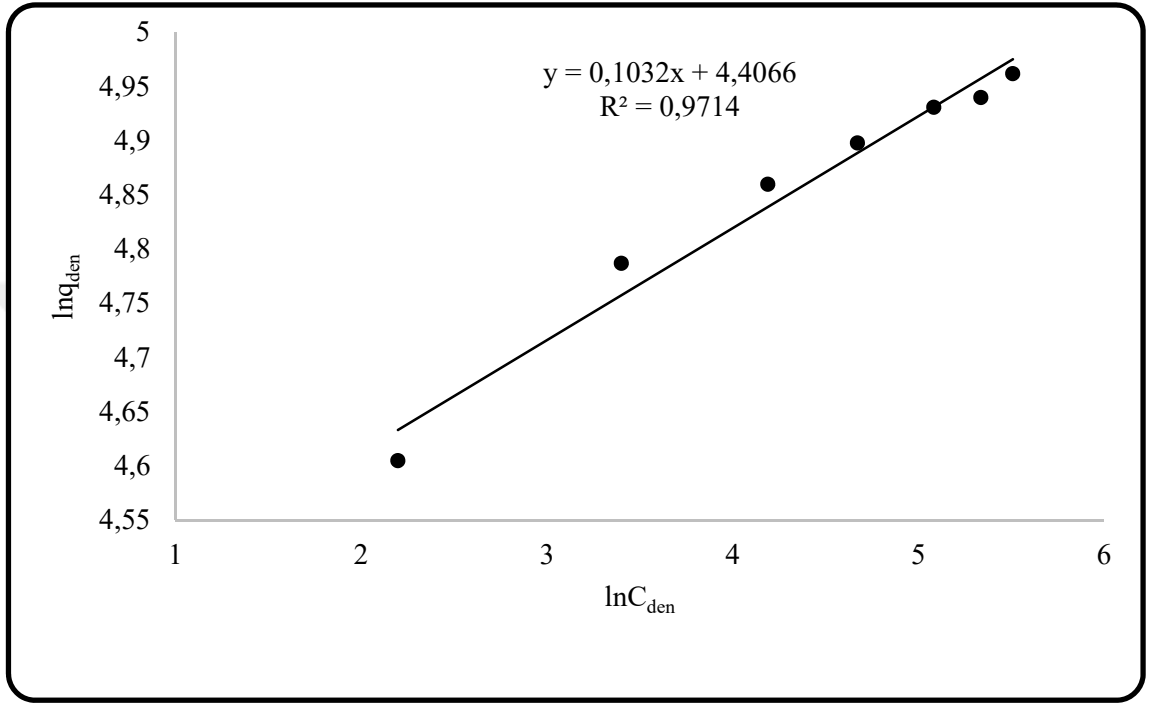


şekil 4.4 Brilliant Blue R'nin lineerleştirilmiş Langmuir adsorpsiyon denge grafiği

($T=25$ °C, $pH=2.0$, $X=1$ g/L, alkalama Hızı=100 rpm)

Freundlich denge modellenmesi

Freundlich denge modelini çizebilmek için, $\ln C_{den}$ 'ye karşı $\ln q_{den}$ değerleri grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.5).



Şekil 4.5 Brilliant Blue R'nin lineerleştirilmiş Freundlich adsorpsiyon denge grafiği

($T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=2,0$, $X=1 \text{ g/L}$, Çalkalama Hızı=100 rpm)

BBR'nin *A. tubingensis*'le biyosorpsiyonunda, pH değeri 2'de elde edilen q_{den} ve C_{den} değerleri kullanılarak adsorpsiyon dengesinin Langmuir ve Freundlich denge modellerinden hangisine en iyi uyduğu lineer regresyon yardımıyla bulunmuş ve denge model sabitleri hesaplanarak lineer regresyon katsayılarıyla birlikte Çizelge 4.3'te sunulmuştur.

Çizelge 4.3 BBR'nin *A. tubingensis*'le biyosorpsiyonunda, Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon denge modellerine göre bulunan adsorpsiyon model sabitleri ve lineer regresyon katsayıları

Freundlich sabitleri			Langmuir sabitleri		
K_F	N	R^2	Q^o (mg/g)	b (L/mg)	R^2
82.0	9.69	0.9714	144.92	0.196	0.9993

(T=25 °C, pH=2, X=1 g/L, Çalkalama Hızı=100 rpm)

Langmuir sabitlerinden Q^o yüzeyde tam bir tek tabaka oluşturmak için adsorbentin birim kütlesi başına adsorplanan bileşen miktarını ifade eder. Yapılan deneyde Q^o değeri 144.92 mg/g olarak bulunmuştur. b sabiti ise adsorpsiyon entalpisi ile ilgili kirleticinin adsorbente ilgisini gösteren bir sabittir ve bu çalışmada 0.196 L/mg olarak bulunmuştur. Freundlich sabitlerinden K_F adsorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü gösterir ve 82.0 olarak bulunmuştur. n sabiti ise, adsorpsiyon şiddetini gösteren bir sabittir. n'nin birden büyük olması adsorpsiyonun istemli olduğunu gösterir. Bu deneyde de 9.69 olarak bulunan bu değer oldukça yüksektir.

Yapılan deneylerdeki lineer regresyon katsayıları karşılaştırıldığında, Langmuir adsorpsiyon modellerine göre $R^2=0.9993$ olarak, Freundlich adsorpsiyon modeline göre ise $R^2=0.9714$ olarak bulunmuştur. Buna göre, BBR'nin *A. tubingensis*'le biyosorpsiyonlarının Langmuir modeline daha iyi uyduğu gözlenmiştir. Buna göre; adsorpsiyonun tek tabakalı olarak oluştuğu ve adsorbe edilen moleküller arasında hiçbir etkileşimin olmadığı söylenebilir.

4.7 BBR Adsorpsiyonunun İkinci Derece Kinetik Modellenmesi

Farklı konsantrasyonlarında gerçekleştirilen BBR boyarmaddesinin *A. tubingensis*'le pH 2'deki adsorpsiyon kinetiğinin ikinci derece kinetik modele uyumluluğu araştırılmıştır. Bunun için; 40-390 mg/L aralığında değişen başlangıç BBR konsantrasyonlarında elde edilen verilerden, ikinci derece hız sabitleri ($k_{2,ad}$) ve teorik q_{den} değerleri saptanmış ve deneysel q_{den} değerleri ve korelasyon katsayılarıyla Çizelge 4.4'de karşılaştırılmıştır.

Çizelge 4.4 BBR'nin *A. tubingensis*'le biyosorpsiyonunda farklı başlangıç BBR konsantrasyonlarından elde edilen ikinci derece kinetik hız sabitlerinin bulunması ve deneysel ve teorik q_{den} değerlerinin karşılaştırılması

C_{oBBR} (mg.L ⁻¹)	$q_{den,}$ (mg.g ⁻¹)	İkinci derece kinetik model		
		$k_{2,ad}$ ($\times 10^{-4}$ g.mg ⁻¹ .dk ⁻¹)	$q_{den,teo}$ (mg.g ⁻¹)	R ²
40.0	39.5	126.50	39.8	1.000
109.0	100.0	13.81	102.0	0.998
150.0	120.0	8.69	123.5	0.998
195.0	129.1	10.38	131.6	0.999
241.0	134.0	13.36	136.9	0.999
300.0	138.5	14.49	140.8	0.999
348.0	140.0	16.68	142.8	0.999
390.0	143.0	18.99	144.9	0.999

(T=25 °C, pH=2.0, X=1 g/L, Çalkalama Hızı=100 rpm)

Deneysel q_{eq} verileri ve kinetik modellerden hesaplanan q_{eq} değerleri izelge 4.4'de kıyaslanmıştır. Teorik q_{den} ve deneysel q_{den} değerleri karşılaştırıldığında, ikinci derece kinetik modelin birbirine yakın teorik ve deneysel q_{den} değerleri verdiği bulunmuştur. Ayrıca, ikinci derece kinetik model değerlerinin korelasyon katsayısının da ($R^2 > 0.99$) oldukça yüksek olduğu gözlenmiştir.



5. TARTIŞMA VE SONUÇ

5.1 Tartışma

Tekstil endüstrisi çevreye bıraktığı atık sularından dolayı, doğayı en kirletici endüstrilerden biridir. Bazı arıtım yapan kuruluşlar fiziksel ve kimyasal yöntemlerle giderim yapmaktadır ama kullanılan aletlerin maliyeti fazladır. Biyolojik yöntemlerle giderim yapan kuruluşlar ise mikroorganizmaları dışardan ithal ettiklerinden getirilen ülkelerde adaptasyon sorunu çekerek üremeleri ya hiç ya da yavaş şekilde olmaktadır. Bu sebepler yüzünden birçok sanayi tesisinde temiz sulara karışmadan arıtımının yapılması zorunlu olsa da gerek maliyetinden, gerekse zaman israfından dolayı tercih edilmemektedir.

Tekstil endüstrisinde çok çeşitli boyalar kullanılmaktadır ve her geçen gün yeni boyalar üretilmektedir. Doğal olarak parçalanmalara karşı dirençli olan boya, temiz sulara atık su olarak boşaltmadan önce mutlaka ortamlardan uzaklaştırmak ya da organik olarak bozulmaları sağlanmaları gerekmektedir. Tez çalışmasında arıtımda maliyeti düşürmek ve tesislerde arıtımı yapılabilir hale getirmek amacıyla bu funguslar kullanılmıştır. Funguslar doğada kolayca bulunabilen ve her koşulda üremeye elverişli olan bir canlı türüdür. Funguslar, kuru halde biyosorpsiyon yaparak boya giderimi gerçekleştirebilmektedir.

Fungus biyokütlesinin biyosorbent davranışı, temel olarak biyosorpsiyonun ana bölgesi olarak kabul edilen hücre duvarına bağlıdır. Fungal hücre duvarları bol miktarda kitin birimlerinden oluşur. Bunlar, protein ve amino asitleri tutarak, COOH ve -NH₂ grupları matrisi ve lipidler olarak işlev görürler. Bu glikozamin de denilen yapıların yanı sıra iyonize edilebilir bölgeler de bulunur. Bunlar, üronik asitlerin fosfat ve karbonil gruplarıdır ve hücre çeperinin biyosorbent kapasitesini etkiler (Aksu ve Karabayır 2008).

Bu tez çalışmasında Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Biyoloji Bölümü Biyoteknoloji Araştırma Laboratuvarı kültür koleksiyonunda bulunan, 1, 2 ve 9 numaralı (*Aspergillus*

tubingensis) fungal izolatlar kullanılmıştır. Brilliant Blue R (BBR), Remazol Brilliant Blue R (RBBR), Reactive Orange 14 (RO14), Reactive Red 120 (RR120) ve Reactive Black 5 (RB5) ise giderimi yapılacak boya olarak kullanılmıştır.

En iyi kapasite ile boya giderimi yapabilen fungus seçimi için; beş adet farklı kimyasal yapıya sahip tekstil boyasının çözeltideki başlangıç konsantrasyonları yaklaşık 40 mg/L olarak ayarlandıktan sonra, 1 g/L fungal biyosorbent kullanılarak biyosorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Deneylerin sonuçları 240. dakikaya göre kıyaslandığında, denenen üç fungal biyokütlenin de RBBR ve RO14 boya larını çok az giderdiği, en iyi gideriminin ise BBR boyası ile olduğu gözlemlenmiştir. Funguslarda ise, 9 numaralı izolatın (*Aspergillus tubingensis*) en iyi giderimi yaptığı bulunmuştur. Dolayısıyla, bundan sonra yapılan deneylere *A. tubingensis* ve BBR boyasıyla devam edilmiştir.

Biyosorpsiyona başlangıç pH değerinin etkisini belirlemek amacı ile yaklaşık 40 mg/L BBR içeren ortamların pH değerleri 2, 4, 6, 8 ve 10 olarak değiştirilmiştir. En yüksek boya giderimi pH 2’de, 240. dakika sonunda % 98 olarak bulunmuştur. Bundan sonraki yapılan biyosorpsiyon deneyleri pH 2’de gerçekleştirilmiştir.

Başlangıç BBR konsantrasyonunun biyosorpsiyona etkisini belirlemek amacı ile 40 mg/L’den 390 mg/L’ye kadar sekiz farklı boya konsantrasyonu denenmiştir. Deneylerde inkübasyon süresi boyunca 5, 30, 60, 120 ve 240. dakikalarda örnekler alınarak giderim oranları karşılaştırılmıştır. En yüksek boya biyosorpsiyon oranının 240. dakikada olduğu gözlenmiştir ve deneylerin sonuçları bu dakikaya göre kıyaslanmıştır. Sonuçlar hız, kapasite ve verimlilik açısından karşılaştırılmış ve her bir sistemin matematiksel tanımlaması yapılarak Langmuir ve Freundlich denge modellemesi ile ikinci derece kinetik modelleme uygulanmıştır.

5.1.1 Başlangıç pH değerinin biyosorpsiyona etkisi

Biyosorbent ve boya arasındaki etkileşim, temel olarak boya molekülleri ve biyosorbent yüzeyindeki yüklerin sonucudur. Bu tez çalışmasında yapılan biyosorpsiyonlarda, pH değeri düşükçe giderimin arttığı görülmüştür. pH, biyosorbentin yüzey yükünü, fungal hücre duvarı üzerindeki fonksiyonel grupların iyonlaşma durumunu ve boyanın çözünürlüğünü etkileyen önemli bir faktördür. Boya ve fungus biyokütlesindeki biyosorpsiyonda, biyosorbent yüzeyi genellikle negatif yüklüdür. Çünkü, pH 3-10'da fungus biyokütlesinin üzerindeki yüzey yükü, karboksil, fosfat ve amino grupları gibi iyonize edilmiş grupların bulunmasına bağlı olarak negatiftir. Ancak, pH 3'ün altındaki değerlerinde fungal hücreler üzerindeki toplam yüzey yükü, aminler veya imadazoller gibi nitrojen içeren fonksiyonel grupların protonlanmasından dolayı pozitif hale gelir. Böylelikle, daha düşük pH değerleri, fungal biyosorbent yüzey üzerindeki pozitif yüklü fonksiyonel grupların, elektrostatik çekim nedeniyle negatif yüklü boyaya bağlanmalarına katkı sağlar ve fungus biyosorbenti için biyolojik artımında bir artışa neden olur (Aksu ve Balibek 2010, Khambhaty 2012).

Bu tez çalışmasında, *A. tubingensis* ile BBR boyasının biyosorpsiyonunda optimum başlangıç pH değeri araştırılmıştır. Çalışılan pH 2, 4, 6, 8 ve 10 değerlerinde yüzde giderim değerleri sırayla; %98.8, %97.6, %87.1, %86.4 ve %85.2 olarak bulunmuştur. pH azaldıkça biyosorbentin boya biyosorpsiyon kapasitesinin arttığı, pH 2'de en yüksek boya biyosorpsiyon hız ve kapasitesine ulaşıldığı gözlenmektedir.

Literatürde *A. tubingensis* ve BBR boyası ile ilgili herhangi bir boya biyosorpsiyonu çalışmasına rastlanmamıştır. İlk defa bu amaçla kullanılan bu fungus yüksek verimlilikte ve diğer çalışmalarda kullanılan *Aspergillus* türü funguslar gibi pH 2 değerinde en iyi giderimi göstermiştir.

***Aspergillus* spp. ile yapılan biyosorpsiyon çalışmalarında pH etkisi**

Literatürde *Aspergillus* cinsiyle yapılan biyosorpsiyon çalışmaları, hangi ortamlarda hazırlandıkları ve bu çalışmalarda bulunan optimum pH değerleri aşağıda verilmiştir.

Khambhaty vd. 2012 yılında yaptıkları biyosorpsiyon deneyinde Brilliant Blue G (BBG) boyasını *Aspergillus wentii* isimli fungus ile giderimi çalışılmıştır. *A. wentii*, haşlanmış ve parçalanmış patates 250 ve dekstroz 20 (deniz suyu g/L) içeren ortamda geliştirilmiş ve inkübe edilmiştir. Yedi günlük inkübasyondan sonra, funguslar 15 dakika boyunca 0.5 N NaOH çözeltisi içinde kaynatılarak öldürülmüş ve kurutulmuştur. Başlangıç boya konsantrasyonu 250 mg/L olarak ayarlanmış ve pH değerini 2 ile 10 arasında değiştirerek deneylerini 80. dakikada giderimleri analiz edilmiştir. pH değeri 2'den 10'a çıkarıldığında BBG'nin alımı 202.8 mg/g'dan 106.6 mg/g'a düştüğü gözlemlenmiştir.

Xiong vd. (2010), yaptıkları biyosorpsiyon çalışmalarında, biyosorbent olarak *Aspergillus niger* kullanmışlardır. *A. niger*'i geliştirmek için sıvı Czapek Dox (sükroz; 30, NaNO₃; 3, K₂HPO₄; 1, KCl; 0.5, MgSO₄·7H₂O; 0.5, FeSO₄; 0.01) bileşimi (g L⁻¹) kullanılmıştır. Çalışmada, gelişen ve kurutulan bu fungusla Direct Blue 199 boyasının giderimi araştırılmıştır. pH değerleri 3, 5, 7 ve 9 aralığında denenerek, en yüksek giderimin 4. saatin sonunda pH 3'de ve 400 mg/L başlangıç boya konsantrasyonunda gram başına düşen maksimum spesifik boya alımı 29.96 mg/g olarak bulunmuştur.

Wang vd. 2008 yılında yaptıkları çalışmada, azo boyası olan Reactive Brilliant Red K-2BP giderimi için *Aspergillus fumigatus*'u kullanmışlardır. Fungus basal agar medium üzerinde geliştirilmiş ve immobilizasyon taşıyıcısı olan CMC sodyum tuzu (CMC-Na; yüksek viskozite; % 2'lik H₂O içinde 25°C'de 300-600 mPa; sodyum içeriği:% 6.5-6.8) ile inaktif hale getirilmiştir. Başlangıç pH değerleri 2.0 ve 11.5 aralığında 48 saat boyunca inkübe edilmiştir. En yüksek giderim başlangıç boya konsantrasyonu 33.9 mg/L'de iken gram başına düşen maksimum spesifik boya alımı 31.5 mg/g olduğunda pH 2'de gözlemlenmiştir.

Abd El-Rahim vd. (2009) çalışmalarında Direct Violet boyasının *Aspergillus niger* ile biyosorpsiyonunu incelemişlerdir. *Aspergillus niger* sükröz medium (10 g/L of sükröz, 0.5 g/L H₃PO₄, 0.2 g/L MgSO₄·7H₂O ve 0.1 g/L NaCl) kültüründe geliştirilmiştir. Boyanın maksimum giderimi, başlangıç boya konsantrasyonu 50 mg/L'deyken başlangıç pH değeri 2'de elde edilmiş ve 4 saat sonunda biyogiderimin oranı % 86.91 olarak bulunmuştur.

Aksu ve Karabayır'ın (2008) yaptığı deneylerde, *Aspergillus niger* ile Gryfalan Black RL metal-kompleks boyasını kullanmışlardır. Fungusun gelişme ortamı (g L⁻¹); d-glikoz (10.0); maya özütü (0.1); KH₂P0₄ (0.2), NH₄H₂P0₄ (0.5); MgSO₄·7H₂O (0.5) ve 1 ml ZnSO₄-FeSO₄ çözeltisi (1.4 g l x ZnSO₄·7H₂O ve FeSO₄·7H₂O'den hazırlanmış) eklenerek hazırlanmış ve inkübasyonundan sonra kurutulmuştur. Kurutulan *A. niger*'in biyosorpsiyonla Gryfalan Black RL gideriminde pH değerleri 2 ve 4 arasında değiştirilerek yapılmış ve en yüksek verimler pH 2 olduğunda % 80.1 olarak kaydedilmiştir.

Huang vd. (2016) yılında yaptıkları biyosorpsiyon deneylerinde Reactive Black 5 (200 mg/L) boyası ve *Aspergillus versicolor* kullanılmıştır. Boyanın biyosorpsiyonunda pH etkisini incelemek için pH 2-8 değerleri arasında çalışılmıştır. 420 dakikada pH değeri 2 olduğunda en yüksek değer olan % 68.92 iken pH değeri 4'e çıkartıldığında % 7.46'e kadar düştüğü gözlemlenmiştir.

Patel vd. (2008) yaptıkları biyosorpsiyon deneylerinde *Aspergillus foetidus* ve 100 mg L⁻¹ başlangıç konsantrasyonundaki Reactive Black 5 (RB5) boyası kullanmışlardır. Bu biyosorpsiyonda en yüksek verimin pH 2-3 aralığında >% 99 olduğu belirlenmiştir.

Yang vd. 2011'deki çalışmalarında *Aspergillus oryzae* ile Acid Blue 25 ve Acid Red 337 boyalarının biyosorpsiyonla giderimi araştırılmıştır. Boyaların başlangıç konsantrasyonları 100 mg/L'deyken ortamın pH değeri 2'de gram başına düşen

maksimum spesifik boya alımı 80.51 mg/g iken pH değeri 9'a çıkartıldığında bu değerin 6.83 mg/g'a düştüğü gözlemlenmiştir.

Farklı funguslarla ve RBBR, RR120, RO14, RB5 boya ile yapılan biyosorpsiyon çalışmalarına pH etkisi

Tez çalışmasında BBR boyası dışında kullanılan RBBR, RR120, RO14, RB5 boya ile literatürdeki farklı funguslarla yapılan bazı çalışmalar aşağıda belirtilmiştir.

Aksu ve Tezer 2000 yılında yaptıkları biyosorpsiyon deneylerine *Rhizopus arrhizus* ile Reactive Black 5 boyasının gideriminde optimum pH etkisini araştırmışlardır. 24 saatin sonunda en yüksek boya giderim değerinin pH 2'de olduğunu gözlemlenmiştir.

Arıca vd. 2007 yılında yaptıkları deneyde tekstil boyası Reactive Red-120 (200 mg/L) ve *Lentinus sajor-caju* isimli fungusu kullanmışlardır. Deneylerde (g / l distile su); d-glikoz (10.0); KH₂PO₄ (20.0); MgSO₄.7H₂O (0.5); NH₄Cl (0.1); CaCl₂.H₂O (0.1); tiamin (0.001) içeren besiyeri fungusun büyüme ortamı olarak kullanılmıştır ve sonra fungus kurutulmuştur. Boya biyosorpsiyonunda en yüksek boya giderimini, ortamın pH değeri 3 olduğu zaman bulmuşlardır. pH'ın azalmasıyla, Reaktif Red 120 boyasının fungus biyokütlesi üzerindeki biyosorpsiyonunu arttırdığını bildirmişlerdir.

O'Mahony vd. (2002) yaptıkları biyosorpsiyon deneyinde *Rhizopus arrhizus* fungusu kullanılmıştır. *R. arrhizus*; bakteriyolojik pepton, 10 g/l; sakaroz, 20 g/l; KH₂PO₄, 1 g/l; NaNO₃, 1 g/l ve MgSO₄.7H₂O, 0.5 g/l. içeren sıvı ortamda geliştirilmiştir. Bu deneylerde bu fungus ile başlangıç konsantrasyonları 100 mg/L olan Reactive Orange 16, Reactive Red 4 ve Remazol Brilliant Blue R gideriminde pH etkisi 2-10 arasında araştırılmıştır ve 20 saatin sonunda en iyi giderimini pH 2 değerinde bulmuşlardır.

Literatürde belirtilen ve yukarıda örnekleri sunulan boya biyosorpsiyonu deneylerinde genellikle pH azaldıkça biyosorbentin boya biyosorpsiyon kapasitesinin arttığı, pH 2'de

en yüksek boya biyosorpsiyon hız ve kapasitesine ulaşıldığı gözlenmektedir. Düşük pH değerleri, fungal biyosorbent yüzey üzerindeki pozitif yüklü fonksiyonel grupların, elektrostatik çekim nedeniyle negatif yüklü boyaya bağlanmalarına katkı sağlamasıyla biyosorpsiyonu arttırdığı düşünülmektedir.

5.1.2 Başlangıç BBR konsantrasyonunun ve zamanın biyosorpsiyona etkisi

Yapılan bu tez çalışmasında artan boya konsantrasyonlarında giderimin verimini gözlemek amacı ile 1 gr/L kuru ağırlığındaki *A. tubingensis* biyosorbentinin 40, 109, 150, 195, 241, 300, 348 ve 390 mg/L konsantrasyonundaki Brilliant Blue R boyasını giderim kapasitesi araştırılmıştır. Deneylerde inkübasyon süresi boyunca 5, 30, 60, 120 ve 240. dakikalarda örnekler alınarak giderim oranları karşılaştırılmıştır. En yüksek boya biyosorpsiyon oranının 240. dakikada olduğu gözlenmiştir ve deneylerin sonuçları bu dakikaya göre kıyaslanmıştır. Biyosorpsiyonun 240. dakikasının sonunda giderim yüzdeleri sırasıyla % 98.8, % 91.7, % 80.0, % 66.2, % 55.6, % 46.2, % 40.2 ve % 36.7 olarak hesaplanmıştır. Boya konsantrasyonu arttıkça biyosorpsiyon miktarında düşüş gözlenmiştir. Aynı konsantrasyonlarda gram başına düşen maksimum spesifik boya alımı (q_m) ise sırayla 39.5, 100.0, 120.0, 129.1, 134.0, 138.5, 140.0, 143.0 mg/g olarak bulunmuştur.

***Aspergillus* spp. ile yapılan biyosorpsiyon çalışmalarına başlangıç boya konsantrasyonlarının etkisi**

Literatürde *Aspergillus* cinsi funguslarla yapılan bazı biyosorpsiyon çalışmaları ve giderim zamanları, hazırlandıkları ortamlar, başlangıç boya konsantrasyonları ve biyosorpsiyon verimleri aşağıda verilmiştir.

Huang vd. (2016) yaptıkları biyosorpsiyon deneylerinde, Reactive Black 5 boyasını gidermek için *Aspergillus versicolor* kullanmışlardır. *A. versicolor*, patates dekstrozu ortamında inoküle edilerek geliştirilmiş ve daha sonra otoklavlanarak kurutulmuştur.

Biyosorbent konsantrasyonunu 2 g/L olarak kullandıkları çalışmalarında, başlangıç boya konsantrasyonunu ise 200 ve 500 mg/L arasında değiştirerek kullanmışlardır. En yüksek boya biyosorpsiyon değerine, başlangıç boya konsantrasyonu 200 mg/L’de ve 420. dakikada % 98 giderim yüzdesinde ulaşıldığını kaydetmişlerdir.

Patel vd. (2008) yaptıkları biyosorpsiyon deneylerinde *Aspergillus foetidus* ile çalışılmıştır. Funguslar, deney için kullanılan mineral tuzları ortamına (200 mg KH₂PO₄; 600 mg K₂HPO₄; 500 mg (NH₄)₂SO₄; 100 mg MgSO₄; 10 mg CaCl₂; 5 mg FeCl₃; 1.0 mg ZnSO₄; 0.25 mg NaMoO₄; 0,1 mg MnCl₂ ve 1 g deiyonize su içinde çözülmüş 10 g glukoz) inoküle edilmiş, geliştikten sonra otoklavlanarak kurutulmuştur. Deney sonunda, bu fungusla, 50-100 mg L⁻¹ başlangıç konsantrasyonundaki Reactive Black 5 (RB5) boyasını giderimini ≥% 99 olarak bulunmuştur.

Liu vd. 2019 yılındaki çalışmalarında Crystal Violet ve Metilen Blue boyalarının biyosorpsiyonunu araştırmışlardır. 2 gr/L *Aspergillus niger* kullandıkları deneylerinde fungusu geliştirmek için katı endüstriyel atık kullanmışlardır. Başlangıç boya konsantrasyonlarını 20-500 mg/L aralığında denedikleri deneylerde 100 mg/L’deyken her iki boyayıda % 100’e yakın değerde giderim gösterirken, 400 mg/L’deyken iki boyayıda yaklaşık % 40 oranında giderdiği gözlemlenmiştir.

Farklı funguslarla ve RBBR, RR120, RO14, RB5 boya ile yapılan biyosorpsiyon çalışmalarına başlangıç boya konsantrasyonlarının etkisi

Literatürde farklı funguslarla yapılan bazı biyosorpsiyon çalışmaları ve bu çalışmalarda kullanılan boyaların başlangıç konsantrasyon değerleri, giderim zamanları ve biyosorpsiyon verimleri aşağıda verilmiştir.

Yang vd. (2003) yaptıkları biyosorpsiyon çalışmalarında *Penicillium gastrivorus*’un bu tezde de kullanılan Reactive Black 5 boyasını giderimini araştırmışlardır. Deneyde, *A. oryzae*, PDA’da geliştirildikten sonra toplanmıştır. Biyokütle, biyosorpsiyon deneyleri

için, kültür besiyerinden filtrasyon ile ayrılarak otoklavlanmıştır. Başlangıç boya konsantrasyonunu 100 mg/L olduğu deneylerde 48 saatin sonunda %> 99 oranında boya giderim değerini bulmuşlardır.

Arıca vd. (2007) yaptıkları deneyde tekstil boyası Reactive Red-120 ve *Lentinus sajor-caju* isimli fungusu kullanmışlardır. Başlangıç boya konsantrasyonu 200 mg/L olarak kullandıkları çalışmalarda gram başına düşen maksimum spesifik boya alımı 117.8 mg/g olarak bulunmuştur.

Mustafa vd. (2017) çalışmalarında, *Panus tigrinus* ile Remazol Brilliant Blue R (Reactive Blue) boyasının biyosorpsiyonu araştırılmıştır. Başlangıç boya konsantrasyonları 50, 75, 100, 125 ve 150 mg/L olarak dendiği çalışmada en yüksek giderimi 60. dakikada ve pH 2'de olduğu gözlemlenmiştir. Başlangıç RBBR konsantrasyonu 50 mg/L'de boya giderim yüzdesi % 25.71 olarak bulunmuştur. Başlangıç RBBR konsantrasyonu 150 mg/L olduğunda ise % 29.20 oranında bir giderim kaydetmişlerdir.

5.1.3 BBR adsorpsiyonunun denge modellemelerinin hesaplanması

Biyosorpsiyon ayrıca organik madde içeren atıksuların arıtımında bir denge sürecidir ve adsorplananın çözültide kalan derişim ile katı yüzeye tutunan derişim arasında dinamik bir denge oluşana kadar devam eder. Sistemin dengesini belirtmek için, sabit sıcaklıkta dengede çözültide kalan kirletici derişimine karşı, biyosorbentin birim kütlesinde adsorplanan miktarı grafiğe geçirilip adsorpsiyon denge eğrileri elde edilir (Aksu 2004).

BBR'nin biyosorpsiyonunda adsorpsiyon dengesinin matematiksel tanımlanmasında Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modelleri kullanılmıştır. Langmuir modeli, belli kirletici derişiminde yüzeyin doygunluğa erişmesinden ötürü kirletici derişiminin artmasıyla artık daha fazla adsorpsiyonun gözlenmediği teorik bir modeldir. Freundlich modeli ise kirletici derişimi arttıkça dengede adsorplanan kirletici miktarının arttığı, heterojen yüzeylerdeki adsorpsiyonu ifade eden bir modeldir.

Langmuir sabitlerinden Q^0 yüzeyde tam bir tek tabaka oluşturmak için adsorbentin birim kütlesi başına adsorplanan bileşen miktarını ifade eder. b ise adsorpsiyon entalpisi ile ilgili kirleticinin adsorbente ilgisini gösteren bir sabittir. Freundlich sabitleri K_F ve n sırasıyla adsorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü ve adsorpsiyon şiddetini gösteren sabitlerdir. n 'nin birden büyük olması adsorpsiyonun istemli olduğunu gösterir.

Bu tez çalışmasında BBR'nin *A. tubingensis*'le biyosorpsiyonunda denge verileri, Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri kullanılarak hesaplanmıştır. Langmuir denge modelinde $R^2=0.99$, $Q^0=144.92$ mg/g ve $b=0.196$ L/mg olarak bulunmuştur. Freundlich denge modelinde ise $R^2=0.97$, $K_F=82.0$, $n=9.69$ olarak bulunmuştur. Bu verilere göre çalışılan biyosorpsiyonun Langmuir denge modelinin, Freundlich denge modeline göre daha uygun olduğu görülmüştür.

***Aspergillus* spp. ile yapılan boya biyosorpsiyonlarında denge modellemeleri**

Literatürde *Aspergillus* cinsleriyle yapılan bazı biyosorpsiyon çalışmaları ve bu çalışmalardan elde edilen denge verileri aşağıda verilmiştir.

Huang vd. (2016) yaptığı çalışmada, *Aspergillus versicolor* ile Reactive Black 5 (200-500 mg/L) boyasının biyosorpsiyonunda denge modelleri çalışılmıştır. Sonuçlara göre, bu tez çalışmasında olduğu gibi yapılan bu çalışmada da Langmuir modellemesine daha uygun olduğu bulunmuştur.

Aksu ve Karabayır (2008) *Aspergillus niger* ile Gryfalan Black RL boyasını (100-500 mg/L) biyosorpsiyon verimini araştırmış ve denge modellemeleri yapmıştır. Fungusların 25°C'de Langmuir modellemesinde bulunan Q^0 değeri 384.6 mg/g ve b değeri ise 0.34 L/mg olarak bulunmuştur. Freundlich denge modellemesinde bulunan K_F değeri 4.22 ve n değeri ise, 1.48 olarak bulunmuştur. Sonuçlara göre, Langmuir modellemesine daha uygun olduğu bulunmuştur.

Patel vd. (2008) yaptıkları biyosorpsiyon deneylerinde *Aspergillus foetidus* Reactive Black 5 (RB5) boyasının gideriminde denge modellemelerini araştırmışlardır. Langmuir modellemesinde bulunan $Q^0=65$ mg/g, $b=1.25$ L/mg, $R^2=0.99$ olarak bulunmuştur. Freundlich denge modellemesinde bulunan $K_F=17$, $n=3.9$ ve $R^2=0.97$ olarak bulunmuştur. Sonuçlara göre, Langmuir modellemesine daha uygun olduğu bulunmuştur. Bu tez çalışmasında Q^0 değeri 144.92 bulunarak bu literatüre göre çok yüksek bulunmuştur.

Bouras vd. (2017) yaptığı çalışmada, *Aspergillus Carbonarius* M333 ile Congo Red (25-125 mg/L) boyasının biyosorpsiyonunda denge modelleri çalışılmıştır. Langmuir denge modellenmesindeki sabitleri $Q^0=99.01$ mg/g, $b=0.036$ L/mg ve $R^2=0.988$ olarak, Freundlich denge modellenmesindeki sabitleri ise $K_F=10.46$, $n=2.20$, $R^2=0.922$ olarak bulunmuştur. Sonuçlara göre, bu tez çalışmasında olduğu gibi Langmuir modellemesine daha uygun olduğu bulunmuştur.

Xiong vd. 2010 yılındaki deneylerinde *Aspergillus niger* fungusu kullanılarak Direct Blue 199 (200-400 mg/L) boyasının biyosorpsiyonu çalışılmıştır. Langmuir denge modellenmesindeki sabitleri $Q^0=20.8$ mg/g, $b=0.033$ L/mg ve $R^2=0.975$ olarak, Freundlich denge modellenmesindeki sabitleri ise $K_F=2.508$, $n=2.632$, $R^2=0.893$ olarak bulunmuştur. Sonuçlara göre, bu tez çalışmasında olduğu gibi Langmuir modellemesine daha uygun olduğu bulunmuştur. Yapılan bu tez çalışmasında Q^0 değeri, bu literatüre göre çok yüksek bulunmuştur, kirleticinin adsorbente ilgisini gösteren bir sabit olan b değeri bu literatürde 0.033 L/mg olarak, tez çalışmasında ise 0.196 L/mg olarak bulunmuştur.

Farklı funguslarla ve RBBR, RR120, RO14, RB5 boya ile yapılan biyosorpsiyon çalışmalarına denge modelleme çalışmaları

Literatürde farklı funguslarla ve bu tez çalışmasında kullanılan bazı boya ile yapılan biyosorpsiyon çalışmaları ve bu çalışmalardan elde edilen denge verileri aşağıda verilmiştir.

Arıca vd. 2007 yılında *Lentinus sajor-caju* isimli fungusun bu tezde de bulunan tekstil boyası Reactive Red-120 (25-800 mg/L) kullanarak yaptıkları deneyde izoterm denge verilerini araştırmışlardır. Langmuir modellemesinde bulunan $Q^0=117,84$ mg/g ve $R^2=0.817$ olarak bulunmuştur. Freundlich denge modellemesinde bulunan $n=1.12$, $K_F=0.39$ ve $R^2=0.985$ olarak bulunmuştur. Sonuçlara göre, bu tez çalışmasından farklı olarak Freundlich denge modellemesine daha uygun olduğu bulunmuştur.

Mustafa vd. 2017 yılındaki çalışmalarında *Panus tigrinus* ile bu tez çalışmasında da kullanılan Remazol Brilliant Blue R (Reactive Blue) boyasının biyosorpsiyonu araştırılmıştır. Başlangıç RBBR boya konsantrasyonlarını 20, 40, 60, 80 ve 100 mg/L kullanılarak Langmuir ve Freundlich denge modellemelerine uyumluluğu araştırılmıştır. Langmuir modellemesinde bulunan $R^2=0.9858$ olarak bulunmuştur. Freundlich denge modellemesinde bulunan $R^2=0.9004$ olarak bulunmuştur. Sonuçlara göre, yapılan boya biyosorpsiyon çalışmasında Langmuir denge modellemesine daha uygun olduğu bulunmuştur.

5.1.4 BBR adsorpsiyonunun ikinci derece kinetik modelinin hesaplanması

Ölçülen derişimlerin yüzey derişimine eşit olduğu kabul edilerek, birinci ve ikinci derece kinetik modellerle biyosorpsiyon hız sabitlerinin hesaplanmasında kullanılabilir.

İkinci derece kinetik model, katı fazın adsorpsiyon kapasitesi temeline dayanır. Bu model, tüm adsorpsiyon süresince olan davranışı tahmin eder ve hız kontrol basamağı olan adsorpsiyon mekanizmasıyla uyum halindedir.

Bu tez çalışmasında *A. tubingensis*'le başlangıç boya konsantrasyonları 40, 109, 150, 195, 241, 300, 348 ve 390 mg/L değerlerindeki Brilliant Blue R (BBR)'nin biyosorpsiyonunda ikinci derece kinetiği hesaplaması da yapılmıştır. Sırayla $k_{2,ad}= 126.5, 13.81, 8.69, 10.38, 13.36, 14.49, 16.68$ ve 18.99×10^{-4} g mg⁻¹ dk⁻¹ olarak bulunmuştur. Ayrıca, teorik q_{den} ve deneysel q_{den} değerleri karşılaştırıldığında, ikinci derece kinetik modelin birbirine yakın

teorik ve deneysel q_{den} değerleri verdiği bulunmuştur. Bu benzerliği gösteren ikinci derece kinetiğin R^2 (kolerasyon katsayısı) değerleri ≥ 0.998 olarak bulunmuştur.

***Aspergillus spp.* ile yapılan boya biyosorpsiyon çalışmalarıyla ikinci derece kinetik hesaplamaları**

Literatürde *Aspergillus* cinsleriyle yapılan bazı biyosorpsiyon çalışmaları ve bu çalışmalarla yapılan ikinci derece kinetik hesaplamaları ve kinetik sabitleri aşağıda verilmiştir.

Lu vd. (2017) yaptıkları deneylerinde, *Aspergillus niger* ve Congo red azo boyasının biyosorpsiyonda ikinci dereceden kinetik çalışmaları yapılmıştır. 150 mg/L'deki Congo Red boyasının gideriminde $q_{exp}=80.93$ mg/g ve $q_{cal}=86.96$ mg/g olarak bulunmuştur. Bizim yaptığımız tez çalışmasında ise, 150 mg/L konsantrasyonundaki BBR boyasının giderimindeki sonuçlar $q_{exp}=120.0$ mg/g ve $q_{cal}=123.5$ mg/g olarak bulunmuştur. Lu vd. yaptığı deneylerde, 200 mg/L'deki Congo Red gideriminde $q_{exp}=103.81$ mg/g ve $q_{cal}=112.36$ mg/g olarak bulunmuştur. Bizim yaptığımız tez çalışmasında ise, 195 mg/L konsantrasyonundaki BBR boyasının giderimindeki sonuçlar $q_{exp}=129.1$ mg/g ve $q_{cal}=131.6$ mg/g olarak bulunmuştur. Her iki başlangıç boya konsantrasyonu deneyinde de bizim yaptığımız tez çalışmasında, yüksek oranda gram başına dūřen maksimum spesifik boya alımı ve birbirine daha yakın sonuçlar elde edilmiştir. Ayrıca, Lu vd. yaptığı deneylerde, 150 mg/L'deki Congo Red gideriminde $k_{2,ad}$ değeri $0.102 \times \text{gmg}^{-1} \text{sa}^{-1}$ iken bizim yaptığımız tez çalışmasında BBR giderimindeki $k_{2,ad}$ değeri $8.69 \times 10^{-4} \text{g mg}^{-1} \text{dk}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

Aksu ve Karabayır (2008), *Aspergillus niger* ile Gryfalan Black RL (100 mg/L) boyasını biyosorpsiyon verimini araştırmış ve kinetik çalışmaları yapılmıştır. Sonuçlara göre ikinci derece kinetiğinin değerleri $k_{2,ad}= 2.93 \times 10^{-2} \text{g mg}^{-1} \text{dk}^{-1}$ ve R^2 değeri ise 1.00 olarak bulunmuştur. Bu verilere dayanarak ikinci dereceden kinetiği, biyosorpsiyonun hesaplananla yapılan deneyin aynı olduğunu göstermiştir.

Patel vd. (2008) yaptıkları biyosorpsiyon deneylerinde *Aspergillus foetidus* Reactive Black 5 (RB5) boyasını gideriminde kinetik çalışmalarını araştırmışlardır. 50 ve 100 mg/L boya konsantrasyonlarında denenen giderimde sırayla ikinci dereceden kinetiğinin $K_{2,ad}$ 0.004 ve 0.003 $g\ mg^{-1}\ dk^{-1}$, R^2 değerleri 0.98 ve 0.99 olarak bulunmuştur.

Farklı funguslarla ve RBBR, RR120, RO14, RB5 boya ile yapılan biyosorpsiyon çalışmalarında ikinci derece kinetik hesaplamaları

Literatürde farklı fungus cinsiyle yapılan biyosorpsiyon çalışması, ikinci derece kinetik hesaplamaları ve kinetik sabitleri aşağıda verilmiştir.

Arıca vd. 2007 yılında *Lentinus sajor-caju* isimli fungusun bu tezde de bulunan tekstil boyası Reactive Red-120 (200 mg/L) kullanarak yaptıkları deneyde kinetik çalışmalarını araştırmışlardır. İkinci derece kinetiğinin teorik q_{eq} değeri 125 mg/g olarak hesaplanmıştır. Sonuçlara göre ikinci derece kinetiğinin değerleri $k_{2,ad} = 1.90 \times 10^{-4} g\ mg^{-1}\ dk^{-1}$, R^2 değeri ise 0.998 olarak bulunmuştur.

Mustafa vd. 2017 yılındaki çalışmalarında *Panus tigrinus* ile bu tez çalışmasında da kullanılan Remazol Brilliant Blue R (Reactive Blue) boyasının biyosorpsiyonu araştırılmıştır. Başlangıç RBBR boya konsantrasyonu 100 mg/L olarak ayarlanmış ve ikinci derece kinetik hesapları yapılmıştır. İkinci derece kinetik çalışmasındaki kolerasyon katsayısı değeri (R^2) 0.9632 olarak bulunmuştur. Bu sonuç doğrultusunda, hız sınırlayıcı adımın, biyosorbent ve boya arasında elektronları paylaşarak veya değiştirerek değerlik kuvvetlerinin katılımı olduğu, böylece verilerin en iyi korelasyonunu sağladığı varsayılmaktadır.

Bununla birlikte, kinetik çalışmanın sonuçları, seçilen boyanın biyosorpsiyonunun, ikinci dereceden kinetik modeliyle izlediğini göstermiştir. Bu da kimyasal emilimin biyosorpsiyon işlemini kontrol eden hız sınırlayıcı adım olabileceğini düşündürmüştür.

5.2 Sonuç

Tez çalışmasında, tekstil endüstrisinde en çok kullanım alanına sahip boyalardan biri olan BBR'nin ülkemizden izole edilen filamentli bir fungusun (*Aspergillus tubingensis*) biyokütlesinin adsorbent olarak kullanımı ile biyogiderimi araştırılmıştır. Bu bağlamda biyosorpsiyon sürecine etki eden parametrelerin (pH, başlangıç kirletici konsantrasyonu, zaman gibi) optimize edilmesi suretiyle boyanın düşük konsantrasyonlarında biyosorbentin hızla bütün boyayı aldığı ve sürecin dengeye ulaştığı anlaşılmıştır. Bununla birlikte 390 mg/L gibi yüksek bir konsantrasyonda BBR içeren ortamda en yüksek boya giderimi %36.7, q_m değeri ise 143.0 olarak bulunmuştur. Kurutulmuş biyokütle ile yapılan biyosorpsiyonunda, adsorpsiyon denge modellerine göre biyosorbentin aktif bölgesinin sabit olduğu ve belli bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu gözlenmiştir. Biyogiderim veriminin yanı sıra fungusun boyalı sulara muamele edilme süreleri kısa olması önemli bir avantajıdır. Ayrıca *A. tubingensis* fungusunun kurutulmuş olarak kullanımı olası ortam koşullarından da daha az etkilenmesine yardımcı olmuştur ve maliyeti düşürmüştür. Bu nedenler ışığında tekstil sularını doğaya boşaltmadan önce arıtım yaparken söz konusu fungusun ümit vadeden bir ajan olduğu düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Abd El-Rahim W.M., El-Arady, O.M. and Mohammad, F.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.
- Abd El-Rahim, W.M., Moawad, H. and Khalafallah, M. 2003. Microflora involved in textile dye waste removal. *Journal Of Basic Microbiology*, 43(3); 167-174.
- Akar, T., Tunalı, S. and Çabuk, A. 2009. Decolorization of a textile dye, Reactive Red 198 (RR198), by *Aspergillus parasiticus* fungal biosorbent. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 26(2); 399-405.
- Aksu, Z. 2005. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. *Process Biochemistry*, 40; 997–1026.
- Aksu, Z., Çağatay Ş.Ş. and Gönen, F. 2007. Continuous fixed bed biosorption of reactive dyes by dried *Rhizopus arrhizus*: Determination of column capacity. *Journal of Hazardous Materials*, 143(1–2); 362-371.
- Aksu, Z. and Tezer S. 2000. Equilibrium and kinetic modelling of biosorption of Remazol Black B by *Rhizopus arrhizus* in a batch system: effect of temperature. *Process Biochemistry*, 36(5); 431-439.
- Aksu, Z. and Balibek, E. 2010. Effect of salinity on metal-complex dye biosorption by *Rhizopus arrhizus*. *Journal of Environmental Management*, 91(7); 1546-1555.
- Aksu, Z. and Karabayır, G. 2008. Comparison of biosorption properties of different kinds of fungi for the removal of Gryfalan Black RL metal-complex dye. *Bioresource Technology*, 99(16); 7730-7741.
- Aksu, Z., Tatlı, A. İ. and Tunç, Ö. 2008. A comparative adsorption/biosorption study of Acid Blue 161: Effect of temperature on equilibrium and kinetic parameters. *Chemical Engineering Journal*, 142(1); 23-39.
- Al-Fawwaz, A.T. and Abdullah M. 2016. Decolorization of Methylene Blue and Malachite Green by Immobilized *Desmodesmus* sp. Isolated from North Jordan. *International Journal of Environmental Science and Development*, 7(2); 95-99.
- Almeida, E.J.R. and Corso C.R. 2014. Comparative study of toxicity of azo dye Procion Red MX-5B following biosorption and biodegradation treatments with the fungi *Aspergillus niger* and *Aspergillus terreus*. *Chemosphere*, 112; 317-322.

Anonymous. 2018a. Web Sitesi:

<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/brilliantbluer82597610459211?lang=en®ion=TR>, Erisim Tarihi:15.11.2018

Anonymous. 2018b. Web Sitesi:

<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/r8001?lang=en®ion=TR> Erisim Tarihi:15.11.2018

Anonymous. 2018c. Web Sitesi:

<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/r0378?lang=en®ion=TR> Erisim Tarihi:15.11.2018

Anonymous. 2018d. Web Sitesi:

<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/306452?lang=en®ion=TR> Erisim Tarihi:15.11.2018

Arıca, M. and Bayramoğlu, G. 2007. Biosorption of Reactive Red-120 dye from aqueous solution by native and modified fungus biomass preparations of *Lentinus sajor-caju*. Journal of Hazardous Materials,149(2); 499-507.

Bankole, P.O. and Adekunle, A.A. 2017. Degradation of indigo dye by a newly isolated yeast, *Diutina rugosa* from dye wastewater polluted soil. Journal of Environmental Chemical Engineering, 5(5); 4639-4648

Başer, İ. ve İnanıcı, Y. 1990. Boyarmadde Kimyası, Marmara Üniversitesi Yayın No: 482, 216 s., İstanbul.

Beyatlı, Y. 2008. Çevre Biyoteknolojisi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Bhattacharya, S., Das, A., Mangai, G., Vignesh, K., Sangeetha, J. 2011. Mycoremediation of Congo red dye by filamentous fungi. Braz. J. Microbiol, 42(4); 1526–1536.

Bouras, H.D. and Yeddou, A.R. 2017. Biosorption of Congo red dye by *Aspergillus carbonarius* M333 and *Penicillium glabrum* Pg1: Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 80; 915-923.

Cervantes, F.J. and Lopez-Vizcarra, M.I. 2008. Riboflavin prevents inhibitory effects during the reductive decolorisation of Reactive Orange 14 by methanogenic sludge. Journal Of Chemical Technology And Biotechnology, 83(12); 1703-1709.

- Chagas-Spinelli, A. and Kato, M.T. 2012. Bioremediation of a tropical clay soil contaminated with diesel oil. *Journal of Environmental Management*, 113; 510-516.
- Chakraborty, J.N. 2014. *Fundamentals and Practices in Colouration of Textiles*. WPI, 29-45.
- Choudhury, A.K.R. 2006. *Textile Preparation and Dyeing*, Science Publishers, 514. Amerika.
- Christie, R.M., 2001, *Colour Chemistry*, RSC Publication, England, 206 p.
- Dalvand, A., Gholibegloo, E. and Ganjali, M.R. 2016. Comparison of moringa stenopetala seed extract as a clean coagulant with alum and moringa stenopetala-alum hybrid coagulant to remove direct dye from textile wastewater. *Environ Sci Pollut Res Int.*, 23(16); 16396-405.
- Das, N. and Chandran, P. 2011. *Microbial Degradation of Petroleum Hydrocarbon Contaminants: An Overview*. Biotechnology Research International.
- Deniz, F. and Kepekci R. A. 2016. Dye biosorption onto pistachio by-product: A green environmental engineering approach. *Journal of Molecular Liquids*, 219; 194-200.
- Dönmez, G. 2002. Bioaccumulation of the reactive textile dyes by *Candida tropicalis* growing in molasses medium. *Enzyme Microbial. Technol.*, 30; 363-366.
- Dörtkol, M. 2014. Doğal ve Modifiye Kil ile Sulu Çözeltilerden Boyar Madde Giderimi. Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans tezi, 86s, Nevşehir.
- Erdem, B. 2004. Na-Bentonit ve Organo-bentonit üzerine boya adsorpsiyonunun incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, s. 74, Eskişehir.
- Erdik, E., Obalı, M., Yüksekışık, N., Öktemer, A., Pekel, T. ve İhsanoğlu, E. 2001. *Denel organik kimya*, 4.Baskı, Ankara Üniversitesi Basımevi, 835 s., Ankara.
- Ertuğrul, S., Bakır, M. and Dönmez, G. 2008. Treatment of dye-rich wastewater by an immobilized thermophilic cyanobacterial strain: *Phormidium sp.*, *Ecological Engineering*, 32(3); 244-248.

- Forgacs, E., Cserhati, T. and Oros, G. 2004. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environ. Int.*, 30, 953–971.
- Frank, V. 2002. Anaerobic azo dye reduction, Phd thesis, University of Wageningen, Almanyaya.
- Fu, L., Wen, X., Xu, L. and Qian, Y. 2001. Removal of copper-phthalocyanine dye from wastewater biosorption acclimated sludge under anaerobic or aerobic conditions. *Process Biochemistry*, 37; 151-156.
- Gomes, H.I. and Dias-Ferreira, C. 2013. Overview of in situ and ex situ remediation technologies for PCB-contaminated soils and sediments and obstacles for full-scale application. *Science of The Total Environment*, 445–446; 237-260.
- Gupta, V.K. 2009. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. *Journal of Environmental Management*, 90; 2313-2342.
- Gürcüm, B.H., 2005. *Tekstil Malzeme Bilgisi*, 1. Basım Grafiker Yayınları, 321-328.
- Hassan, M., Carr. C.M. 2018. A critical review on recent advancements of the removal of reactive dyes from dyehouse effluent by ion-exchange adsorbents. *Chemosphere*, 209; 201-219.
- He, X., Song, C. and Li, Y. 2018. Efficient degradation of Azo dyes by a newly isolated fungus *Trichoderma tomentosum* under non-sterile conditions. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 150; 232-239.
- Holkar, C.R., Jadhav, A.J., Pinjari, D.V., Mahamuni, N.M. and Pandit, A.M., 2016. A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. *Journal of Environmental Management*, 182; 351-366,
- Huang, J., Liu, D., Lu, J., Wang, H., Wei, X. and Liu, J. 2016. Biosorption of reactive black 5 by modified *Aspergillus versicolor* biomass: Kinetics, capacity and mechanism studies. *Colloids and Surfaces A. Physicochemical and Engineering Aspects*, 492; 242-248.
- Hunger, K. 2003. *Industrial Dyes. Chemistry, Properties, Applications*. Weinheim: Wiley-VCH.
- Hussain, T. and Wahab, A. 2018. A critical review of the current water conservation practices in textile wet processing. *Journal of Cleaner Production*, 198; 806-819.

- Joshi, M., Bansal, R. and Purwar, R. 2004. Colour removal from textile effluents. *Indian Journal of Fibre & Textile Research*, 29; 239-259.
- Kadri, T., Rouissi, T., Brar, S.K. and Cledon M. 2017. Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by fungal enzymes: a review. *J. Environ. Sci.*, 51; 52-74.
- Karaca, A., 2010. Su Kirliliği, Çevre Sorunları Ders Notları, Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi, Ankara.
- Khambhaty, Y., Mody, K. and Basha, S. 2012. Efficient removal of Brilliant Blue G (BBG) from aqueous solutions by marine *Aspergillus wentii*: Kinetics, equilibrium and process design. *Ecological Engineering*, 41; 74-83.
- Kılıç, N.K., Karatay, S.E. and Dönmez, G. 2011. Potential of *Gonium* spp. in Synthetic Reactive Dye Removal, Possible Role of Laccases and Stimulation by Triacantanol Hormone. *Water, Air, & Soil Pollution*, 222(1-4); 297-303.
- Kocaer, O.F. ve Alkan, U. 2002. Boyarmadde içeren tekstil atıksularının arıtım alternatifleri. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 7(1).
- Kodal, S.P. and Aksu, Z. 2017. Cationic surfactant-modified biosorption of anionic dyes by dried *Rhizopus arrhizus*, *Environmental Technology*, 38(20); 2551-256.
- Lang, W., Sirisansaneeyakul, S., Ngiwsara L., Mendes S., Martins L.O., Okuyama M. and Kimura A. 2013. Characterization of a new oxygen-insensitive azoreductase from *brevibacillus laterosporus* tistr1911: toward dye decolorization using a packed-bed metal affinity reactor. *Bioresour. Technol*, 150; 298-306.
- Lu, Tao, Zhang, Q. and Yao, S. 2017. Efficient decolorization of dye-containing wastewater using mycelial pellets formed of marine-derived *Aspergillus niger*. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 25; 330-337.
- Madigan, M.T., Martinko, J.M., Bender, K.S., Buckley, D.H. and Stahl, D.A. 2017. Brock Mikroorganizmaların Biyolojisi. Palme Yayıncılık, s. 657-659, Ankara.
- Makela, R.M., Donofrio, N. and de Vries, P.R. 2014. Plant biomass degradation by fungi. *Fungal Genetics and Biology*, 72; 2-9.
- Manu, B. and Chaudhari, S. 2001. Anaerobic decolorization of simulated textile wastewater containing azo dyes *Bioresour Technol*, 82 pp. 225-231.
- Marykensa, V. 2011. Bioremediation - an overview. *J. Ind. Pollut. Contr.*, 27;161-168.

- Megharaj, M., Venkateswarlu, K., Naidu, R. 2014. Encyclopedia of Toxicology (Third Edition); 485-489.
- Mıdık, F. 2011. Reaktif Sarı 145 Azo Boyar Maddesinin ve 2,4-Diklorofenoksiasetik Asit Pestisitinin Yüksüz Nano Demir, Fenton ve Foto-Fenton Prosesleri İle Karşılaştırmalı Giderilmesi. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 89 s, Adana.
- Mohori, M., Teodorovi, M.S., Golob, V. and Friedrich, J. 2006. Fungal and enzymatic decolourisation of artificial textile dye baths. Chemosphere, 63; 1709–17.
- Mustafa, M.M., Jamal, P. and Alkhati, M. 2017. *Panus tigrinus* as a potential biomass source for Reactive Blue decolorization: Isotherm and kinetic study. Electronic Journal of Biotechnology, 26; 7-11.
- Mustafa, T.Y., Tushar, K.S., Sharmeen, A. and Ang, H.M. 2014. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. Advances in Colloid and Interface Science, 209; 172-184.
- Nguyen, T.A. and Fu, C. 2016. Biosorption and biodegradation of a sulfur dye in high-strength dyeing wastewater by *Acidithiobacillus thiooxidans*. Journal of Environmental Management, 182; 265-271.
- Okur, M. 2013. Tekstil Removal of Metal-Complex Dye From Textile Wastewaters Using Eggshell, Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University, 28(4); 777-785.
- O'Mahony, T., Guibal, E. and Tobin, J.M. 2002. Reactive dye biosorption by *Rhizopus arrhizus* biomass. Enzyme and Microbial Technology, 31(4); 456-463.
- O'Neill, C., Lopez, A., Esteves, S., Hawkes, F.R., Hawkes, D.L., and Wilcox, S. 2000. Azo dye degradation in an anaerobic aerobic treatment system operating on simulated textile effluent. Applied Microbiology and Biotechnology, 53; 249-254.
- Ong S., Uchiyama, K., Inadama, D., Ishida, Y. and Yamagiwa, K. 2010. Treatment of azo dye Acid Orange 7 containing wastewater using up-flow constructed wetland with and without supplementary aeration. Bioresour. Technol. 101; 9049–9057.
- Patel, R. and Suresh, S. 2008. Kinetic and equilibrium studies on the biosorption of reactive black 5 dye by *Aspergillus foetidus*. Bioresource Technology, 99(1); 51-58.

- Paz A., Carballo, J., Pérez, M.J. and Domínguez J.M. 2017. Biological treatment of model dyes and textile wastewaters. *Chemosphere*, 181; 168-177.
- Pinheiro, H.M., Touraud, E. and Thomas, O. 2004. Aromatic amines from azo dye reduction: status review with emphasis on direct UV-spectrophotometric detection in textile industry wastewaters. *Dyes Pigm.*, 61; 121–139.
- Prigione V. and Varese G. 2008. Biosorption of simulated dyed effluents by inactivated fungal biomasses. *Bioresource Technology*, 99(9); 3559-3567.
- Rennuit, C., Triola, J.M., Eriksen, S., Jimenez, J., Carrere, H. and Hafner, S.D. 2018. Comparison of pre- and inter-stage aerobic treatment of wastewater sludge: Effects on biogas production and COD removal. *Bioresource Technology*, 247; 332-339.
- Raman, C.D. and Kanmani, S. 2016. Textile dye degradation using nano zero valent iron: A review, *Journal of Environmental Management*, 177(15); 341-355.
- Riera-Torres, M., Gutierrez-Bouzan, C., Crespi, M. 2010. Combination Of Coagulation–Flocculation And Nanofiltration Techniques For Dye Removal And Water Reuse In Textile Effluents. *Desalination*, 252; 53.
- Robinson, T., Chandran, B. and Nigam, P. 2001. Removal of dyes from a synthetic textile dye effluent by biosorption on apple pomace and wheat straw, *Water Research*, 36; 2824-2830.
- Robinson, T., Mcmulley, G., Roger, M. and Nigam, P. 2001. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment. technologies with a proposed alternative. *Bioresourche Technology*, 77; 247- 255.
- Rosa, A.L.D. and Carissimi, E. 2018. Biosorption of rhodamine B dye from dyeing stones effluents using the green microalgae *Chlorella pyrenoidosa*. *Journal of Cleaner Production*, 198; 1302-1310.
- Saeed, Q., Bhatti, I.A., Zuber, M., Bhatti, H.N. and Zia, M.A. 2017. Radiation Induced Decolorisation And Degradation Of Azo Based Reactive Dyes. *Oxidation Communications* 40, No 1-I; 275–281.
- Saratale, R.G., Saratale, G.D., Changand, J.S. and Govindwar, S.P. 2010. Decolorization and degradation of reactive dyes and dye wastewater by a developed bacterial consortium. *Biodegradation*, 21; 999–1015.

- Shakır, K., Elkafrawy, A.F., Ghoneimy, H.F., Elrab-Beheir, S.G. and Refaat, M. 2010. Re- Moval Of Rhodamine B (A Basic Dye) And Thoron (An Acidic Dye) From Dilute Aqueous Solutions and Wastewater Simulants by Ion Flotation. *Water Res.*, 44; 1449.
- Sharma, B. and Dangi, A.K. 2018. Contemporary enzyme based technologies for bioremediation: A review. *Journal of Environmental Management*, Volume 210, 15 March 2018, Pages 10-22.
- Sharma, S.K. 2015. *Green Chemistry for Dyes Removal From Waste Water. Research Trends and Applications*. Hoboken, New Jersey: Wiley-Scrivener.
- Shore, J. 2002. *Colorants and auxiliaries: organic chemistry and application properties*, Society of Dyers and Colourists, Bradford, p. 45
- Solís, M., Solís, A. and Pérez, H.I. 2012. Norberto Manjarrez, Maribel Flores. Microbial decolouration of azo dyes: A review. *Process Biochemistry*, 47(12),1723-1748.
- Srinivasan, A. and Viraraghavan T. 2010. Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: A review. *Journal of Environmental Management*, 91(10); 1915-1929.
- Sumathi, S. and Manju, B.S. 2000. Uptake of reactive textile dyes by *Aspergillus foetidus*. *Enzyme and Microbial Technology*, 27(6); 347-355.
- Şahin, Y. 2006. Asit Boya Banyosu Atıksularının Kimyasal Prosesler İle Ön Arıtılabilirliğinin İncelenmesi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 137s, İstanbul.
- Tan, C., Li, G., Lu, X. and Chen, Z. 2010. Biosorption of basic orange using dried *A.filiculoides*. *Ecol. Eng.* 36; 1333–1340.
- Vandevivere, P.C., Bianchi, R., Verstraete, W. 1998. Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry:review of emerging tecnologies, *J.Chem. Technol. Biotechnol.*,72; 9-302.
- Verma, A.K., Dash, R.R. and Bhunia, P.A. 2012. review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. *Journal of Environmental Management*, 93; 154-168,
- Wang, B. and Hu, Y. 2008. Biosorption behavior of azo dye by inactive CMC immobilized *Aspergillus fumigatus* beads. *Bioresource Technology*, 99; 794–800.

- Wang, J. and Chen, C. 2009. Biosorbents for heavy metals removal and their future. *Biotechnology Advances*, 27; 195–226.
- Wesenberg, D., Kyriakides, I. and Agathos S.N. 2003. White-rot fungi and their enzymes for the treatment of industrial dye effluents. *Biotechnology Advances*, 22(1–2); 161-187.
- Wong, S., Yac'cob, N.A.N. and Ngadi, N. 2018. From pollutant to solution of wastewater pollution: Synthesis of activated carbon from textile sludge for dye adsorption. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 26(4); 870-878.
- Xiong, X., Meng, X. and Zheng, T. 2010. Biosorption of C.I. Direct Blue 199 from aqueous solution by nonviable *Aspergillus niger*. *Journal of Hazardous Materials*, 175(1–3); 241-246.



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : İpek ÖZEREN

Doğum Yeri : Ankara

Doğum Tarihi : 21.10.1992

Medeni Hali : Bekâr

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Ayrancı Aysel Yücetürk Anadolu Lisesi (2010)

Lisans : Ankara Üniversitesi – Fen Fakültesi- Biyoloji Bölümü (2015)

Yüksek Lisans:Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Biyoloji Anabilim Dalı
(Eylül 2015 – Ocak 2019)

Uluslararası Kongre Sunum

Özeren, İpek, Karatay, S.E., Dönmez, G. “Fungal Biosorption of the Remazol Brilliant Blue R and Optimization of Some Parameters page 173, abstract book. International Conference „Smart Bio“ 3-5 of May 2018, Kaunas Lithuania

Özeren, İpek, Karatay, S.E., Dönmez, G. “The Usage of Dead and Living Rhizopus sp. Biomass for Pesticide Removal” page 279, abstract book. International Conference „Smart Bio“ 3-5 of May 2018, Kaunas Lithuania

Özeren, İpek, Karatay, S.E., Dönmez, G. “Penicillium sp. Biyokütlesinin Atıksulardaki Pestisit Gideriminde Kullanım Olanaklarının Araştırılması” Uluslararası su ve Çevre Kongresi, 22-24 Mart, 2018, Bursa

Özeren, İpek, Karatay, S.E., Dönmez, G. “Rhizopus sp. Biyokütlesinin Tekstil Boyalarının Arıtılmasında Biyosorbent Olarak Kullanımı” Uluslararası su ve Çevre Kongresi, 22-24 Mart, 2018, Bursa