

**SEPIYOLİT DESTEKLİ *ASPERGİLLUS FUMİGATUS* VE *ASPERGİLLUS*
TERREUS İLE KONGO KIRMIZISI GİDERİMİ**

Betül MÜJDECİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**İleri Teknolojiler Anabilim Dalı
Danışman: Doç. Dr. Semra MALKOÇ
İkinci Danışman: Doç. Dr. Sedef DİKMEN**

**Eskişehir
Eskişehir Teknik Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Ekim 2019**

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Betül MÜJDECİ'nin “Sepiyolit Destekli *Aspergillus fumigatus* ve *Aspergillus terreus* ile Kongo Kırmızısı Giderimi” başlıklı tezi 23/10/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek “Eskişehir Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca, İleri Teknolojiler Anabilim dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

	<u>Unvanı Adı Soyadı</u>	<u>İmza</u>
Üye (Tez Danışmanı) :	Doç. Dr. Semra MALKOÇ	
Üye (II. Danışman) :	Doç. Dr. Sedef DİKMEN	
Üye :	Prof. Dr. Kıymet GÜVEN	
Üye :	Prof. Dr. Ebru BİRLİK ÖZKÜTÜK	
Üye :	Doç. Dr. Sevim Feyza ERDOĞMUŞ	

Prof. Dr. Murat TANIŞLI
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

ÖZET

“SEPIYOLİT DESTEKLİ *ASPERGILLUS FUMIGATUS* VE *ASPERGILLUS TERREUS* İLE KONGO KIRMIZISI GİDERİMİ”

Betül MÜJDECİ

İleri Teknolojiler Anabilim Dalı

Biyoteknoloji Bilim Dalı

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Ekim 2019

Danışman: Doç. Dr. Semra MALKOÇ

Doç. Dr. Sedef DİKMEN (II. Danışman)

Aspergillus fumigatus ve *Aspergillus terreus* kültürlerinden elde edilen biyokütle, doğal ve HDTMA modifiye-sepiyolit ile immobilize edilerek sorbentler hazırlanmıştır. Hazırlanan sorbentlerin anyonik bir boyarmadde olan Kongo kırmızısının sulu çözeltilerinden uzaklaştırılması için uygunluğu kesikli sistemde belirlenmeye çalışılmıştır. Sorpsiyon mekanizmasına etki eden sorbent miktarı, denge temas süresi, boyarmadde derişimi ve sıcaklık parametreleri verileri ile yalancı-birinci derece, yalancı-ikinci derece ve partikül içi difüzyon modelleri ile Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri uygulanmıştır. Tüm sorbentler için sorpsiyona ait denge verilerinin belirli hata sınırları içerisinde sorpsiyon kapasiteleri açısından Langmuir izoterm modeli ile temsil edilebileceği sonucuna varılmıştır. I) 45 °C sıcaklıkta *A. fumigatus* için ve MS-*fumigatus* için sırasıyla, 72,99 mgg⁻¹ ve 114,28 mgg⁻¹ iken, DS-*fumigatus* için ise 35 °C sıcaklıkta 355,87 mgg⁻¹ olarak hesaplanmıştır. II) *A. terreus* için 45 °C sıcaklıkta 67,07 mgg⁻¹ olarak hesaplanmıştır. DS-*A. terreus* ve MS-*A. terreus* için 35 °C’de ise sırasıyla 353,36 mgg⁻¹ ve 69,49 mgg⁻¹’dır. Deneylerde kullanılan immobilize sorbentlerin sorpsiyon davranışlarının aydınlatılabilmesi amacıyla FT-IR ve SEM analizleri kullanılarak karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak çalışmamızda geliştirilen immobilize sorbentler, Kongo Kırmızısı boyarmaddesinin sulu çözeltilerden gideriminde etkili ve alternatif malzemeler olarak önerilmiştir.

Anahtar Sözcükler: Sorpsiyon, *Aspergillus fumigatus*, *Aspergillus terreus*, Kongo Kırmızısı, Immobilize sorbent

ABSTRACT

“REMOVAL OF CONGO RED BY SEPIOLITE SUPPORTED *ASPERGILLUS FUMIGATUS* AND *ASPERGILLUS TERREUS*”

Betül MÜJDECİ

Department of Advanced Technologies

Biotechnology Department

Eskisehir Technical University, Institute of Graduate Programs, October 2019

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Semra MALKOÇ

Assoc. Prof. Dr. Sedef DİKMEN (II. Supervisor)

Two different biomass obtained from *Aspergillus fumigatus* and *Aspergillus terreus* fungal cultures, were immobilized by natural and HDTMA modified-sepiolite and sorbents were prepared. It has been intended to determine the availability of the prepared sorbents to remove Congo Red (an anionic dyestuff) from aqueous solutions, in the batch system. By the affecting sorption mechanism of equilibrium time, initial dyestuff concentration and temperature parameters data, pseudo-first order, pseudo-second order and intraparticle diffusion models, Langmuir and Freundlich isotherm models were applied. It is concluded that the equilibrium data of sorption in terms of sorption capacity for all sorbents can be represented by Langmuir isotherm model within determine limit of error. I) *A. fumigatus* and MS- *A. fumigatus* were calculated as 72.99 mgg⁻¹ and 114.28 mgg⁻¹, respectively, at 45°C; while DS-*A. fumigatus* was calculated as 355,871 mgg⁻¹ at 35 °C. II) *A. terreus* was calculated as 67.07 mgg⁻¹ at 45 °C. DS-*A. terreus* and MS-*A. terreus* were calculated as 353.36 mgg⁻¹ and 69.49 mgg⁻¹, respectively, at 35 °C. In order to clarify the sorption behavior of immobilized sorbents used in the experiments, characterization studies were carried out using FT-IR and SEM analyzes. In general, the immobilized sorbents developed in our study were suggested as on effective and alternative materials for the removal of Congo Red dyestuff from aquatic solutions.

Keywords: Sorption, *Aspergillus fumigatus*, *Aspergillus terreus*, Congo Red, Immobilized sorbent

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans tez çalışmalarımda danışmanlığımı üstlenen ve beni yönlendiren, benden bilgilerini ve deneyimlerini esirgemeyen değerli Danışman Hocamlarım Sayın Doç. Dr. Semra MALKOÇ'a ve Sayın Doç. Dr. Sedef DİKMEN'e

Yaşamımı zenginleştiren Naci ATAMAN'a ve Naci BAYRAKTAROĞLU'na,

Hiçbir fedakârlıktan kaçınmayarak, beni hoşgörüyle ve özveriyle destekleyen ve daima bana güvenen canım AİLEM'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Betül MÜJDECİ

....../....../20....

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Eskişehir Teknik Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

.....

Betül MÜJDECİ

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
TEŞEKKÜR	iv
İÇİNDEKİLER	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	5
3. TEMEL BİLGİLER	9
3.1. Boyarmaddeler	9
3.1.1. Tekstil boyarmaddeleri	10
3.1.2. Tekstil boyarmaddelerinin sınıflandırılması	11
3.1.3. Azo boyarmaddeler	12
3.2. Tekstil Endüstrisi Atıksuları	13
3.2.1. Tekstil endüstrisi atıksularından boyarmadde gideriminde kullanılan yöntemler	14
3.3. Biyoremediasyon / Biyogiderim	15
3.4. Funguslar	16
3.4.1. Biyoremediasyonda / Biyogiderimde funguslar	18
3.5. <i>Aspergillus</i> sp.	21
3.5.1. <i>Aspergillus fumigatus</i>	24
3.5.2. <i>Aspergillus terreus</i>	25
3.6. Sepiyolit	26
3.6.1. Sepiyolit'in yüzey modifikasyonu	28
3.7. Yüzey Aktif Maddeler (YAM)	29
3.7.1. Yüzey aktif maddelerin sınıflandırılması	29
3.7.2. HDTMA	30
4. ADSORPSİYON	31
4.1. Adsorpsiyon Mekanizması	31
4.2. Adsorpsiyon Türleri	32
4.2.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon	32
4.2.2. Değişim adsorpsiyonu (iyon değişimi)	33

4.3. Adsorpsiyonu Etkileyen Parametreler	33
4.4. Adsorpsiyon Kapasitesinin Hesaplanması	35
4.5. Adsorpsiyon İzotermi	35
4.5.1. İki parametrelili adsorpsiyon izotermi	38
4.5.2. İzoterm verilerinin kullanımı	42
4.6. Adsorpsiyon Kinetiği	42
4.6.1. Yalancı-birinci-dereceden kinetik model	42
4.6.2. Yalancı-ikinci-dereceden kinetik model	43
4.6.3. Partikül içi difüzyon modeli (Weber-Morris modeli)	43
4.7. Adsorpsiyon Termodinamiği.....	44
4.8. Çözeltilerden Adsorpsiyon	45
4.9. Boyarmadde Gideriminde Kullanılan Adsorbentler	47
5. BİYOSORPSİYON	49
5.1. Giriş	49
5.2. Biyosorpsiyon Mekanizması.....	50
5.3. Biyosorpsiyonda Kullanılan Biyosorbentler	52
5.3.1. Mikrobiyal biyosorbentler	52
5.3.2. Fungal biyosorbentler	53
5.4. Biyosorpsiyonun Avantajları ve Dezavantajları	55
5.5. Biyokütlenin İmmobilizasyonu	55
5.6. Biyosorpsiyonu Etkileyen Proses Parametreleri	56
5.7. Biyosorpsiyon Verimine Yönelik Biyokütle Modifikasyonu Uygulamaları .	57
5.8. Biyosorpsiyon Teknolojisinin Ticari Uygulamaları	61
6. DENEYSEL ÇALIŞMALARDA KULLANILAN MALZEMELER VE UYGULANAN YÖNTEMLER	63
6.1. Deneylerde Kullanılan Cihazlar	63
6.2. Deneylerde Kullanılan Malzemeler	64
6.2.1. Kongo kırmızısı.....	64
6.2.2. Fungal kültürler.....	64
6.2.3. Sepiyolit	64
6.2.4. Hekzadesil trimetil amonyum bromür (HDTMA)	65
6.3. Sorbentlerin Hazırlanması İşlemi.....	65

6.3.1. HDTMA-sepiyolitlerin hazırlanması	65
6.3.2. Serbest biyosorbentlerin hazırlanması	66
6.3.3. İmmobilize biyosorbentlerin hazırlanması	67
6.4. Kongo Kırmızısı Çözeltilerinin Hazırlanması	68
6.5. Sorpsiyon Çalışmaları.....	69
6.6. UV-Vis Spektrofotometresi ve KK Tayini	70
6.6.1. KK standart kalibrasyon grafiğinin oluşturulması.....	70
6.7. FTIR Spektrum Analizleri	71
6.8. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM)	71
7.1. Katı Besiyeri Ekimi ve Boyarmadde/Fungal Kültür Seçimi	72
7.2. Sorpsiyon Deneyleri	73
7.2.1. Optimum sorbent miktarlarının belirlenmesi	73
7.2.2. Sorbent miktarına bağlı olarak tutma kapasitesi grafikleri.....	76
7.2.3. Boyarmadde sorpsiyonunda optimum denge sürelerinin belirlenmesi..	79
7.2.4. Farklı sıcaklıklardaki sorpsiyon izotermi.....	81
7.3. Sorpsiyonda Etkili Olan Karakterizasyon Çalışmaları.....	103
7.3.1. FT-IR analizi.....	103
7.3.2. SEM analizi	108
8. SONUÇLAR, TARTIŞMA VE ÖNERİLER.....	112
8.1. Sonuç	112
8.2. Tartışma	113
8.3. Öneriler	116
KAYNAKÇA.....	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. Biyoremediasyon potansiyeli olan funguslar	19
Çizelge 3.2. Funguslar ve fungusların boyarmadde gideriminde kullandıkları mekanizmalar	21
Çizelge 3.3. <i>A. fumigatus</i> ve <i>A. terreus</i> 'un makroskobik ve mikroskobik özellikleri....	22
Çizelge 3.4. Sepiyolitın uygulama alanları.....	28
Çizelge 4.1. Adsorpsiyon izoterm modellerinin sınıflandırılması.....	38
Çizelge 4.2. Dağılma sabiti değerleri	40
Çizelge 4.3. Boyarmadde gideriminde kullanılan bazı adsorbentler	48
Çizelge 5.1. Biyosorbent malzemeler	52
Çizelge 5.2. Bazı fungal kültürlerle yapılmış boyarmadde biyosorpsiyon çalışmaları ..	54
Çizelge 5.3. Kesikli işlem faktörlerinin boyarmaddeler ve metaller gibi adsorptif kirleticilerin biyosorpsiyon giderimi üzerindeki etkileri.	57
Çizelge 5.4. Ham biyokütleyi daha iyi biyosorbentlere dönüştürmek için modifikasyon yöntemleri.....	59
Çizelge 5.5. Çeşitli fiziksel ve kimyasal ön işleme tabi tutulmuş fungal kültürler ve biyosorpsiyon kapasiteleri	61
Çizelge 5.6. Ticarileştirilmiş biyosorbentler.	62
Çizelge 6.1. Kongo Kırmızısı ve bazı özellikleri	64
Çizelge 6.2. Deneysel çalışmada kullanılan sorbentler ve kısaltmaları	69
Çizelge 7.1. Sorbent miktarlarından elde edilen maksimum giderim verimleri ve tutma kapasiteleri.....	78
Çizelge 7.2(a). <i>A. fumigatus</i> grubu ve sepiyolit grubu sorbentlerin 30. ve 180. dk'lardaki karşılaştırmalı tutma kapasiteleri	80
Çizelge 7.2(b). <i>A. terreus</i> grubu ve sepiyolit grubu sorbentlerin 30. ve 180. dk'lardaki karşılaştırmalı tutma kapasiteleri	81
Çizelge 7.3(a). <i>A. fumigatus</i> grubu ve sepiyolit grubu sorbentlerin sıcaklığa göre tutma kapasitesi değerleri	85
Çizelge 7.3(b). <i>A. terreus</i> grubu ve sepiyolit grubu sorbentlerin sıcaklığa göre tutma kapasitesi değerleri	86
Çizelge 7.4(a). <i>A. fumigatus</i> , DS- <i>A. fumigatus</i> , MS- <i>A. fumigatus</i> , DS ve MS	

üzerine KK sorpsiyonu için hesaplanan kinetik parametreler	91
Çizelge 7.4(b). <i>A. terreus</i> , DS- <i>A. terreus</i> , MS- <i>A. terreus</i> , DS ve MS üzerine KK sorpsiyonu için hesaplanan kinetik parametreler	92
Çizelge 7.5(a). <i>A. fumigatus</i> grubu ve sepiyolit grubu sorbentlerin KK sorpsiyonuna ilişkin izoterm verileri	100
Çizelge 7.5(b). <i>A. terreus</i> grubu ve sepiyolit grubu sorbentlerin KK sorpsiyonuna ilişkin izoterm verileri	101
Çizelge 7.6. Bu çalışmayla karşılaştırmalı olarak çeşitli sorbentlerin Kongo Kırmızısı sorpsiyon kapasiteleri	102
Çizelge 8.1. Çalışmada kullanılan sorbent miktarlarına göre ve daha düşük miktarda eşit olarak seçilen sorbent miktarlarına göre elde edilen karşılaştırmalı maksimum giderim verimleri ve tutma kapasiteleri	116

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1. Filamentli mikrofungus örneği, <i>Aspergillus sp.</i> konidyumu ve spor üretimi, SEM görüntüsü	17
Şekil 3.2. Fungus hücre çeperi	17
Şekil 3.3. <i>Aspergillus</i> türlerinde mikroskopik görünüm	23
Şekil 3.4. <i>Aspergillus sp.</i> (a) sporları (b) sporsuz hiflerin görüntüsü	24
Şekil 3.5. (a) <i>A. fumigatus</i> malt ekstrakt agarda gri-yeşil morfoloji görüntüsü (b) <i>A. fumigatus</i> konidyumu SEM görüntüsü	25
Şekil 3.6. (a) <i>A. terreus</i> czapek dox agarda gelişen koloniler (b) <i>A. terreus</i> konidyal kısım ve sporların ışık mikroskobu görüntüsü	26
Şekil 3.7. Sepiyolit mineralinin kristal yapısı	27
Şekil 3.8. Yüzey aktif madde molekülünün yapısı	30
Şekil 4.1. Adsorbentin yüzeyinde ve içerisinde partikül film difüzyonu	31
Şekil 4.2. Adsorpsiyon izotermelerinin altı karakteristik tipi	36
Şekil 5.1. Biyosorpsiyonun hücresel metabolizmaya bağlı olarak sınıflandırılması	51
Şekil 5.2. Biyosorpsiyonun gerçekleştiği yere göre sınıflandırılması	51
Şekil 6.1. Doğal sepiyolit ve HDTMA-sepiyolit görüntüsü	66
Şekil 6.2. <i>A. terreus</i> fungal biyokütlesinin etüvde kurutulmasından sonraki görünümü	67
Şekil 6.3. Süzme işleminden önce immobilize edilmiş örneklerin görüntüsü	68
Şekil 6.4. (a) <i>A. fumigatus</i> (b) DS- <i>A. fumigatus</i> (c) MS- <i>A. fumigatus</i> (d) <i>A. terreus</i> (e) DS- <i>A. terreus</i> (f) MS- <i>A. terreus</i> öğütülüp elekten geçirildikten sonra çalışmada kullanılan örneklerin görüntüsü	68
Şekil 6.5. KK kalibrasyon eğrisi grafiği	70
Şekil 7.1. (a) <i>A. terreus</i> malt ekstrakt agar (MEA) katı besiyeri ekimi (b) <i>A. terreus</i> 'un 100 mg L ⁻¹ derişiminde KK içeren MEA ekimi görüntüsü (c) <i>A. terreus</i> 'un 100 mg L ⁻¹ derişiminde KK içeren MEA ekimi petri arkası görüntüsü (d) <i>A. fumigatus</i> MEA ekimi (e) <i>A. fumigatus</i> 'un 100 mg L ⁻¹ derişiminde KK içeren MEA ekimi görüntüsü (f) <i>A. fumigatus</i> 'un 100 mg L ⁻¹ derişiminde KK içeren MEA ekimi petri arkası görüntüsü (g) MEA (h) MEA-100 mg L ⁻¹ derişimindeki KK.	73

Şekil 7.2(a). <i>A. fumigatus</i> , DS- <i>A. fumigatus</i> ve MS- <i>A. fumigatus</i> , DS ve MS sorbent miktarının KK giderimine etkisi	74
Şekil 7.2(b). <i>A. terreus</i> , DS- <i>A. terreus</i> , MS- <i>A. terreus</i> , DS ve MS sorbent miktarının KK giderimine etkisi.....	75
Şekil 7.3(a). <i>A. fumigatus</i> , DS- <i>A. fumigatus</i> ve MS- <i>A. fumigatus</i> , DS ve MS sorbent miktarına bağlı olarak KK gideriminde tutma kapasitesi grafiği	76
Şekil 7.3(b). <i>A. terreus</i> , MS- <i>A. terreus</i> ve DS- <i>A. terreus</i> , DS ve MS sorbent miktarına bağlı olarak KK gideriminde tutma kapasitesi grafiği	77
Şekil 7.4(a). KK boyarmaddesinin <i>A. fumigatus</i> , DS- <i>A. fumigatus</i> , MS- <i>A. fumigatus</i> , DS ve MS üzerine sorpsiyonunda zamana bağlı denge süresi grafiği	79
Şekil 7.4(b). KK boyarmaddesinin <i>A. terreus</i> , DS- <i>A. terreus</i> , MS- <i>A. terreus</i> , DS ve MS üzerine sorpsiyonunda zamana bağlı denge süresi grafiği.....	80
Şekil 7.5(a). <i>A. fumigatus</i> , DS- <i>A. fumigatus</i> , MS- <i>A. fumigatus</i> , DS ve MS'nin 25 °C’de başlangıç derişimine bağlı olarak q_e - c_e grafiği	81
Şekil 7.5(b). <i>A. terreus</i> , DS- <i>A. terreus</i> , MS- <i>A. terreus</i> , DS ve MS'nin 25 °C’de başlangıç derişimine bağlı olarak q_e - c_e grafiği	82
Şekil 7.5(c). <i>A. fumigatus</i> , DS- <i>A. fumigatus</i> ve MS- <i>A. fumigatus</i> , DS ve MS'nin 35°C’de başlangıç derişimine bağlı olarak q_e - c_e grafiği	82
Şekil 7.5(d). <i>A. terreus</i> , DS- <i>A. terreus</i> , MS- <i>A. terreus</i> ’un DS ve MS'nin 35 °C’de başlangıç derişimine bağlı olarak q_e - c_e grafiği	83
Şekil 7.5(e). <i>A. fumigatus</i> , DS- <i>A. fumigatus</i> ve MS- <i>A. fumigatus</i> , DS ve MS'nin 45°C’de başlangıç derişimine bağlı olarak q_e - c_e grafiği.....	83
Şekil 7.5(f). <i>A. terreus</i> , DS- <i>A. terreus</i> , MS- <i>A. terreus</i> ’un, DS ve MS'nin 45 °C’de başlangıç derişimine bağlı olarak q_e - c_e grafiği	84
Şekil 7.5(g). <i>A. fumigatus</i> grubu ve sepiyolit grubu sorbentlerde 750 mg L ⁻¹ derişimde sıcaklığın sorpsiyon kapasiteleri üzerine etkisi	84
Şekil 7.5(h). <i>A. terreus</i> grubu ve sepiyolit grubu sorbentlerde 750 mg L ⁻¹ derişimde sıcaklığın sorpsiyon kapasiteleri üzerine etkisi	85
Şekil 7.6(a). <i>A. fumigatus</i> grubu ve sepiyolit grubu sorbentlerin zamana bağlı olarak yalancı birinci dereceden kinetik modeli grafiği	88

Şekil 7.6(b). <i>A. terreus</i> grubu ve sepiyolit grubu sorbentlerin zamana bağlı olarak yalancı birinci dereceden kinetik modeli grafiği	88
Şekil 7.7(a). <i>A. fumigatus</i> grubu ve sepiyolit grubu sorbentlerin zamana bağlı olarak yalancı ikinci dereceden kinetik modeli grafiği	89
Şekil 7.7(b). <i>A. terreus</i> grubu ve sepiyolit grubu sorbentlerin zamana bağlı olarak yalancı ikinci dereceden kinetik modeli grafiği	89
Şekil 7.8(a). <i>A. fumigatus</i> grubu ve sepiyolit grubu sorbentlerin zamana bağlı partikül içi difüzyon kinetik modeli grafiği.....	90
Şekil 7.8(b). <i>A. terreus</i> grubu ve sepiyolit grubu sorbentlerin zamana bağlı olarak partikül içi difüzyon kinetik modeli grafiği.....	90
Şekil 7.9(a). <i>A. fumigatus</i> grubu ve sepiyolit grubu sorbentlerin sorpsiyonu için 25°C Langmuir izoterm grafiği	94
Şekil 7.9(b). <i>A. terreus</i> grubu ve sepiyolit grubu sorbentlerin sorpsiyonu için 25°C Langmuir izoterm grafiği	94
Şekil 7.10(a). <i>A. fumigatus</i> grubu ve sepiyolit grubu sorbentlerin sorpsiyonu için 35°C Langmuir izoterm grafiği	95
Şekil 7.10(b). <i>A. terreus</i> grubu ve sepiyolit grubu sorbentlerin sorpsiyonu için 35°C Langmuir izoterm grafiği	95
Şekil 7.11(a). <i>A. fumigatus</i> grubu ve sepiyolit grubu sorbentlerin sorpsiyonu için 45°C Langmuir izoterm grafiği	96
Şekil 7.11(b). <i>A. terreus</i> grubu ve sepiyolit grubu sorbentlerin sorpsiyonu için 45°C Langmuir izoterm grafiği	96
Şekil 7.12(a). <i>A. fumigatus</i> grubu ve sepiyolit grubu sorbentlerin sorpsiyonu için 25°C Freundlich izoterm grafiği.....	97
Şekil 7.12(b). <i>A. terreus</i> grubu ve sepiyolit grubu sorbentlerin sorpsiyonu için 25°C Freundlich izoterm grafiği.....	97
Şekil 7.13(a). <i>A. fumigatus</i> grubu ve sepiyolit grubu sorbentlerin sorpsiyonu için 35°C Freundlich izoterm grafiği.....	98
Şekil 7.13(b). <i>A. terreus</i> grubu ve sepiyolit grubu sorbentlerin sorpsiyonu için 35°C Freundlich izoterm grafiği.....	98
Şekil 7.14(a). <i>A. fumigatus</i> grubu ve sepiyolit grubu sorbentlerin sorpsiyonu için 45°C Freundlich izoterm grafiği.....	99

Şekil 7.14(b). <i>A. terreus</i> grubu ve sepiyolit grubu sorbentlerin sorpsiyonu için 45°C Freundlich izoterm grafiği	99
Şekil 7.15(a). <i>A. fumigatus</i> biyosorbent grubunun biyosorpsiyon öncesi (a) DS- <i>A.fumigatus</i> (b) MS- <i>A.fumigatus</i> c) <i>A.fumigatus</i> 'a ait karşılaştırmalı FTIR spektrumları	104
Şekil 7.15(b). <i>A. fumigatus</i> biyosorbent grubunun biyosorpsiyon sonrası (a) <i>A. fumigatus</i> (b) MS- <i>A. fumigatus</i> c) DS- <i>A. fumigatus</i> 'a ait karşılaştırmalı FTIR spektrumları	104
Şekil 7.16(a). <i>A. terreus</i> biyosorbent grubunun biyosorpsiyon öncesi (a) <i>A. terreus</i> (b) DS- <i>A. terreus</i> c) MS- <i>A. terreus</i> 'a ait karşılaştırmalı FTIR spektrumları	105
Şekil 7.16(b). <i>A. terreus</i> biyosorbent grubunun biyosorpsiyon sonrası (a) MS- <i>A. terreus</i> (b) <i>A. terreus</i> c) DS- <i>A. terreus</i> 'a ait karşılaştırmalı FTIR spektrumları	105
Şekil 7.17. (a) <i>A. fumigatus</i> (b) <i>A. terreus</i> biyosorbentlerine ait farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri	109
Şekil 7.18. (a) DS- <i>A. fumigatus</i> (b) MS- <i>A. fumigatus</i> biyosorbentlerine ait farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri	110
Şekil 7.19. (a) DS- <i>A. terreus</i> (b) MS- <i>A. terreus</i> biyosorbentlerine ait farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri	111

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
<i>A. fumigatus</i>	<i>Aspergillus fumigatus</i>
<i>A. terreus</i>	<i>Aspergillus terreus</i>
DS	Doğal sepiyolit
MS	Modifiye sepiyolit
DS-A. fumigatus	Doğal sepiyolit ile immobilize edilmiş <i>A. fumigatus</i>
DS-A. terreus	Doğal sepiyolit ile immobilize edilmiş <i>A. terreus</i>
MS-A. fumigatus	Modifiye sepiyolit ile immobilize edilmiş <i>A. fumigatus</i>
MS-A. terreus	Modifiye sepiyolit ile immobilize edilmiş <i>A. terreus</i>
HDTMA	Hekzadesil trimetil amonyum bromür
KK	Kongo Kırmızısı
T	Sıcaklık (°C)
t	Zaman (dk)
V	Çözelti hacmi (L)
m	Kütle (g)
mg	miligram
mL	mililitre
nm	nanometre
Å	Angstrom
pH	Çözeltinin asitlik veya bazlık derecesini tarif eden ölçü birimi
C₀	Çözeltideki başlangıç sorbat derişimi
C_e	Dengede çözeltide kalan sorbat derişimi (mg L ⁻¹)
E	Sorpsiyonun ortalama serbest enerjisi
k₁	Yalancı-birinci dereceden hız sabiti (dk ⁻¹)
k₂	Yalancı-ikinci dereceden hız sabiti
K_F	Sorpsiyon kapasitesiyle ilgili Freundlich izoterm sabiti (L g ⁻¹)
K_L	Sorpsiyon reaksiyonuyla ilgili Langmuir denge sabiti (L mg ⁻¹)
k_p	Partikül içi difüzyon hız sabiti (m ² g ⁻¹ dk ^{-1/2})
n	Sorpsiyon sabitini gösteren birimsiz Freundlich izoterm sabiti
q_e	Dengede birim sorbentte adsorplanan madde (mgg ⁻¹)

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
q_m	Sorbanın teorik doygunluk kapasitesi (mg g^{-1})
q_{maks}	Maksimum tek kapalı sorpsiyon kapasitesi (mg g^{-1})
q_t	Herhangi bir zamandaki sorpsiyon kapasitesi (mg g^{-1})
R	Gaz sabiti ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
R^2	Doğru denkleminin regresyon katsayısı
R_L	Ayırma faktörü
ε	Polanyi potansiyeli
ΔG°	Standart Gibbs serbest enerjisi (kJ mol^{-1})
ΔH°	Standart entalpi değişimi (kJ mol^{-1})
ΔS°	Standart entropi değişimi ($\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
rpm	Revolution per minute (devir/dakika)
MEA	Malt Ekstrakt Agar
MEB	Malt Ekstrakt Broth
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope)
FT-IR	Fourier Dönüştümlü Kızıl Ötesi Spektrometresi (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)
UV-Vis.	Ultraviyole-Görünür Bölge Spektrofotometresi

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Tekstil, deri, plastik, gıda, kâğıt ve kâğıt hamuru, kozmetik, ilaç gibi birçok endüstriyel alanda yaygın olarak kullanılan boyarmaddelerin atıksuları, çevreyi ve insan sağlığını tehdit eden tehlikeli kimyasal bileşikler içerir. Bu atıksular, boyaların yanısıra bazı türdeki boyaların yapısal olarak bozunmasıyla oluşan asitler, ağır metaller, alkaliler ve tuzlar, çözünmemiş veya askıda kalmış katı partiküller gibi kirleticiler içerir ve alıcı su ortamına karışarak, su ekosisteminde ciddi tahribata neden olur (Aksu ve Balibek, 2010). Ayrıca, tekstil endüstrisinde kullanılan boya ve pigmentlerin kompleks aromatik yapıları, sentetik kökenli olması ve çeşitli kimyasallara, deterjanlara, ışığa ve ısıya dayanıklı olmaları nedeniyle bu ürünlerin biyolojik olarak parçalanması son derece zordur (Mona vd., 2011).

Boyarmaddelerin %15'i, hem boya üretimi hem de boya uygulamasını içeren prosesler esnasında kullanılan proses suyuna salınır. Bu nedenle atık suları oldukça renklidir. Renkli atık suların nehirler veya göller gibi su kaynaklarına deşarjı ışık geçirgenliğini azaltır ve fotosentetik aktiviteyi olumsuz etkiler. Zamanla ortamdaki çözünmüş oksijen miktarı azalır ve boyarmaddelerin bazı sucul organizmalarda birikerek toksik ve karsinogenik özelliklere sahip olan aromatik aminlerin ve benzidinlerin oluşma riskini de beraberinde getirmektedir (Almeida ve Corso, 2014). Bu nedenle, tekstil endüstrilerinden kaynaklanan ve yüksek derişimde boyarmadde içeren atıksuların arıtılmasında kullanılan prosesler ekolojik açıdan oldukça önemlidir (Namal, 2017).

Dünyada yıllık 700.000 tonun üzerinde üretim kapasitesi ile piyasada 10.000'den fazla boya sentezlendiği, bunun yaklaşık 2000 çeşidinin tekstil boyaları olduğu tahmin edilmektedir (Juchen vd., 2018).

Tekstil endüstrisinde oluşan atıksuların kompozisyon yönünden oldukça değişkenlik göstermesi, bu endüstriye ait atıksuların arıtılmasında farklı teknolojilerin kullanılmasını gerektirmektedir. Bu nedenle, tekstil atıksuları alıcı ortamlara deşarj edilmeden önce çözünmüş organik katı madde, askıda katı madde gibi kirletici parametrelerin yanısıra renk parametreleri de belirlendikten sonra atıksuyun karakteristiğine uygun arıtma proseslerinin uygulanması gerekmektedir.

Atık sulardan boyarmadde giderimi yöntemleri kimyasal, biyolojik, fiziksel ve fizikokimyasal prosesleri içerir. Tekstil endüstrisi atıksularının arıtımında oksidasyon,

ozonlama, kimyasal indirgeme, fotokimyasal ve elektrokimyasal yöntemler kolay uygulanması nedeniyle en yaygın olarak kullanılan kimyasal yöntemlerdir. Koagülasyon-flokülasyon, flotasyon (yüzdürme), adsorpsiyon, iyon değişimi ve membran filtrasyonu (nanofiltrasyon, ters ozmos, elektrodializ) gibi fiziksel yöntemler de son yıllarda oldukça ilgi görmektedir. Evsel ve diğer endüstriyel atıksularının arıtılmasında yaygın olarak kullanılan aktif çamur sistemleri renk giderimi proseslerinde de kullanılmaktadır. Ancak, bu çamurların arıtılması için de ek proseslere ihtiyaç duyulur. Bu yöntemlerin pek çoğu yüksek maliyetlidir ve büyük ölçekli işletmelerde uygulanması zordur (Gözükızıllı, 2013).

Son yıllarda adsorpsiyon yöntemiyle boyarmadde giderimi büyük önem kazanmaya başlamıştır. Boyarmadde gideriminde adsorpsiyon çevreye dost, basit, ekonomik ve etkili bir süreçtir. Şayet adsorpsiyon sistemi doğru tasarlandıysa etkili arıtma gerçekleşmiş olacaktır. (Crini, 2006). Adsorpsiyon yöntemi ile atık sulardan boyarmaddelerin gideriminde adsorbanın türü önemlidir. Aktif karbonlar, sentetik zeolitler, silikajeller, reçineler, aktif alüminalar gibi farklı türde ticari adsorbanlar kullanılmaktadır (Akgül ve Karabakan, 2011; Liu vd., 2011; Wang vd., 2010; Wang ve Chu, 2011; Ho vd., 2003; Huang vd., 2011; Liu vd., 2009). Özellikle ticari aktif karbonlar atıksu arıtımında, hem anyonik hem katyonik kirleticilerin adsorpsiyonunu sağlayan adsorbanlar arasında oldukça etkilidir. Ancak maliyetinin yüksek olması ve seçimli adsorpsiyon özelliğine sahip olmaması, kullanımını önemli ölçüde kısıtlar. Kullanımı sonrasında rejenerasyon ve aktiveleştirme işlemleri gerektirir. Bu durum, pek çok araştırmacıyı, aktif karbonun yerini tutan daha ekonomik, kolay erişilebilir ve yenilenebilir doğal malzemelerin kullanıldığı alternatif adsorbanlara yöneltmiştir.

Araştırmacılar, düşük maliyetli ve yöresel olarak kolay erişilebilen adsorbentleri aktif karbon yerine alternatif olarak sulu çözeltilerden tekstil boyalarının gideriminde kullanmışlardır. Yapılan bu araştırmalarda, doğal ve modifiye zeolitler (Yuşan ve Erentürk, 2011), kaolin (Mounia vd., 2018), bentonit (Özcan vd., 2007), montmorillonit (Günay vd., 2013) gibi killer; pomza (Aksu vd., 2011), perlit (Öztürk, 2017; Vijayakumar vd., 2009), diatomit (Erdem vd., 2005) gibi silisli ve alüminalı doğal malzemeler; uçucu kül (Acemioğlu, 2004), silisli atık kumlar, çamurlar ve cüruflar gibi endüstriyel atıklar (Binici vd., 2012; Kavak, 2004), kömür ve kok (Kayacan, 2007), şeker kamışı küspesi (Zhang vd., 2013; Scheufele, 2014), mısır koçanı (Wu vd., 2001),

ayçiçeği küspesi (Gözükızı, 2013), yumurta kabuğu (Okur, 2013), zeytin posası (prina) (Dağdelen, 2012; Koçer 2013), fındık kabuğu (Ferrero, 2007), hindistan cevizi kabuğu (Bernard vd., 2013) gibi tarımsal atıklar; canlı/ölü fungus (Sadhasivam vd., 2005), maya (Bahafid vd., 2017) bakteri (Vijayaraghavan ve Yun, 2008), alg (Aksu ve Tezer, 2005) ve tarımsal kaynaklı biyosorbentlerin (Kılıç vd., 2014) çeşitli organik kirleticileri yüksek kapasitede adsorplama özelliği olduğu belirlenmiştir.

Biyosorpsiyon, organik ve inorganik kirleticilerin sulu ortamlardan biyosorbent (biyokütle) tarafından alınarak uzaklaştırılmasıdır. Son yıllarda yapılan çalışmalar, bu yöntemin boyarmadde gibi organik kirleticilerin gideriminde de uygulanabilirliğini göstermiştir. Araştırmalar, mikroorganizmaların boyarmadde bileşiklerini adsorplama yeteneklerinden yararlanılarak boya gideriminde kullanılmasıyla geleneksel arıtım yöntemlerinin dezavantajlarını en aza indirmeye çalışmaktadır. Biyosorpsiyon; kurutulmuş ya da çeşitli şekillerde deaktive edilmiş algler, mayalar, küfler gibi mikroorganizmalar kullanarak atık suların iyileştirilmesinde hızlı, verimli ve düşük maliyetli biyoteknolojik bir arıtma yöntemi olarak da tanımlanabilir. Literatürde, tekstil atık sularından boyarmaddelerin uzaklaştırılmasında küflerin kullanımı ile ilgili pek çok çalışma mevcuttur (Khambhaty vd., 2012; Kumari ve Abraham, 2007; Bhattacharya vd., 2011).

Fungal kültürleri elde etmenin yollarından biri, çeşitli endüstriyel fermantasyon süreçleri sonucunda oluşan atık fungal biyokütlelerin belirli işlemler sonucunda ekonomik biyosorbentlere dönüştürülmesidir (Volesky, 1990). Biyosorpsiyon çalışmalarında mikroorganizmaların canlı/ölü, aktif/pasif, serbest/immobilize, çeşitli fizikokimyasal yöntemlerle ön işlem görmüş, endüstri atığı, laboratuvar koşullarında üretilmiş gibi çeşitli formları kullanılmaktadır. (Erdem vd., 2016). Bu tür mikroorganizmalar büyümeleri için ve metabolizmalarının korunması için gerekli olan enerjiyi, atığın moleküllerini bir karbon kaynağı gibi kullanarak sağlar. (Almeida ve Corso, 2014). Literatür çalışmaları fungal biyokütlelerin hücre duvarlarında bulunan karboksil, lipit, fosfat ve amino gibi grupların boyarmaddelerle etkileşim halinde olduğunu göstermektedir (Fu ve Viraraghavan, 2002b).

Filamentöz fungusların boyaların biyobozunmasında kullanımı geniş çapta çalışılmıştır. Bu mikroorganizmalar çevrede bol miktarda bulunur ve hayatta kalabilmek

için metabolizmalarını farklı karbon ve azot kaynaklarına hızla adapte edebilirler (Almeida ve Corso, 2014).

Biyosorbent olarak kullanılan serbest mikroorganizmalar, genel olarak düşük mekanik kararlılıkları, sulu ortamda muhtemel şişmeleri, yeniden kullanım yetersizlikleri, yüksek basınçta parçalanabilme gibi dezavantajları nedeniyle, biyosorpsiyon uygulamalarında problem teşkil etmektedirler. İmmobilize hücre sistemlerinin kullanımı ile bu tür sorunların kısmen de olsa önüne geçilebilir. Biyosorpsiyonun endüstriyel ölçekte kullanımını sağlayabilmek için uygun immobilizasyon tekniğini kullanmak önemlidir. İmmobilize biyokütleler, yeniden kullanılabilirlikleri, yüksek giderim kapasiteleri, sürekli akış sistemlerinde minimum tıkanma gibi avantajlar sunmaktadır (Aydın, 2018).

Çalışmanın çıkış noktası, literatürde fungus türleriyle boyarmadde giderimi çalışmalarında yüksek giderim oranlarının elde edilmiş olmasıdır. Aynı şekilde literatürde sepiyolit ve HDTMA yüzey aktif madde ile modifiye edilmiş sepiyolit boyarmadde giderim verimleri yüksek orandadır. Dahası literatürde immobilize funguslarla giderim veriminin daha da arttığı yönünde araştırmalar yer almaktadır (Rodríguez Couto, 2009).

Bu çalışmada, *A. fumigatus* ve *A. terreus* kültürlerinden biyokütleler hazırlanarak fungal biyosorbentler elde edilmiştir ve bu biyokütleler destek materyali olarak pasif immobilizasyonda değerlendirilecek olan sepiyolit ve HDTMA-sepiyolit (modifiye sepiyolit) üzerine immobilize edilmiştir. Hazırlanan bu serbest ve immobilize sorbentler ile çözelti ortamında anyonik özellikteki Kongo Kırmızısı boyarmaddesinin sorpsiyon yoluyla gideriminin araştırılması ve sorpsiyon etkinliğini en yüksek seviyede tutacak optimum koşulların belirlenmesi hedeflenmiştir. Doğal ve HDTMA-sepiyolit de aynı şekilde boyarmadde giderimi deneylerinde kullanılarak, serbest ve immobilize sorbentlerin KK giderimi deney sonuçları kendi aralarında kıyaslanmıştır. Sekiz ayrı sorbent için, kendi doğal pH'sında çalışılan KK boyarmaddesinin sorpsiyon sürecini etkileyen parametreler incelenmiştir. Bunlar; sorbent miktarı, karıştırma süresi, boyarmadde konsantrasyonu ve sıcaklık parametreleridir. Bu koşullardan elde edilen deneysel veriler kinetik ve izoterm modeller ile değerlendirilmiştir. Ayrıca elde edilen numunelerin SEM ve FT-IR analizleri yapılarak sorpsiyon mekanizması aydınlatılmaya çalışılmıştır.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Literatürde farklı fungal biyosorbentleri kullanarak tekstil atık sularının arıtım çalışmalarını yapan pek çok araştırmacı bulunmaktadır. Bu araştırmacılardan bazıları ve deneysel çalışmalarında kullandıkları boyarmadde-fungal biyosorbent çeşitleri aşağıda verilmiştir.

Khambhaty vd., (2012) çalışmalarında *Aspergillus wentii* ile Brilliant Mavisi giderimini biyosorbent miktarı, temas süresi, başlangıç konsantrasyonu ve pH değeri gibi parametrelere bağlı olarak incelemişlerdir. Deneysel verilere çeşitli izoterm modelleri uygulanmış ve sistemi en iyi tanımlayanın Langmuir izoterm modeli olduğu belirlenmiştir. Sistem için denge süresinin 180 dk. olduğu belirlenmiştir. Maksimum biyosorpsiyon kapasitesine pH 2 değerinde ulaşılmıştır.

Fu ve Viraraghavan (2002a) çalışmalarında *Aspergillus niger* ile Kongo Kırmızısı giderimini pH, başlangıç boyarmadde derişimi ve biyosorbent miktarı, temas süresi gibi parametrelere bağlı olarak kesikli sistemde incelemişlerdir. Biyosorbente NaHCO_3 ile ön işlem yapılmıştır ve biyosorpsiyon kapasitesi $17,72 \text{ mgg}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Hiçbir ön işlem yapılmayan *Aspergillus niger* için biyosorpsiyon kapasitesi ise $12,10 \text{ mg}^{-1}$ 'dir. İzoterm model çalışmalarında Langmuir, Freundlich, BET ve Radke-Prusnitz adsorpsiyon modeller incelenerek sistemi en iyi tanımlayan modelin Radke-Prusnitz modeli olduğu belirlenmiştir.

Kumari ve Abraham (2007) *Aspergillus niger*, *Aspergillus japonica*, *Rhizopus nigricans*, *Rhizopus arrhizus* ve *Saccharomyces cerevisiae* ile reaktif anyonik türdeki tekstil boyalarının (Reaktif Siyah 8, Reaktif Kahverengi 9, Reaktif Yeşil 19, Reaktif Mavi 38 ve Reaktif Mavi 3) giderimini çalışmışlardır. Optimum biyosorpsiyon koşullarının belirlenmesi amacıyla başlangıç boyarmadde derişimi, pH, biyosorbent dozu, sıcaklık gibi parametrelere bağlı olarak deneyler yapılmıştır. *R. nigricans* ve *S. cerevisiae* biyokütleleri, 50 mg L^{-1} 'lik başlangıç boya derişiminde, hacimde ağırlıkça %1 (w/v) biyokütle dozunda ve $29 \pm 1^\circ\text{C}$ sıcaklıkta en yüksek biyosorpsiyon kapasitesine sahipken, *R. nigricans* 20°C sıcaklıkta, pH 6'da ve 15. dk'da %90-96 boya adsorbe etmiştir. Deneysel verilerin ile Langmuir ve Freundlich izotermleleriyle uyumlu olduğu görülmüştür. Seçilen beş farklı türdeki reaktif boya için ölü *R. nigricans* biyokütlesinin seçilen boyalar için maksimum giderim kapasitesi (q_m) 112 ile 204 mg g^{-1} değerleri arasında bulunmuştur.

Akar vd. (2013b) tarafından *Thamnidium elegans* biyosorbenti ile Metil Viyole boyarmaddesinin sulu ortamlardan uzaklaştırılmasına yönelik biyosorpsiyon koşulları araştırılmıştır. Kesikli sistemde gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda temas süresi, biyosorbent miktarı, pH, başlangıç boya derişimi ve sıcaklık gibi parametrelerin boyarmadde giderimi üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Sürekli sistemde ise biyosorbent miktarı ve akış hızı gibi parametrelerin biyosorpsiyon kapasitesine etkisi incelenmiştir. Kesikli sistem çalışmalarında pH 8 ve biyosorbent miktarı 0,8 g L⁻¹ olarak bulunmuştur. Sürekli sistemde ise biyosorbent miktarı 0,8 g L⁻¹ ve akış hızı 1 mL dk⁻¹ olarak belirlenmiştir. Biyosorpsiyon kapasitesine sıcaklığın bir etkisinin olmadığı görülmüştür. MV biyosorpsiyonunun daha çok Langmuir izotermi ile tanımlandığı belirlenmiş ve maksimum biyosorpsiyon kapasitesi kesikli sistemde 579,11 mg g⁻¹, sürekli sistemde ise 433,35 mg g⁻¹ olarak bulunmuştur.

Akar vd.'nin (2010) çalışmasında, *Pyracantha coccinea*'dan üretilen biyokütle, yüzey aktif madde (HDEDMABr) ile modifiye edilmiş ve modifiye biyokütle üzerine Reaktif Kırmızısı 45 boyarmaddesinin kesikli sistemdeki biyosorpsiyon koşulları araştırılmıştır. Biyosorpsiyona; pH, biyosorbent dozu, temas süresi, sıcaklık, başlangıç boyarmadde derişimi gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir. En uygun biyosorpsiyon koşulları; pH 2, biyosorbent miktarı 0,8 g L⁻¹ ve temas süresi 15 dk olarak belirlenmiştir. Biyosorpsiyon süreci yalancı ikinci derece kinetik ve Langmuir izoterm modellerine uygunluk göstermiş ve modifiye biyosorbentin giderim kapasitesi 150,16 mg g⁻¹ olarak bulunmuştur. Sonuç olarak modifiye biyosorbentin, sulu çözeltilerden reaktif boyarmadde gideriminde etkili bir şekilde kullanılabileceği kanısına varılmıştır.

Bhattacharya vd. (2011) tarafından gerçekleştirilen çalışmada; Kongo Kırmızısı boyarmaddesinin mikoremediasyonunu etkileyen parametreler araştırılmıştır. Altı fungal türün (*Aspergillus niger*, *Aspergillus flavus*, *Aspergillus oryzae*, *Penicillium chrysogenum*, *Cladosporium rubrum* ve *Pleurotus ostreatus*) aerobik biyodegradasyon yetenekleri incelenmiştir. *A. flavus*, diğer test organizmalarıyla kıyaslandığında Kongo Kırmızısı için yüksek oranda renk giderimi göstermiştir. Elde edilen sonuçlar, *A. flavus* hücrelerinin %98,86 oranıyla renk giderimini, 96 saat içinde eş zamanlı olarak biyosorpsiyon ve ilaveten biyodegradasyonla sağladığını göstermiştir. Bu hücrelerin, büyümenin başlangıç fazında kırmızı olduğu, 72 saat sonra yeniden normal renklerine döndükleri gözlenmiştir. Kongo Kırmızısı gideriminde büyümenin başlangıç fazında

biyosorpsiyon nedeniyle boyarmadde hücre içine alınırken, büyümenin son fazında hücreler biyodegradasyona başlamaktadır. Benzer sonuçlar, *Saccharomyces cerevisie* hücrelerinde de gözlenmiştir (Ali vd., 2009).

Karaca ve Kıvanç (2012) tarafından gerçekleştirilen çalışmaya göre; Eskişehir Porsuk Çayı'ndan izole edilen *Aspergillus niveus* ölü ve canlı hücrelerinin Ambifiks Blue H5R (Blue13) boyarmaddesi için renk giderimine bakılmıştır. pH 3, 35°C ve 120-150 rpm de % 95'e varan sonuçlar elde edilmiştir. Canlı ve ölü hücrelerin renk giderimi değerleri birbirine oldukça yakın bulunmuştur; bu sonuç renk gideriminin büyük oranda biyosorpsiyon ile gerçekleştiğini düşündürmüştür.

Chakraborty vd. (2013) tarafından yapılan çalışmada; *Alternaria alternate* CMERI F6 fungal biyokütlesi; 48 saat içinde 600 mg L⁻¹ derişimindeki Kongo kırmızısı çözeltisinin %99,99 oranında giderimini sağlarken; 800 mg L⁻¹ derişimdeki Kongo kırmızısının ise %78 oranında giderimini sağlamıştır. Maksimum renk giderim oranı sırasıyla saatte 18,01 mg L⁻¹ ve 20,21 mg L⁻¹ olarak kaydedilmiştir. Bu sonuçlarla birlikte, pH, sıcaklık ve havalandırma aralığının geniş aralıkta olmasıyla bu fungal süşun azoboyaların giderimi için mükemmel bir aday olduğu kanıtlanmıştır. HPLC ve FTIR sonuçlarıyla boyanın fungus tarafından uzaklaştırılması, biyokütle adsorpsiyonuna ve biyodegradasyonuna bağlanmaktadır. Termal ve kimyasal stabilite analizleriyle, fungusun yüksek sıcaklık, asit-alkali muamelesi gibi çeşitli sert işlemlere rağmen adsorbe edilmiş boyayı tuttuğu açıklanmıştır.

Boyarmadde degradasyon çalışmalarında lignolitik ve lignolitik olmayan funguslarla çalışmalar mevcuttur, lignolitik olmayan Basidiomycetes grubuna ait farklı *Aspergillus* türleriyle ilgili *Aspergillus sojae* (Ryu ve Weon, 1992); *Aspergillus niger* (Fu ve Viraraghavan, 2011); *Aspergillus foetidus* (Sumathi ve Manju, 2000) ile çalışmalar mevcuttur (Karaca ve Kıvanç, 2012).

Ayrıca literatürde KK boyarmaddesinin sulu çözeltilerden gideriminde kullanılan düşük maliyetli adsorbentlere örnek olarak fungus (Fu ve Viraraghavan, 2002a) haricinde; yaprak (Bhattacharyya ve Sharma, 2004), uçucu kül (Mall vd., 2005; Acemioğlu, 2004), aktif karbon (Namasivayam ve Kavitha, 2002; Mall vd., 2005; Nagarethinam ve Mariappan, 2002), kırmızı çamur (Namasivayam ve Arasi, 1997; Tor ve Çengelöğlu, 2006), atık Fe(III)/Cr(III) hidroksit (Namasivayam vd., 1994), aktif kil (Yermiyahu vd., 2003) gibi çeşitli nitelikte malzemeler kaydedilmiştir.

Lorenc-Grabowska ve Gryglewicz (2007) tarafından yapılan çalışmada, endüstride etkin şekilde kullanılmakta olan bitümlü kömürden elde edilen aktif karbonla Kongo Kırmızısı gideriminde, tanecik büyüklüğü (d) 200-500 μm arasında değişen, Bet yüzey alanı $S_{\text{BET}}=370 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, mezopor/toplam gözenek hacimsel oranı $V_M/V_T= \%80,9$, sıfır yük noktası $\text{pH}_{\text{PZC}}=12,2$ aktif karbon karakteristikleri olarak belirlenmiştir. Sonuçlar çalışmayla en uyumlu olarak Langmuir izoterm modeli ve ikinci dereceden kinetik modele göre değerlendirilmiştir. Buna göre sorpsiyon kapasitesi ise $q_e=189 \text{ mg g}^{-1}$ olarak kaydedilmiştir.

Namasivayam ve Kavitha (2002) araştırmalarında, Kongo kırmızısının hindistan cevizi karbonu tarafından adsorpsiyonuna yer vererek; karıştırma süresi, boyarmadde konsantrasyonu, adsorbent dozu, pH ve sıcaklık parametrelerini incelemişlerdir. Denge adsorpsiyonu verilerinin Langmuir ve Freundlich izotermiyle ve ikinci dereceden kinetik model ile uyumlu olduğu görülmüştür. Adsorpsiyon kapasitesi, g adsorbent başına 6,7 mg olarak kaydedilmiştir. Kongo Kırmızısının adsorpsiyonu için asidik pH'nın uygun olduğu görülmüştür. Desorpsiyon çalışmaları, adsorpsiyon modu olarak kimyasal adsorpsiyonun hâkim olduğunu göstermiştir.

3. TEMEL BİLGİLER

3.1. Boyarmaddeler

Cisimlerin renklendirilmesi veya dış etkenlerden korunması amacıyla kullanılan maddelere “boya”, yapılan işleme ise “boyama” adı verilir. İpek, pamuk, naylon gibi cisimlerin dokularının renklendirilmesinde kullanılan maddelere ise ‘boyarmadde’ denir. Ancak her renk veren veya renkli olan madde boyarmadde değildir. Boya ve boyarmadde kelimeleri zaman zaman birbirlerinin yerine kullanılmalarına karşın eş anlamlı değildirler. Boyalar, genellikle inorganik yapıda olup, bir bağlayıcı ile karışmış fakat çözünmemiş karışımlardır ve uygulandıklarında yüzeyde kimyasal olarak hiçbir değişiklik yapmamaktadırlar, kazımakla yüzeyden uzaklaştırılabilirler.

Boyarmaddelerle yapılan renklendirme ise, boyalarla yapılan renklendirme işlemine benzememektedir. Boyarmaddelerle renklendirme işlemi, genellikle çözeltiler ve süspansiyonlar halinde, çeşitli boyama yöntemleriyle uygulanmaktadır. Bütün boyarmaddeler organik bileşiklerdir. Boyanmak istenen malzeme, boyarmadde ile kimyasal veya fizikokimyasal bir etkileşime girerek malzeme yüzeyinin yapısını değiştirmektedir. Boyanan yüzey; kazıma, silme, yıkama gibi fiziksel işlemlerle başlangıçtaki renksiz durumunu alamaz. Boyarmaddeler doğal kökenli olabilir. Doğal boyarmaddeler, bitkilerin çeşitli kısımlarından, hayvanların deri ve salgı bezlerinden ve çeşitli mikroorganizmalardan elde edilmektedir (Külcü, 2012).

1856’da İngiliz kimyacı W. H. Perkin, sıtma tedavisi üzerine araştırması esnasında kuinini sentezlemeye çalışırken, bazik boyarmadde mauveine’yi (anilin) keşfederek yeni bir endüstrinin başlangıcına önayak olmuştur. Bu tarihten sonra onlarca boyarmadde sentezlenmiştir. 20. yüzyılın başında sentetik boyarmaddeler tamamen doğal boyarmaddelerin yerini almıştır. Bugün ise, yaklaşık 10.000 farklı boyarmadde piyasada mevcut olmakla birlikte, yılda 7×10^5 tonun üzerinde sentetik boyarmadde üretilmektedir (Kaykıoğlu ve Debik, 2006). 1925 yılından itibaren kullanımda olan ve sürekli güncellenen Renk İndeksi (Colour Index), renklendiricileri genel isimlerine ve kimyasal yapılarına göre sınıflandıran uluslararası boya ve pigment sınıflandırma sistemidir (Druding, 1982; Robinson, vd. 2001; Abel, 2012).

Bir maddenin boyarmadde olarak kullanılabilmesi için; benzen halkasına “kromofor” ve “okzokrom” gruplarının bağlanması gerekmektedir. Kromoforlar, boyarmaddeye rengini vermekle birlikte tek başlarına boyama özelliği gösteremezler.

Okzokrom grupları ise asidik ve bazik özellik gösterdiklerinden muamele edildiği bileşik ile tuz oluştururlar ve böylece bağlandıkları sistemin enerjisini değiştirerek kromoforların sisteme daha kuvvetli bağlanmasını sağlarlar.

Boyarmaddeler, ışık absorpsiyonu çok yüksek olan maddelerdir. Boyarmadde olarak tanımlanan moleküllerin molar absorpsiyon katsayıları (ϵ) çok yüksektir. Görünür ışıklara karşı $20000 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ değerinden yüksek bir ϵ değerine sahiptirler. Bundan dolayı, tekstilde kumaşları boyamak için veya baskı boya yapabilmek için çok az miktarda boyarmadde birim kumaş için yeterlidir (Hptt-1, <https://acikders.ankara.edu.tr/mod/resource/view.php?id=29947>).

Günümüzde kullanılan boyarmaddelerin çoğu, petrolden veya kömür katranından elde edilen benzen grubu hidrokarbonlardan hazırlanır.

3.1.1. Tekstil boyarmaddeleri

Tekstil endüstrisi; hammadde üretimi (suni elyaf), yarı işlenmiş ürün üretimi (iplik, dokuma ve örme kumaşlar ile terbiye işlemleri), nihai ürün üretimi (halı, ev tekstili, giyim) gibi tüm üretim döngüsünü kapsayan geniş alt sektörlerden oluşmaktadır. Tekstil ve hazır giyim sektörleri, gelişmekte olan ülkelerin ekonomik kalkınma sürecinde büyük rol oynayan bir sanayi dalıdır ve sanayileşme sürecinin başladığı ilk sektörlerden birisidir. Ülkemiz ekonomisinin ihracat gelirlerinin %22,6'sını sağlayan ve 2 milyon kişinin çalıştığı sektörlerden birisi olan tekstil endüstrisi, Türkiye'nin en büyük istihdam grubunu temsil etmektedir. Tekstil sektörünün ülkemiz sanayisindeki payı (endüstriyel üretimin %16,3'ü ve sanayi istihdamının 1/3'ü) dikkate alındığında, yapılacak çalışmaların doğrudan ülkenin sürdürülebilir kalkınmasına katkıda bulunacağı çok nettir (Butekom, 2013; Güleriyüz, 2011).

Son yıllarda gelişen teknolojilerle birlikte pek çok sektörde olduğu gibi tekstil endüstrisindeki gelişmelerin de çevresel problemlerin artışında büyük payı bulunmaktadır. Tekstil endüstrisi atıksuyu, birçok kirletici madde içeren kompleks bir karışımdır ve kirletici maddelerin bir kısmını renklendirici maddeler oluşturmaktadır. Bundan dolayı renk giderimi prosesleri büyük önem kazanmaktadır ve gelişmeye açık bir konudur.

3.1.2. Tekstil boyarmaddelerinin sınıflandırılması

Tekstil endüstrisinde belirli uzunluk, incelik ve mukavemeti olan yumuşak, sarılmaya, eğilmeye ve bükülmeye uygun maddeye “lif” adı verilir. Tekstilde kullanılan hammaddeye “elyaf” adı verilmektedir. Elyaf, lif kelimesinin çoğulu olup, gerilebilme ve kopma mukavemeti ile bükülebilme, birbiri üzerine yapışabilme yeteneği olan ve boyu enine göre çok uzun olan renkli veya renksiz lif topluluğuna verilen isimdir (Megep, 2014). Boyarmadde tepkimesinin gerçekleşebilmesi için boyarmadde ve lifin belirli ölçülerde birbirine ilgisinin (afinite), benzer polarlıkta yapının (hidrofil veya hidrofob), gerekli molekül büyüklüğünün ve reaksiyonu gerçekleştirecek fonksiyonel grupların sağlanmış olması gerekir (Öztürk, 2004).

Liflerin boyarmaddeleri tutma yollarına örnek verilecek olursa, direkt boyarmaddeleri adsorpsiyonla, dispers boyarmaddeleri mekanik olarak, reaktif boyarmaddeleri ise kimyasal bağlarla tutmaktadır. Bu ifadelerden boyarmaddelerin sınıflara ayrıldığı görülmektedir.

Boyarmaddelerin sınıflandırılması, çeşitli şekillerde yapılabilmektedir. Boyarmaddenin kimyasal yapısı, boyama özellikleri, çözünürlüğü, kullanım yerleri gibi özellikleri kullanılarak birçok sınıflandırma yapılmıştır.

➤ Boyarmaddelerin çözünürlüklerine göre sınıflandırılması (Mishra ve Tripathy, 1993):

I. Suda çözünen boyarmaddeler:

- Anyonik boyarmaddeler (direkt, asidik ve reaktif boyarmaddeler)
- Katyonik boyarmaddeler (bazik boyarmaddeler)
- İyonik olmayan boyarmaddeler (dispers boyarmaddeler)

II. Suda çözünmeyen boyarmaddeler

➤ Boyarmaddelerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması;

- Azo boyarmaddeler
- Nitro ve nitroazo boyarmaddeler
- Polimetin boyarmaddeler
- Arilmetin boyarmaddeler
- Aza annulen boyarmaddeler
- Karbonil boyarmaddeler
- Kükürt boyarmaddeler

➤ Boyarmaddelerin boyama özelliklerine göre sınıflandırılması;

- Küp boyarmaddeleri
- Direkt boyarmaddeler
- Reaktif boyarmaddeler
- Dispers boyarmaddeler
- Asidik boyarmaddeler
- Bazik boyarmaddeler

3.1.3. Azo boyarmaddeler

Tekstil endüstrisinde en yaygın olarak kullanılan azo boyarmaddeler; organik boyarmaddelerin bir sınıfını oluşturmakta olup, kükürt ve küp dışında tüm boyama yöntemlerinde kullanılmaktadır. Karakterizasyon işlemleri ise yapılarındaki kromofor grubu olan azo ($N=N$) grup ile yapılmaktadır. Azo boyarmaddeler; yapılarında amino ya da karboksi grup taşıdıklarından, bazik ya da asidik özellik göstermektedir. Yapısında sülfö grup olan azo boyarmaddeleri, Na tuzları (çözünen azo boyalar) Ba ve Ca- tuzları olarak (çözünmeyen azo boyalar) olarak kullanılmaktadır.

Yapısında sülfö- ve karboksil- grup olmayan azo boyarmaddeler suda çözünmezler. Bu tip boyarmaddeler pigment boyarmaddeler grubunda yer almaktadır. Ayrıca yağlarda çözünen azo boyarmaddeler de bulunmaktadır. Bunlar yağlarda, alkollerde, benzende ve diğer organik çözücülerde ve suda çözünmektedirler. Bu boyaların yapısında sülfö-, nitro grupları ve halojenler bulunmaktadır.

Sentetik olarak üretilen azo grubu boyarmaddeler suda kolaylıkla çözünmeleri ve düşük derecedeki parçalanma özellikleriyle çevre kirliliği açısından en problemli bileşikler olarak tanımlanmaktadır. Azo boyarmaddeler, yapısında bulunan azo grubu sayısına bağlı olarak; mono-azo, di-azo, tri-azo ve poli-azo boyarmaddeler olarak isimlendirilirler (Young ve Yu, 1997).

3.1.3.1. Kongo kırmızısı

Kongo kırmızısı, benzydindiazo-bis-1-naftilamin-4-sülfonik asit denilen asidin sodyum tuzudur. Suda çözünen özellikte olup, ikincil diazo ($R-N=N-R$ bağı) boyasıdır ve direkt boyarmaddeler sınıfındandır. Sitoplazmayı ve alyuvarları boyamakla birlikte, histopatolojide rutin renal amiloidosis tanısında kullanılmaktadır ve toksik nitelikte bir boyarmaddedir. Direkt boyarmaddeler sınıfından olup, doğrudan lifi boyayabilen ilk

sentetik boyarmaddedir. Güçlü ve sert yapısı nedeniyle selüloz lifleriyle benzerliği vardır. Kanserojen ve mutajen özelliklere sahip olmasına rağmen tekstil, baskı, kağıt ve plastik endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. pH 3,0-5,2 arasında renk değişimine uğraması nedeniyle asit-baz indikatörü olarak kullanılır. Boyarmaddenin molekülleri arasındaki hidrofobik etkileşimler, bir çeşit kovalent bağ olan π kümeleşmesine neden olduğundan çözeltilerde kümeleşmeye yatkındır. Bu kümeleşme, derişik, yüksek tuzlu ve/veya düşük pH'lı Kongo Kırmızısı çözeltilerinde daha çok görülür (Alver vd., 2017; Hptt-2, <http://www.molarkimya.com>, Chakraborty 2014; Sarsık vd. 2009).

3.2. Tekstil Endüstrisi Atıksuları

Endüstriyel boyaların çok büyük miktarı tekstil endüstrisinden üretilerek çevre su rezervuarlarına aktarılmaktadır. Tekstil endüstrisinde kullanılan güçlü renklendirici maddeler en ciddi atık ürünleridir. Boyarmaddeler, belirli derişimin üzerinde olduğunda ışığın geçirgenliğini azaltırlar. Bu da su florasının fotosentetik aktivitesinin ciddi şekilde düşmesine sebep olur. Tekstil boyacılığı işinin atıksuları yüksek kontaminasyon halindedir; atıksuların içerdiği boyarmaddeler ve bunların dışındaki kirleticiler sebebiyle sudaki yaşam için son derece toksiktir (Namal, 2017).

Tekstil endüstrisinde başlıca çevresel etki, kimyasal yükleri yüksek miktarda olan suyun alıcı ortamlara deşarj edilmesiyle kendini göstermektedir. Diğer önemli unsurlar ise, enerji üretimi, hava kirliliği, katı atık ve koku oluşumudur. Bu endüstriyle ilgili çevresel sorunlar, doğal liflerin yetiştirilmesinde kullanılan ilaçlar ve sentetik liflerin üretimindeki emisyonlarla başlamaktadır. Bu süreçten itibaren, liflerin işlenerek nihai tekstil ürününe ulaşması için binlerce farklı kimyasal kullanılarak bir dizi işlem uygulanmaktadır (Butekom, 2013). Örneğin, boyarmaddeler dışında tekstil atıksuyunda bulunan; alkali fenol etoksilaz gibi kimyasallar, sucul canlıların metabolizmasını bozmaktadır. Etilendiamintetraasetikasit (EDTA) ve dietilentriaminpentaasetikasit (DTPA) gibi kimyasalların ise metallerle kararlı bileşikler oluşturduğu ve biyoçeşitliliği olumsuz yönde etkilediği bilinmektedir (Karaca ve Kıvanç, 2012).

Atıksuların içerisindeki toksik etkileri bilinmeyen veya henüz belirlenmemiş maddelerin varlığı toksisite testleriyle tespit edilmektedir. 1996 yılından itibaren Hollanda, Amerika, İngiltere gibi bazı ülkeler toksisite testlerini su kalitesi izleme programlarının bir parçası haline getirmişlerdir. Türkiye'de ise, zehirlilik seyreltme

faktörüne dayalı toksisite özelliği gösteren balık toksisite testi, Türk Su Kirliliği ve Kontrolü Yönetmeliğine dâhil olmuştur (Külcü, 2012).

Kimyasal maddelerin bakterilerde gen değişikliğine yol açıp açmadığına dayanarak mutajenik ve kanserojenik etkiyi ölçmeyi hedefleyen Ames testi, günümüzde yeni bir boyarmaddenin geliştirilmesi aşamasında rutin olarak kullanılmaktadır. Ames testi, çok yaygın ve güvenilir biçimde, kısa zamanlı test sistemi olarak kullanılmaktadır ve kimyasalların insan üzerinde oluşturabileceği etkileri tahmin etmek açısından çok önemlidir (Oğuz vd., 2013; İTKİB, 2005).

Yeterli işlem uygulanmayan bazı bileşikler çevrede uzun süre kalabilir. Örneğin; yarı ömrü hidrolize edilmiş reaktif mavi 19 boyası, pH 7’de ve 25°C’de yaklaşık 47 yıllık bir yarı ömre sahiptir. Rekalsitran organik kimyasalların kendilerinin ayrışma ürünleri, esas olarak benzidin, naftalen ve diğer aromatik bileşikler gibi kanserojen bileşikler içerdiklerinden yaşam formlarına toksik, kanserojen ve mutajenik etkidir (ZDHC, 2018).

3.2.1. Tekstil endüstrisi atıksularından boyarmadde gideriminde kullanılan yöntemler

Tekstil endüstrisi atıksularının içeriği, çok çeşitli boyarmadde ve kullanılan kimyasallardan dolayı farklı karakteristikler sergilemektedir. Tekstil atıksuyundaki kirleticiler; yüzen maddeler (lif, elyaf, yağ, gres, köpük) askıdaki maddeler (emülsifiye organik madde, mikroorganizmalar, kum, inorganik çökelti) ve çözünen maddeler (asitler ve bazlar, katyonlar ve ağır metaller, anyonlar, organik maddeler, boyarmadde bileşikleri) şeklinde karakterizedir (ZDHC, 2018).

Genel olarak ürün türü ve buna bağlı olarak kullanılan hammaddeler uygulanacak arıtma yöntemini belirlemede en önemli faktörlerdir. Bu nedenle tekstil atıksuyu arıtımı için detaylı bir karakterizasyon çalışması büyük önem arz etmektedir. (ZDHC, 2018).

Sentetik boyarmaddeler, ışığa, suya ve oksitleyicilere karşı dirençlidir. Bu yüzden geleneksel mücadele yöntemleri tek başlarına boyaların gideriminde yetersiz kalır. Atıksuyun niteliğine göre kullanılacak arıtma prosesleri farklılık göstermektedir. Atıksu içerisinde bulunan çözünmüş organik maddelerin mikroorganizma faaliyetleri sonucu giderilmesi için biyolojik arıtma tesisi, atıksu içerisinde çözünmüş veya askıda bulunan ve yerçekimi yardımıyla çökelmeyen maddelerin çöktürülerek sudan

uzaklaştırılması için kimyasal arıtma tesisi, suyun içerisinde bulunan ve kendiliğinden çökebilen katı maddelerin atık sudan uzaklaştırılması için fiziksel arıtma tesisi tercih edilmelidir. Atıksuların istenilen kalitede olabilmesi için bu prosesler ayrı ayrı kullanılabilir gibi, birbiri ardına gelecek şekilde de kurulabilir. Bu üç yönteme alternatif olarak ileri arıtım teknolojileri kullanılmaktadır.

Klasik arıtma sistemleri çıkışında arıtılmış atıksuda kalan askıda kalmış maddeler, çözünmüş maddeler, organik maddeler vb. kirleticilerin arıtımı ek arıtma işlemleri gerektirmektedir, bu işlemler ileri arıtma sistemleri olarak adlandırılmaktadır.

Özellikle son 30 yılda, tekstil ve diğer atıksulardan boyarmadde gideriminde birçok ileri arıtım teknolojisi geliştirilmiştir; çöktürme, iyon değiştirme, membran filtrasyonu, elektrokimyasal teknikler, ozonlama, koagülasyon/flotasyon, adsorpsiyon ve mikroorganizmalar yoluyla giderim bunlara örnektir (Wang vd., 2011).

3.3. Biyoremediasyon / Biyogiderim

Biyoremediasyon, biyolojik türlerin, özellikle mikroorganizmaların, çevresel kirleticileri daha az toksik forma dönüştürmek veya etkilenen niş alanının dışına çıkarmak için kullanılması olarak tanımlanmaktadır. Biyoremediasyon, mikroorganizmaların kirleticileri çevreden alma kapasitesine sahip olmaları ve bunları büyüme ve metabolik faaliyetleri için kullanmaları esasına dayalı olup; biyosorpsiyon ve biyodegradasyon şeklinde yapılabilir (Cançelik vd., 2017).

Endüstriyel atıksulardan mikroorganizmalar yoluyla boyarmadde giderimi, diğer yöntemlere göre avantajlıdır; çünkü bu yöntem az maliyetlidir, tehlikeli son ürünler bırakmaz ve karada yaşayan canlıların ve sucul ekosistemin sürdürülebilir yolla yönetimini esas alır. Kirleticilerin derişimine, çeşidine ve kirletilen alana bağlı olarak birçok biyolojik türün biyogiderim potansiyeli hakkında detaylı çalışmalar yapılmıştır (Bahafid vd., 2017; Gül, 2010; Kayman, 2009). Biyoremediasyon yönteminin gelişmesine katkıda bulunan başka çalışmalar da literatürde mevcuttur.

Biyogiderimde, yaşayan mikroorganizmaya bağlı olunması, enerji ve karbon kaynağı gerekliliğini yaratır. Seçilen mikroorganizma, o alanın hangi kirleticilerle kirlendiği etkenine bağlılık gösterir. Bu şartlar, biyogiderim amacı için rastgele mikroorganizma seçeneklerini kısıtlar. Ayrıca mikroorganizmaların izolasyonu ve tanımlanması onların spesifik probleme uygunluğu için önemlidir. Bazen birçok canlının karşılıklı etkileşimi biyogiderimde başarıyı sağlamaktadır. Doğal olarak oluşan

mikroorganizmalar, hayatta kalabilmek için çeşitli yöntemler uyguladıklarından, biyoremediasyondaki rollerini otomatik olarak bulurlar. Mikroorganizmalar o yere özgü olabileceği gibi, toksik maddelerin giderilmesi için diğer bölgelerden izole edilerek de uygulanabilir (Prescott vd., 2002).

Biyoremediasyon için doğal olarak yetişen çok sayıda mikroorganizma bulunmasına karşın, son zamanlarda modern bilim toksik maddelere yüksek tolerans limiti olan ve biyogiderim potansiyeli yüksek genetiği değiştirilmiş türlere odaklanmıştır. Hipertoleranslı mikroorganizmalar, özellikle toksik madde derişiminin doğal tolerans sınırını geçtiği durumlarda önem kazanmaktadır (Bahafid vd., 2017)

Mikroorganizmalarla laboratuvar deneyleri, sahadaki çalışmalar için veriler sağlar. Ancak pratik uygulamada laboratuvar-saha paralelliği halen yetersizdir ve verimliliklerini değerlendirebilmek için daha kapsamlı çalışmalara ihtiyaç vardır (Tyagi vd., 2011; Rodríguez Couto, 2009).

3.4. Funguslar

Yeryüzündeki yaşamın başlangıcına ilişkin tahminler, 3,6 ile 3,8 milyar yıllık geçmişe uzanmaktadır. Bilinen ilk fosil funguslar ise, 460-455 milyon yıl öncesine aittir. Mantarlar için bilim çevrelerinde kullanılan isim olan “fungus” (çoğ. fungi), belirli tanımı yapılamayan bir kavramdır. Birbirinden morfoloji, davranış ve yaşamsal özellikleri açısından farklı birçok organizma fungus olarak değerlendirilir (Yamaç, 2010).

Fungi alemi için birçok sınıflandırma bulunmakla birlikte; bakterilerin aksine daha çok morfolojiye dayalı sınıflandırma yapılmaktadır. Funguslar; Filamentli mikrofunguslar (küfler), filamentsiz mikrofunguslar (mayalar) ve makrofunguslar (şapkallı mantarlar) olarak basit bir sınıflandırmayla da kaydedilmiştir.

Tek hücreli mayalar hariç funguslar, **hif** olarak isimlendirilen ince iplikçiklerden oluşmuştur. Hifler, plazma zarı ve sitoplazmayı kuşatan tüpsü çeperlerden oluşmuştur. Hifler, **miselyum** olarak isimlendirilen birbirinin içine girmiş bir matriks oluşturur. Miselyum, bir fungusun beslenme şebekesidir. Miselyumun iplisi yapısı, fungusa geniş bir yüzey alanı sağlar. Bu özellik, absorpsiyonla beslenmeyi uygun hale getirir (Reece vd., 2011).

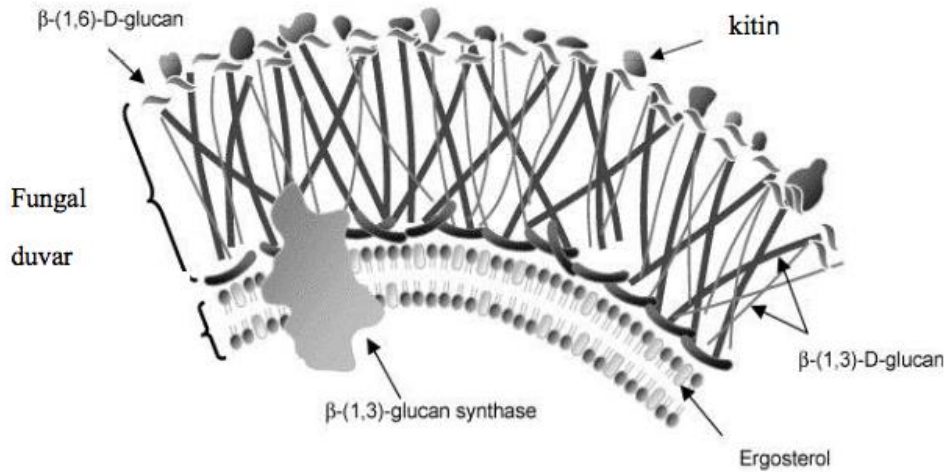


Şekil 3.1. Filamentli mikrofungus örneği, *Aspergillus sp. konidyumu ve spor üretimi*, SEM görüntüsü, (Hptt-3)

Şekil 3.1’de Filamentli mikrofungus örneği görülmektedir.

Fungus hücrelerinin etrafında uzun karbonhidrat polimerlerinden oluşan, kitin içeren bir hücre çeperi (duvarı) bulunmaktadır. Biyoteknolojide funguslar yoğun olarak kullanıldığından hücre çeperinin yapısı önem arz etmektedir. Ayrıca bu canlıların sınıflandırılmasında ve araştırma alanlarında hücre çeperinin doğal kimyası kullanılmaktadır.

Şekil 3.2.’de fungus hücre çeperinin yapısı görülmektedir.



Şekil 3.2. Fungus hücre çeperi (Kartsonis vd., 2003)

Fungus hücre çeperi, yapısında polisakkaritler ($\approx 80\%$) daha fazla olmak üzere protein ($5-15\%$) ve lipitler ($3-10\%$) bulundurmaktadır. Bununla birlikte melanin, inorganik elementler, fosfatlar, amino polisakkaritler de içermektedir. Hücre çeperine fibriler özelliğini veren kitin, N-asetilglukozamin ve glikoz polimerlerinin β -(1-4) şeklinde bir araya gelmesinden oluşan düz zincirlerdir.

3.4.1. Biyoremediasyonda / Biyogiderimde funguslar

Biyoremediasyon; doğal olarak gelişen, mikroorganizmaların çevresel kirlilikleri zararsız ya da daha az zararlı olacak şekilde dönüşüme uğratarak son ürün haline getirdikleri ya da sabitledikleri süreçtir. Bu canlıların enzimatik aktivitesi sayesinde, kirlilikler zararsız ürünlere dönüştürülmektedir. Oksidoredüktazlar, lakkazlar, peroksidazlar ve hidrolazlar gibi enzimler biyoremediasyon işleminde görev almaktadır (Kadri vd., 2017).

Mikroorganizmalar yoluyla biyoremediasyon in-situ ve ex-situ olarak ikiye ayrılmaktadır (Marykensa, 2011). İn-situ biyoremediasyonda bulunan bölgede suyun/toprağın arıtılması söz konusu olurken, ex-situ biyoremediasyonda kirlletici maddelerin, kirlenmiş suyun/toprağın kullanım alanının dışında arıtılması gerçekleştirilmektedir (Gomes ve Dias-Ferreira, 2013; Megharaj vd., 2014).

İn-situ yöntemin ex-situ yöntemle göre avantajı; daha ucuz olması ve kendi ortamında uygulanmasıdır. Patojenik olmayan mikroorganizmalar kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Aerobik bir arıtım olduğundan, mikroorganizmaların oksijen ihtiyacını karşılayacak sistem gerekmektedir (Gomes ve Dias-Ferreira, 2013).

Ex-situ yöntemde ise, verimi artırmak için besin, oksijen, pH, nem ve ısı kontrol altında tutulmalıdır. Biyolojik yığınlar, kompostlaştırma, landfarming ve reaktörlerde arıtım bu yöntemle örnektir. Bu yöntem diğerine göre daha verimli olmaktadır ve genellikle daha hızlı sonuç vermektedir (Chagas-Spinelli ve Kato, 2012).

Boyarmaddeleri etkili şekilde yıkıma uğratmak/uzaklaştırmak için bitkilerle, bakterilerle, alglerle, funguslarla çalışılmaktadır. Bu canlı grupları içerisinde özellikle filamentöz funguslarla uygun yöntemler kullanılarak ucuz ve etkili arıtım gerçekleştirilebilmektedir (Cebecioğlu, 2010). Çeşitli tekniklerle fungus türlerinden elde edilen fungal biyokütleler, boyarmaddelerin, farmasötiklerin, fenolik bileşiklerin, metal iyonlarının, endokrin sistemi bozan kontaminantlar gibi organik ve inorganik kirleticilerin atıksulardan uzaklaştırılması için geleneksel atıksu arıtma teknolojilerine iyi bir alternatif olarak gösterilmiştir.

Biyoremediasyonda funguslara ve salgıladıkları enzimlere, geniş spektrumlu çok sayıda ciddi derecede sorun teşkil eden çevresel kirlleticiyi indirgeyebilmeleri, endüstri, tarım ve sanayi atıklarını ayrıştırıp kullanılabilir ürünlere dönüştürme yeteneklerinden dolayı mikoremediasyon adı verilir (Gadd 2001; Goltapeh vd., 2013; Kulshreshtha vd.,

2014). Çizelge 3.1’de biyoremediasyon potansiyeli olan funguslara örnekler yer almaktadır.

Çizelge 3.1. Biyoremediasyon potansiyeli olan funguslar (Deshmukh vd., 2016)

BİLEŞİKLER	FUNGUSLAR	REFERANSLAR
POP’lar Poliklorlu bifeniller	<i>Doratomyces nanus</i> , <i>D. purpureofuscus</i> , <i>D. verrucisporus</i> , <i>Myceliophthora thermophila</i> , <i>Phoma eupyrena</i> , <i>Thermoascus crustaceus</i> , <i>Aspergillus niger</i>	Mouhamadou vd., 2013 Marco-Urrea vd., 2015 Wu vd., 2013 Turlo 2014 Ellegaard-Jensen vd., 2013
Poliklorlanmış dibenzofuranlar Fenilüre herbisit diuron	Beyaz çürükçül funguslar, <i>Phanerochaete sordida</i> <i>Mortierella</i>	
Tekstil boyaları	<i>Aspergillus niger</i> , <i>A. foetidus</i> , <i>T. viride</i> , <i>A. sojae</i> , <i>Geotrichum candidum</i> , <i>Penicillium</i> sp., <i>Pycnoporus cinnabarinus</i> <i>Trichoderma</i> sp. Beyaz çürükçül funguslar <i>Bjerkandera adusta</i> , <i>Ceriporia metamorphosa</i> , <i>Ganoderma</i> sp.	Jebapriya ve Gnanadoss 2013 Ma vd., 2014
Petrol ürünleri Ham Petrol	<i>A. niger</i> , <i>Rhizopus</i> sp., <i>Candida</i> sp., <i>Penicillium</i> sp., <i>Mucor</i> sp.	Damisa vd., 2013
Benzin	<i>Exophiala xenobiotica</i>	Isola vd., 2013
Değirmen atıkları	<i>Rhizopus oryzae</i> , <i>Pleurotus sajor caju</i>	Duarte vd., 2013
Deri atıkları	<i>Aspergillus flavus</i> , <i>Aspergillus</i> sp. <i>A.niger</i> , <i>A. jegita</i>	Bennet vd., 2013
PAH Difenil eter	Beyaz çürükçül funguslar, <i>Pleurotus ostreatus</i> , <i>Trametes versicolor</i>	Wu vd., 2013
Anthracene	<i>Armillaria</i> sp.	Hadibarata vd., 2013a
Naftalin	White rot fungi, <i>Pleurotus eryngii</i>	Hadibarata vd., 2013b
PPCP Kafeinler	<i>Chrysosporium keratinophilum</i> , <i>Gliocladium roseum</i> , <i>Fusarium solani</i> , <i>A. restrictus</i> , <i>Penicillium</i> , <i>Stemphylium</i>	Nayak vd., 2013
Sitalopram, Fluoksetin, Sulfametoksazol	<i>Bjerkandera</i> sp. R1 <i>Bjerkandera adusta</i> , <i>Phanerochaete chrysosporium</i>	Rodarte-Morales vd., 2011
Fungisitler Metalaxyl ve Folpet	<i>Gongronella</i> sp., <i>R. stolonifer</i>	Martins vd., 2013
Pestisitler Klorlanmış hidrokarbonlar; Heptaklor Chloropyrifos	<i>P. ostreatus</i> <i>Aspergillus terreus</i>	Purnomo vd., 2013 Silambarasan ve Abraham, 2013
Ağır metaller	<i>Aspergillus</i> , <i>Curvularia</i> , <i>Acrimonium</i> , <i>Pythium</i> <i>Aspergillus flavus</i>	Kurniati vd., 2014

Boyalı atıksulardan ya da sulu çözeltilerden fungal boya giderimine ilişkin çalışmalar son yıllarda giderek artmaktadır. Geniş varyetede fungal organizmalar, canlı veya ölü formda çok çeşitli boyaların renk giderimini yapabilmektedir. Beyaz çürükçül funguslar ve kahverengi çürükçül funguslar boyarmadde giderimi yeteneklerine ilişkin çalışılan canlılardır. Filamentöz funguslar da çevrede kolay bulunabilen ve çeşitli karbon ve azot kaynaklarını hızla adapte edebilen mikroorganizmalardır.

Canlı fungal hücrelerde ana renk giderim mekanizması biyoparçalanmadır. Çünkü spesifik olmayan aktivitelerini yapabilmek için mineralizasyon işleminin ilk basamağı olan; lignin değiştirici enzimler, lakkaz, manganez peroksidaz (MnP) ve ligninperoksidaz (LiP) üretebilirler. LiP, MnP ve lakkazın boyarmadde renk giderimine bağlı olan katkısı her fungus türü için değişkenlik gösterebilir. Canlı funguslar tarafından gerçekleştirilen biyosorpsiyon mekanizması da renk gideriminde önemli rol oynayabilir. Yine ölü hücreler için mekanizma; adsorpsiyon, birikim ve iyon değişimi gibi fizikokimyasal etkileşimleri içeren biyosorpsiyondur.

Biyodegradasyon (biyoparçalanma); fungusların lakkaz, manganez peroksidaz (MnP), manganez bağımsız peroksidaz (MIP), lignin peroksidaz (LiP), fenol oksidaz, tirozinaz gibi boya ayrıştırma işleminde görev alan hücre dışı ve hücre içi enzimleriyle sağladığı giderim mekanizmasıdır. Fungusların boya biyodegradasyonu; çevresel parametreler, boya molekülünün yapısı, boya giderimine yarayan enzimlerin katkıları gibi her fungusta farklı olabilen faktörlere bağlıdır. Boya giderim oranını etkileyen faktörlerin anlaşılması için daha fazla çalışmaya ihtiyaç vardır.

Çizelge 3.2’de literatürde canlı ve ölü biyosorbent olarak kullanılan funguslar ve renk giderim mekanizmaları verilmiştir.

Çizelge 3.2. *Funguslar ve fungusların boyarmadde gideriminde kullandıkları mekanizmalar (Kuhad vd., 2004).*

Funguslar	Tür	Renk giderim mekanizması
Beyaz çürükçül funguslar	<i>Bjerkandera adusta</i>	Mn-peroksidaz
	<i>Cyathus bulleri</i>	Lakkaz
	<i>Funalia trogii</i>	Adsorpsiyon, biyodegradasyon
	<i>Lentinula edodous</i>	Lakkaz
	<i>Phanerochaete chrysosporium</i>	Lignin peroksidaz
	<i>Phlebia radiata</i>	Peroksidaz
	<i>Pleurotus ostreatus</i>	Peroksidaz
	<i>Trametes versicolor</i>	Biyosorpsiyon, ligninaz
	<i>Trametes hispida</i>	Lakkaz
Diğer iplikçiler	<i>Aspergillus foetidus</i>	Biyosorpsiyon, biyodegradasyon
	<i>Aspergillus niger</i>	Adsorpsiyon, biyodegradasyon
	<i>Aspergillus sojae</i>	Biyosorpsiyon
	<i>Botrytis cineria</i>	Adsorpsiyon
	<i>Halosarpheia ratnagiriensis</i>	Ligninaz
	<i>Myrothecium verucaria</i>	Adsorpsiyon
	<i>Neurospora crassa</i>	Biyosorpsiyon, biyodegradasyon
	<i>Rhizopus arrhizus</i>	Biyodegradasyon
	<i>Trichoderma</i> sp.	Biyosorpsiyon, biyodegradasyon
Mayalar	<i>Candida rugosa</i>	Adsorpsiyon
	<i>Cryptococcus heveanensis</i>	Adsorpsiyon
	<i>Dekkera bruxellensis</i>	Adsorpsiyon
	<i>Klyveromyces maxianus</i>	Adsorpsiyon
	<i>Klyveromyces waltii</i>	Adsorpsiyon
	<i>Pichia carsonii</i>	Adsorpsiyon
	<i>Rhodotorula rubra</i>	Biyodegradasyon
	<i>Saccharomyces cerevisie</i>	Biyosorpsiyon

3.5. *Aspergillus* sp.

Aspergillus sp., yeryüzünde Antarktika dahil her yerde, toprakta ve özellikle çürüyen organik maddelerde yaygın olarak bulunan, tanımlanmış yaklaşık 300 türden oluşan bir genustur. İlk kez 1729 yılında İtalyan biyolog ve rahip Pietro Antonio Micheli tarafından tanımlanmıştır. Bu küflerin mikroskop altındaki konidioforlarının görünümü, kutsal su serpmeye yarayan aspergillumun şekline benzediğinden bu genusa *Aspergillus* adı verilmiştir (Denning, 1998).

Taksonomik düzenlemeye göre *Aspergillus* türlerinin, fungi (funguslar, kingdom) aleminde, Ascomycota filumunda, Euscomycetes sınıfında, Eurotiales takımında, Trichocomaceae ailesinde, Eurotium, Emericella, Neosartoria gibi eşeyli

üreme formlarıyla, Deuteromycota bölümünün Hyphomycetes sınıfının, Moniliaceae ailesinde eşeysiz üreme formları yer almaktadır (Aslan, 2012; Patterson, 2010).

Aspergillus sp., sahip oldukları zengin enzim sistemleriyle nerdeyse tüm organik maddeleri ayrıştırarak kullanabildikleri ve diğer mikroorganizmalara göre çok düşük nem düzeylerinde dahi gelişebildikleri için, depolanmış tahıl ve tohumlarda, unlarda, deri ve tekstil ürünlerine kadar gıdalarda ve eşyalarda, ayrıca dış ortamda, hastane ve evlerin iç ortamlarındaki havada asılı olarak bulunmaktadır (Kantarcıoğlu ve Yücel, 2002).

Çok çeşitli habitatlarda bulunabilen, saprofitik ve filamentöz bir fungus olan *Aspergillus* sp.'nin, bütün türlerinlerde septalı hifler ve üzerinde konidyum oluşturan fialidlerin bulunduğu tipik vezikül yapısı ortaktır. Koloninin dokusu kadifemsi, pamuksu veya yünsü olabilmektedir. Koloni rengi mikroskopik bileşenlerin (vejetatif hif, konidial baş) ve diğer yapıların rengine bağlı olarak oluşmaktadır ve türe göre değişmekle birlikte; yeşil, sarı, turuncu, kahverengi veya siyah tonlarında görülebilmektedir (Larone, 2011; Procop vd., 2017; Gülmez, 2018).

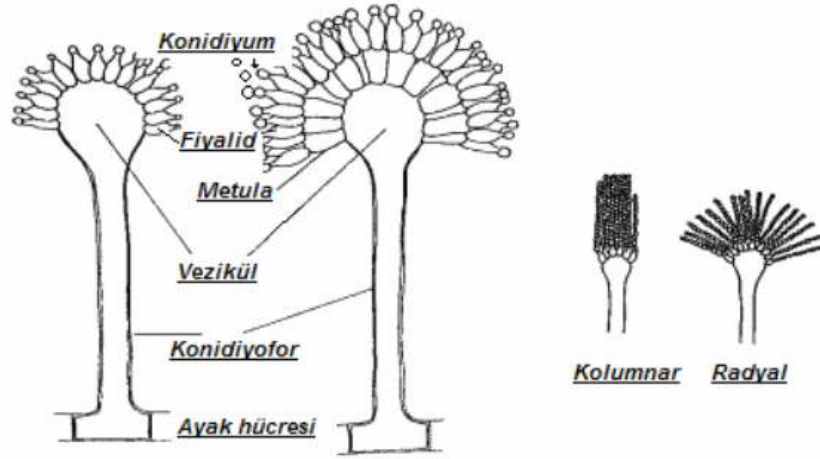
Çizelge 3.3'te *A. fumigatus* ve *A. terreus* funguslarına ait makroskopik ve mikroskopik özellikler yer almaktadır.

Çizelge 3.3. *A. fumigatus* ve *A. terreus* 'un makroskoik ve mikroskopik özellikleri (Aslan, 2012)

Türler	Makroskopik Görünüm		Mikroskopik Görünüm		
	Yüzey	Taban	Konidiofor	Fialid	Vezikül
<i>A. fumigatus</i>	Gri, mavi, yeşil	Bronzdan beyaza	Kısa, düz, renksiz, yeşil	Tek sıralı	Yuvarlak, Kolumnar baş
<i>A. terreus</i>	Tarçın rengi	Beyazdan kahverengiye	Kısa, düz, renksiz	İki sıralı	Yuvarlak, dağınık, radial baş

Aspergillus seksüel, aseksüel veya paraseksüel yolla üreyebilmektedir. Aseksüel üreme sırasında bol miktarda konidyum üretildiği için, genetik değişiklik geçirme fırsatı artmaktadır. Askospor oluşumu ile karakterize olan seksüel üreme, iki ayrı suşa ait genetik materyali birleştirme avantajına sahiptir. Paraseksüel üremede ise iki uyumlu suşa ait hifler kaynaşmaktadır. Bu durum, küflerin sporulasyon olmadan genetik madde aktarmasına olanak tanımaktadır ve olgun bir miselyumda, biyofilmden ve in vivo olarak ortaya çıkabilmesi nedeniyle önemlidir. Farklı üreme yolları, fungusun genetik

değişimler geçirmesini ve antifungal direnç mutasyonları geliştirmek de dahil olmak üzere çevreye uyum sağlayabilmesini sağlamaktadır (Gülmez, 2018; Verweij vd., 2016).



Şekil 3.3. *Aspergillus* türlerinde mikroskopik görünüm (Aslan, 2012)

Şekil 3.3'te *Aspergillus* türlerinin mikroskopik görünümünü gösteren çizimler yer almaktadır.

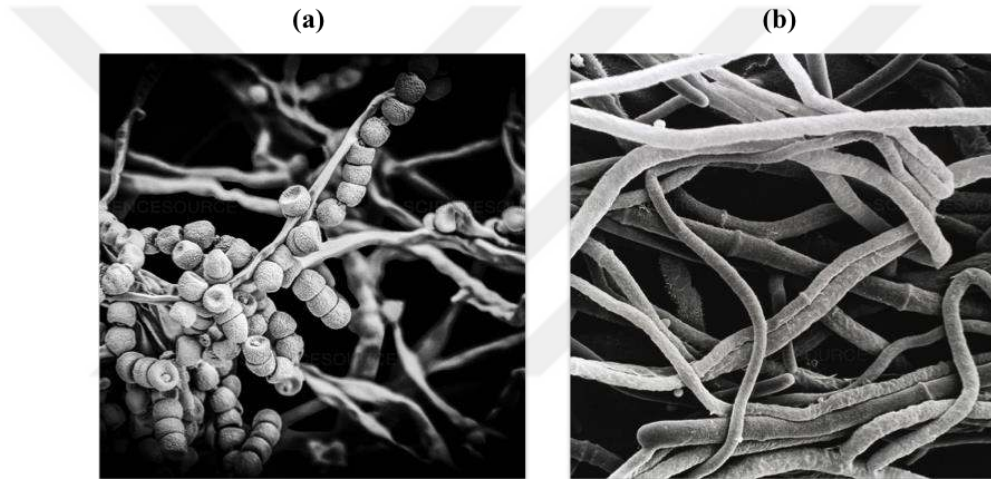
Aspergillus cinsi funguslar, çok verimli hücre dışı enzim üreticileridir. 260 endüstriyel enzimin 49'unu üretebilen mikroorganizmalardır. Bu mikroorganizmalardan en önemlileri; *A. niger*, *A. tubingensis*, *A. aculeatus*, *A. luchuensis*, *A. acidus*, *A. kawachii*, *A. awamori*, *A. terreus* olarak bahsedilmektedir (Vesth vd., 2018, Han vd., 2010).

Aspergillus cinsinin tam genom dizilemelerindeki artış, bu küflerin önemini gösteren başka bir örnektir. *A. niger*, *A. luchuensis*, *A. carbonarius*, *A. aculeatus*, *A. tubingensis*, ve *A. brasiliensis* türlerinin tam genom dizilimi belirlenmiştir. Proteom analizlerinin bu çalışmalara eklenmesiyle, ticari koşullarda kullanılan küflerde protein ifade yollarının daha iyi anlaşılması sağlanacak ve bu küflerin biyolojisi daha net ortaya konacaktır. Böylelikle, patojeniteleri ve antibiyotik dirençlilikleri hakkında bilgiler elde edilecektir. (Vesth vd., 2018; Han vd., 2010). Devam eden genom projelerine <http://www.broadinstitute.org/scientific-community/science/projects/fungal-genome-initiative/fungal-genome-initiative> sayfasından ulaşılabilir.

Bugün bu cinsin hâlihazırda yaklaşık 300 türü ve 70 telemorfu bulunmaktadır. Genusun büyük bölümü doğada, toprakta ve çürümüş bitkiler üzerinde yaygın bulunan

saprofit özellikteki canlılar iken, 40 tür insanda enfeksiyon etkeni olarak görülmüştür (Denning, 1998; Klich, 2006). Bu türlerden en sık görülen insan patojeni ise, *Aspergillus fumigatus* olarak kaydedilirken, *Aspergillus flavus*, *Aspergillus niger* ve *Aspergillus terreus* gibi diğer bazı türler de insanlarda ve hayvanlarda enfeksiyona neden olabilmektedir (Larone, 2011; Procop vd., 2017). *Aspergillus* sp.'nin tür düzeyinde tanımlanması, türlerin farklı direnç modelleri nedeniyle klinik olarak önemli olabilmektedir. Çoğu rutin laboratuvar, küflerin tanımlanması için makroskopik ve mikroskopik morfolojik özellikleri kullanmaktadır (Gülmez, 2018).

Şekil 3.4'te örnek olarak *Aspergillus* cinsine ait spor ve hif görüntüleri yer almaktadır.



Şekil 3.4. *Aspergillus* sp. (a) sporları (b) sporsuz hiflerin görüntüsü (SEM), (Hptt-4, Hptt-5)

3.5.1. *Aspergillus fumigatus*

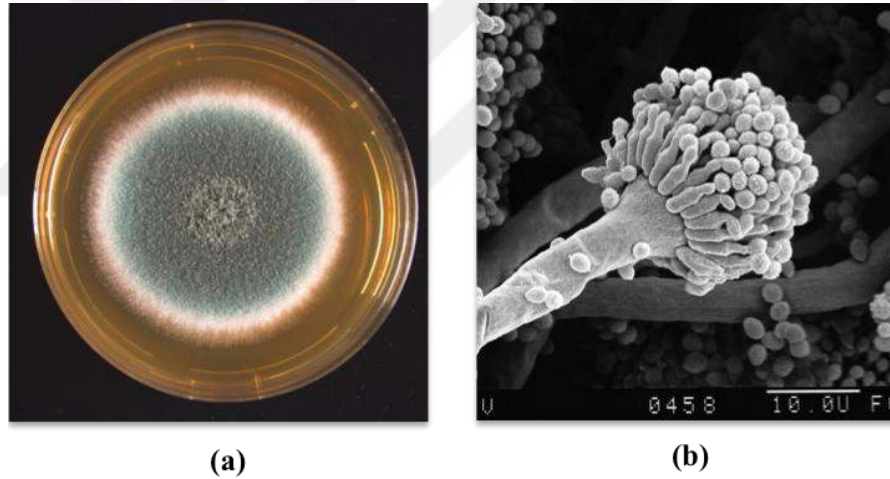
Aspergillus fumigatus kompleksine ait kolonilerin rengi farklı yeşil tonlarında olabilmekte ve sporulasyondan etkilenmektedir (Gülmez, 2018; Verweij vd., 2016;; Howard, 2009).

A. fumigatus'un termotolerans özelliği bulunmaktadır. Bu türler 45-55°C'ye kadar uyum sağlayabilmektedirler (Perlroth vd., 2007). Çürümüş madde kümesinde dört aşamalı bir olay gerçekleşir; bunlar mezofilik aşama, termofilik aşama, soğutma aşaması ve olgunlaşma aşamalarıdır. İlk aşamada, yeterli miktarda şeker ve aminoasitler bulunduğu için, mikroorganizmalar üremeye başlar. Mezofilik organizmaların metabolik aktivelerinden dolayı, ortamın ısı derecesi yavaş yavaş yükselir. *Rhizomucor pusillus* ve *Aspergillus fumigatus* gibi bazı funguslar ve *Bacillus stearothermophilus*

gibi bazı termofilik bakteriler pH 7'nin altında ve ısı 40°C olduğunda üremeye başlar. Ortamın pH'sı 9'a, ısı derecesi 70-80°C'ye kadar arttığında, olayı başlatan mikroorganizmalar ölür ya da inaktive olurlar. Termofilik türler bu aşamadan sonra üremeye başlarlar. Bu funguslar, bitki kümesindeki hücrelerin duvarlarındaki sellüloz gibi maddeleri çözerler. Sonunda ısı derecesi düşerken mezofil organizmalar tekrar üremeye başlar ve termofiliklerin yerine geçerler. *A. fumigatus* gibi bazı ısıya toleran türler üremeye devam ederler. Bu fungusların üreme ısı aralığı 12-55°C olduğu için, termofilik değildir. Ancak çürümüş bitki kümesinin içinde en çok görülen fungus cinsidir (Kantarcıoğlu ve Yücel, 2002; Halil ve Kalkancı, 2008).

Ayrıca *A. fumigatus*, insanlarda Aspergillus enfeksiyonlarının %90'ından izole edildiği için patogenezi araştırmalarında en çok çalışılan tür olmuştur (Aslan, 2012).

Şekil 3.5'te *A. fumigatus*'un katı besiyeri kültürü ve *A. fumigatus* konidyumuna ait SEM görüntüsü yer almaktadır.



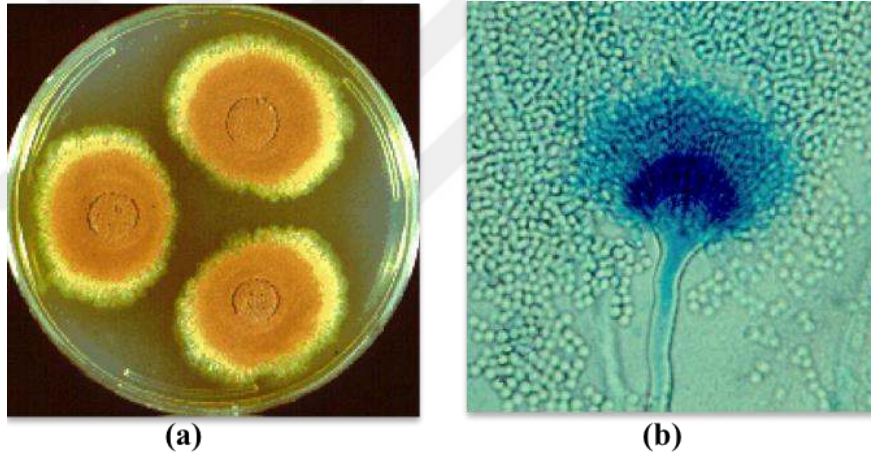
Şekil 3.5. (a) *A. fumigatus* Malt Ekstrakt Agar'da gri-yeşil morfoloji görüntüsü (b) *A. fumigatus* konidyumu SEM görüntüsü, (Hptt-6, Hptt-7)

3.5.2. *Aspergillus terreus*

Aspergillus cinsi canlılar doğada oldukça yaygın bulunan mezofilik küflerdir. *Aspergillus terreus* için ılıman iklim toprakları, tarım arazileri ve ormanlar öncelikli yaşam alanları arasındadır. Özellikle çürümüş bitki örtüsü ve bol miktarda organik bileşen içeren topraklardan izole edilebilmektedir. Asidik orman topraklarında ve soğuk bölgelerde ise nadiren yaşadığı bilinmektedir. Hem filamentli hem de askılı küflerden olan *A.terreus*'un endüstriyel kullanım alanı çok geniştir. Kolesterol düşürücü ürünlerden olan lovastatin temel olarak bu organizma tarafından üretilmektedir. Bunun

yanında yine dünya çapında “Top 12” temel yapı molekülü olarak kabul edilen ve polimer endüstrisinden ilaç endüstrisine kadar bir çok alanda kullanılan itakonik asitin ticari olarak üretiminde kullanılan organizmadır (Kim vd., 2008; Han vd., 2010). Fungusların neden aşırı derecede organik asit ürettiğine dair iki bilgi vardır; birincisi organik asit metabolizması üzerinde düzenli kontrollerinin olmaması, dolayısıyla habitatlarına yeterince serbest glikoz alamamalarıdır. İkincisi ise, yaşam alanlarını fazla üretimle asitleştirerek ekolojik rekabet avantajı sağlamaktır. Örneğin, *A. terreus*, itakonik asit üretir. İtakonik asit diğer organizmaların birincil metaboliti olmadığından ve çevrenin asitleştirilmesi nedeniyle birçok mikroorganizmaların büyümesini engeller. Ayrıca olağandışı doğası *A. terreus*’a sadece birkaç diğer türün asidini katabolize etmesine izin verir (Magnuson and Lasure, 2004).

Şekil 3.6’da *A. terreus* katı besiyeri kültürüne ve *A. terreus*’a ait konidyumun ışık mikroskobu görüntüsüne yer verilmiştir.



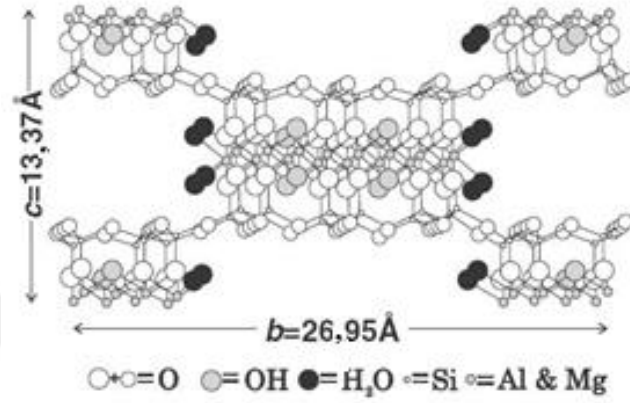
Şekil 3.6. (a) *A. terreus* Czapek Dox Agarda gelişen koloniler (b) *A. terreus* konidyal kısım ve sporların ışık mikroskobu görüntüsü, (Hptt-8)

3.6. Sepiyolit

Fillosilikatlar (tabakalı silikatlar) grubuna ait magnezyum silikat içerikli doğal bir kil minerali olan sepiyolit; lifli yapısı, gözenekliliği, yüksek yüzey alanı, kristal morfolojisi ve kimyasal kompozisyonu vb. yararlı özellikleri nedeniyle birçok endüstriyel, katalitik ve çevresel uygulamaları mevcuttur (Sabah ve Çelik, 1999).

Sepiyolit, kil mineralleri arasında yaygın ve önemli bir yere sahip olan fillosilikatlar grubuna ait, 2:1 zincir yapısında doğal bir magnezyum silikat mineralidir. Nagy ve Bardley (1955)’e göre yapısal formülü $(\text{Si}_{12})(\text{Mg}_8)(\text{O}_{30})(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_{4.8}\text{H}_2\text{O}$

şeklindedir. Sepiyolitın genel yapısı, c-ekseni yönünde blok ve tünellerin birbiri ardına dizilmesinden oluşmaktadır. Her bir blok, iki tetrahedral silika tabakası arasında sandviçlenmiş merkezi bir magnezyum oksit ve hidroksitten oluşur. Silika tabakalarının süreksizliğinden dolayı silikat tanelerinin dış yüzeylerinde silanol grupları (Si-OH) yer almıştır (Şekil 3.7) (Sabah ve Çelik, 1999).



Şekil 3.7. Sepiyolit mineralinin kristal yapısı (Galan, 1996)

Sepiyolit, bir kısmı hidrotermal bir kısmı da yüzey ayrışması ile ortaya çıkan bir ayrışma ürünüdür. Daha ziyade, serpantinlerin ayrışması ile ortaya çıkan ikincil bir mineral olup oluşumu özel şartlar gerektirir.

Sepiyolit gözenekli bir yapıya sahiptir ve ortalama mikrogözenek çapı 15 Å, mezogözenek yarıçapı ise 15–45 Å arasında değişmektedir. Yoğunluğu 2–2,5 g/cm³ arasında olup, yüzey alanı 250–350 m²/g aralığında değişmektedir. Sepiyolitın özgül kütlesi 2,8 g/cm³ civarındadır. (Bektaş vd., 2004). Teorik olarak saf bir sepiyolitte SiO₂/MgO oranı 2,33 olup, %55,60 SiO₂ ve %24,99 MgO bulunduğu kabul edilmektedir. Ancak bu değerler, susuz formda %61,70 SiO₂ ve %27,60 MgO, genelde ise %53,90±1,9 SiO₂ ve %21–25 MgO'dir (Galan, 1996).

Sepiyolitın kendine özgü yapısı sayesinde son derece yüksek bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olmasıyla, kendi ağırlığının 200–250 katı kadar su tutabilmektedir. Sepiyolitın yapısındaki silanol grupları, adsorpsiyon için yüzey aktif merkezleri oluşturmaktadır. Ağır metal iyonlarının yanı sıra, su ve amonyum gibi polar molekülleri ve polar olmayan bileşikleri ve nispeten daha az miktarda metil ve etil alkolleri de adsorplayabilmektedir. Ancak polar olmayan bileşiklerin adsorpsiyonu dış yüzeylerle sınırlı olup tutulan molekülün boyutuna ve şekline bağlıdır.

Mineralojik, fiziksel, kimyasal, fizikokimyasal vb. özellikleri nedeniyle katalitik, reolojik ve adsorpsiyon uygulamaları mevcuttur. Bu özellikler Çizelge 3.4'te ana başlıklar altında verilmektedir.

Çizelge 3.4. Sepiyolitın uygulama alanları (Sabah ve Çelik, 1999)

Adsorpsiyon Uygulamaları	Reolojik Uygulamalar	Katalitik Uygulamalar
• Atıksu arıtma sistemleri, • Hayvan altlığı ve kedi kumu, • Balık üretim çiftliklerindeki havuzların temizlenmesi, • Renk giderici madde, • Tarım ve böcek ilaçları taşıyıcısı, • Sigara filtrelerinde, • Deterjan ve temizlik malzemelerinde, • Karbonsuz kopya kağıdı, • Koku giderme ajanı.	• Polyesterlerde, • Boyalarda, • Kozmetiklerde, • Tarımda (Toprak ıslahı, tohum kaplama maddesi ve gübre katkı maddesi) • Kauçuk endüstrisinde, • Sondaj çamuru olarak, • Eczacılıkta bağlayıcı özelliğinden dolayı pelet ve tablet üretiminde.	• Katalizör taşıyıcısı olarak,

Türkiye’de en önemli ve yaygın sepiyolit oluşumları Eskişehir ilinin yakın çevresinde yer almaktadır. Lületaşı (α -sepiyolit) ise, yine Eskişehir civarındaki Nemli-Akçayır, Sepetçi-Margı, Sarısu-Türkmentokat, Gülçayır, Kurtşeyh, Ahiler, Tatarlar, İlyaspasha, Çakmak ve Kayakent bölgelerinde ve Konya-Yunak’da yataklanma göstermiştir (Sabah ve Çelik, 1999).

3.6.1. Sepiyolitın yüzey modifikasyonu

Ucuz ve kolay bulunabilirlikleri, şişme ve kolloidal yapıda bulunmaları gibi özellikleri, yüksek yüzey alanları, yüksek adsorpsiyon kapasiteleri ve bunlara bağlı olarak da kolay modifiye edilebilmeleri sebebiyle killer ve zeolitler, son yıllarda geniş uygulama alanları bulmaktadır. Killerin ve zeolitlerin modifikasyonu ile yüzey özellikleri değiştirilerek adsorpsiyon verimi artırılabilir. Modifikasyon işlemi termal, hidrotermal ve kimyasal yolla gerçekleştirilebilmektedir. Bunun için; asit aktivasyonu, ısı ile aktivasyon ve organik katyonlarla iyon değişimi yöntemleri sıklıkla kullanılmaktadır (Bergaya ve Lagaly, 2001; Bowman, 2003).

Doğal killer gibi sepiyolitler de apolar ve iyonik olmayan organik bileşikler için etkili adsorbent değildirler. Doğal killerin değişebilen anorganik katyonları (örneğin; Na^+ , K^+ , Ca^{+2} ve Mg^{+2} gibi) suda kuvvetli bir şekilde hidratlaşırlar ve kil yüzeyine hidrofilik bir özellik kazandırırılar. Anorganik katyonların uzun alkil zincirli organik hidrokarbonlarla yer değiştirmesi, organofilik karakterli organo-killeri verir. Organik

katyonun alkil grupları tabakalar arasına bağlanır. Killerin modifikasyonu için en yaygın olarak kullanılan yüzey aktif maddeler, uzun zincirli alkil amonyum (tetrametilamonyum, hekzadesiltrimetilamonyum, dodesiltrimetilamonyum, benziltrimetilamonyum ve tetrametilfenilamonyum) tuzlarıdır (Shen, 2011).

3.7. Yüzey Aktif Maddeler (YAM)

Yüzey aktif maddeler (YAM) günlük hayatta kullandığımız birçok ürünün önemli girdilerinden biridir (deterjanlar, kozmetik ürünleri vb.). Son yıllarda, petrol geri kazanımında, tekstil proseslerinde, metal teknolojisinde, medikal uygulamalarda, tarım ve yiyecek uygulamalarında, biyoteknoloji, elektronik baskı, manyetik kayıt gibi birçok endüstriyel proseslerde ve ileri teknoloji alanlarında önemli rol oynayan maddelerdir (Kang vd., 2001). Suda veya sulu bir çözeltide çözündüğünde yüzey gerilimini etkileyen (çoğunlukla azaltan) kimyasal bileşiklerdir. Yüzey aktif maddeler aynı zamanda iki sıvı arasındaki yüzeyler arası gerilimi de etkiler. Yüzey aktif maddenin İngilizce karşılığı olan *surface active agent* sözcüklerinin harflerinden oluşan bir kısaltma olan *surfactant* kelimesi de yüzey aktif madde yerine kullanılır. Su içerisinde kendi kendine organize olabilen yüzey aktif maddelerin en önemli karakteristik özelliği uzun hidrokarbon zincirlerine ve polar gruplarına sahip olmasıdır. Uzun hidrokarbon zinciri molekülün suyu sevmeyen (hidrofobik) kısmını oluşturur ve yüzey aktif özelliği sağlar, polar grup ise molekülün suyu seven (hidrofilik) kısmını oluşturur ve suda çözünmeyi sağlar (Ersoy, 2000).

Yüzey aktif maddeler suya ilave edildiğinde başlangıçta hidrofobik gruplar suyun dışında olacak şekilde yerleşirler. YAM derişimi arttıkça miseller oluşmaya başlar. Ancak misellerin oluşumundan sonra, yani kritik misel derişimine ulaştıktan sonra bu maddeler etkisini göstermeye başlar (Dikmen, 2007).

3.7.1. Yüzey aktif maddelerin sınıflandırılması

3.7.1.1. Anyonik yüzey aktif maddeleri

En çok kullanılan ve evlerde tüketilen deterjanlar bu gruba aittir. Sulu çözeltide negatif yüklü bir grup veya anyon verirler (R-OSO-3 gibi). R hidrofobik hidrokarbon zinciridir. Pozitif yüklü iyon veya katyon genellikle sodyumdur (Çeltikli, 2013). Yağın hidrofobik zincirine negatif yüklü hidrofilik kısım bağlanmıştır.

3.7.1.2. Katyonik yüzey aktif maddeleri

Katyonik yüzey aktif maddelerde baş kısım (hidrofilik) pozitif yüklü iken kuyruk (hidrofobik) kısım alkil gurubundandır. Primer, sekonder, kuarterner amonyum grupları içerirler. Kuarterner azot veya amin bileşikleri endüstriyel önem taşıyan bileşiklerdir. Katyonik yüzey aktif maddeler dispers edici özellikleri nedeni ile asidik ve iyonik olmayan çözeltilerde yumuşatıcı, kaydırıcı, köpük ayarlayıcı ve korozyon inhibitörü olarak tekstilde kullanılırlar (Çeltikli, 2013).

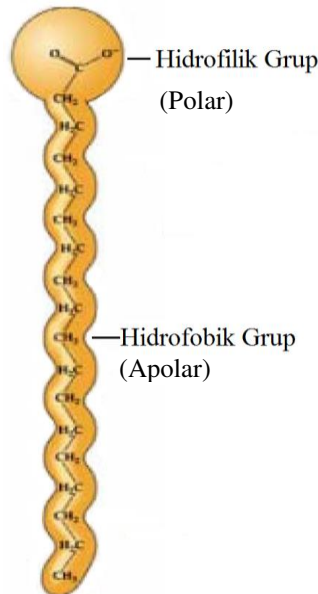
3.7.1.3. Non-iyonik yüzey aktif maddeler

Yüzey aktifin baş kısmı iyonik olmayan yüzey aktif maddelerde yüksüzdür, dolayısı ile konuldukları çözeltilerde herhangi bir elektriksel özellik göstermezler. Su ile hidrojen köprülemesi yaptıklarında hidrofilik özellikleri değişir. Glikoz gibi şeker grupları bu gruba dâhildir (Yürüdü, 2005).

3.7.2. HDTMA

IUPAC ismi Hekzadesil trimetil ammonium bromür (HDTMA), molekül formülü $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$, erime noktası $237-243^\circ\text{C}$ olan, altın nanopartiküllerin üretiminde ve saç bakım ürünlerinde sıklıkla kullanılan katyonik bir yüzey aktif maddedir (Dikmen, 2007).

Şekil 3.8.'de yüzey aktif madde molekülünün yapısı görülmektedir.



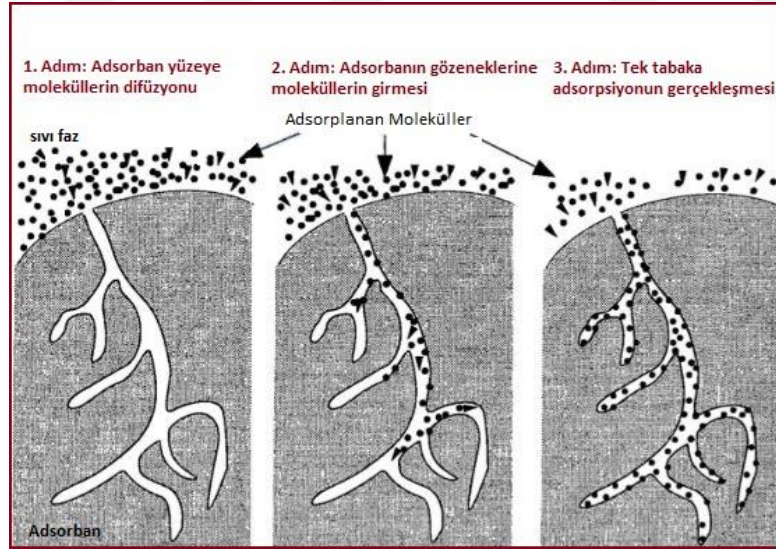
Şekil 3.8. Yüzey aktif madde molekülünün yapısı (Batıgöç, 2010)

4. ADSORPSİYON

Gaz veya çözeltilerde bulunan çözünmüş maddelerin (molekül, atom ve iyon) katı bir maddenin yüzeyinde tutunması olayına *adsorpsiyon* adı verilir. Adsorpsiyon yoluyla çözeltilerdeki iyonik bileşenleri tutan katı maddeye *adsorbent* (*adsorban*), katı yüzeyinde tutunan maddeye ise *adsorplanan madde* (*adsorbat*) denir (Noll vd., 1992).

4.1. Adsorpsiyon Mekanizması

Sıvı içerisinde çözünmüş halde bulunan moleküller, adsorpsiyon işlemi sırasında adsorbent tarafından tutularak çözeltiden uzaklaştırılır. Sıvı ortamında bulunan büyük moleküller adsorbentin gözenekleri içerisindeki geniş yüzeylerde tutulur. Bu büyük moleküllerin çok az bir kısmı yüzeyin dış kısmında tutulur. Çözeltiden adsorbent madde üzerine olan çözünmüş madde akışı, çözeltide kalan çözünmüş maddenin, adsorplanmış madde derişimi ile denge haline gelinceye kadar devam eder. Dengeye ulaşıldığında çözünmüş madde transferi durur ve kararlı hal şartları meydana gelir. Katı ve sıvı fazlar arasında çözünen maddenin denge halindeki dağılımı adsorpsiyon sistemlerinin önemli bir özelliğidir (Baran, 2012).



Şekil 4.1. Adsorbentin yüzeyinde ve içerisinde partikül ve film difüzyonu (Suhani, 2017)

Şekil 4.1’de adsorpsiyon sırasında film ve partikül difüzyonu ile adsorplanan maddenin adsorbent üzerine bağlanma şekli görülebilir. Bu durum aşağıdaki gibi açıklanabilir:

- Adsorbent maddenin yüzeyine tutunacak olan çözünmüş maddelerin öncelikle adsorbentın etrafını çevreleyen çözücü sıvı filmi içerisinden geçmesi gerekmektedir. Bu geçişe *film difüzyonu* adı verilmektedir.
- Adsorbentın yüzeyine gelen maddelerin, gözeneklerin iç kısımlarına girebilmesi için *partikül difüzyonu* adı verilen bir geçişi daha tamamlamaları gerekmektedir.
- Yukarıdaki iki aşamayı geçen çözünmüş maddenin, adsorbent madde üzerine fiziksel kuvvetlerle bağlanması ile adsorpsiyon işleminin ön koşulları tamamlanır (Baran, 2012).

4.2. Adsorpsiyon Türleri

4.2.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon

- Fiziksel adsorpsiyonda katı adsorbent (adsorban) ve adsorplanan madde (adsorbat) molekülleri arasında zayıf bağlar (Van der Waals) etkili olup, bu iki molekül arasında herhangi bir yük alışverişi veya yük paylaşımı söz konusu değildir. Buna karşılık, kimyasal adsorpsiyon adsorbent ile adsorplanan madde molekülleri arasında karşılıklı yük alışverişi veya paylaşımı ile kimyasal bir bağ oluşması sonucunda oluşur. Bu bağ fiziksel adsorpsiyondaki bağlara göre daha kuvvetli olmaktadır.
- Fiziksel adsorpsiyonun kimyasal adsorpsiyona göre en üstün yanı tersinir olmasıdır. Fiziksel adsorpsiyonda aynı ortam sıcaklığında adsorplanan moleküllerin adsorbent yüzeyinden ayrılması, yani desorpsiyonu söz konusudur. Kimyasal adsorpsiyon ise kimyasal tepkime ile gerçekleştiğinden tersinmezdir.
- Fiziksel adsorpsiyon düşük sıcaklıklarda gerçekleşirken, kimyasal adsorpsiyon yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir.
- Fiziksel adsorpsiyonda açığa çıkan adsorpsiyon ısısı $41,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ değerinin altında iken, kimyasal adsorpsiyonda bu değer $167,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ 'den daha büyüktür.
- Fiziksel adsorpsiyon entalpisi 20 kJ mol^{-1} civarındadır. Düşük adsorpsiyon entalpisi karakteristiktir. Adsorpsiyon hızlı gerçekleşir. Kimyasal

adsorpsiyonda ise entalpi değeri 80-200 kJ mol⁻¹ aralığındadır. Adsorbent yüzeyine moleküllerin bağlanması daha kuvvetlidir, ancak yavaş gerçekleşir.

- Fiziksel adsorpsiyon önemli endüstriyel ayırma işlemlerinin temelini oluşturmaktadır. Kimyasal adsorpsiyon ise özellikle katı katalizör uygulamalarında önemli yer tutmaktadır.
- Kimyasal adsorpsiyon tek tabaka ile sınırlı iken, fiziksel adsorpsiyon çok tabakalı olabilmektedir.
- Kimyasal adsorpsiyonun gerçekleşmesi aktivasyon enerjisine bağlı iken, fiziksel adsorpsiyonun gerçekleşmesi için fazladan bir aktivasyon enerjisi gerekmez.
- Kimyasal adsorpsiyonda adsorpsiyon hızı sıcaklık yükseldikçe artarken, fiziksel adsorpsiyonun hızı artan sıcaklık ile hızlı bir şekilde düşmektedir (Sarıkaya, 2011; Negi ve Anand, 2004; Gök, 2011).

4.2.2. Değişim adsorpsiyonu (iyon değişimi)

Literatürde iyon değişimi (iyonik adsorpsiyon) olarak da geçen değişim adsorpsiyonun temeli elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisiyle iyonların adsorbent yüzeyindeki yüklü bölgelere tutunması esasına dayanır. Adsorbentle (iyon değiştirici) adsorplanan moleküller arasında tersinir olarak meydana gelen iyon alışverişidir (Ersoy, 2000).

Adsorbentle zıt elektrik yüküne sahip olan iyonlardan yükü fazla olan ve iyon çapı küçük olan moleküller daha iyi adsorplanırlar. Ortamdaki iyonların eş yüklü olması halinde daha küçük iyon çapındaki moleküller yüzey tarafından tercih edilirler (Sarıkaya, 2011).

Bir adsorpsiyon işlemi yukarıda bahsedilen adsorpsiyon türlerinden biri veya birkaçıyla birlikte açıklanabilmektedir.

4.3. Adsorpsiyonu Etkileyen Parametreler

Adsorpsiyon sürecini pek çok parametre etkilemektedir. Laboratuvar veya endüstriyel adsorpsiyon uygulamalarında adsorbent seçimi ve optimum çalışma koşullarının belirlenmesi gerekmektedir. Adsorpsiyon işlemine hangi parametrelerin ne şekilde etkili olduğunun bilinmesi son derece önemlidir.

Adsorpsiyon kapasitesi; ortamın sıcaklığına, pH'sına ve derişimine (adsorplanan madde gaz ise basıncına), temas süresine, adsorplanan maddenin yapısına, parçacık boyutuna, yüzey yüküne ve yüzey alanına ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) bağlıdır.

Adsorpsiyonda özellikle katı adsorbentin gözenekliliğı ve yüzey alanı çok önemlidir. Katıların içinde ve yüzeyinde bulunan boşluk, oyuk, çatlak ve kanallara gözenek adı verilir. Gözenek yarıçapı 0,4 ile 1 μm aralığındaki gözeneklere mikro gözenek, 1 ile 25 μm arasındaki gözeneklere mezo gözenek, 25 μm 'den büyük olan gözeneklere makro gözenek adı verilir (Othmer, 2008). Adsorpsiyon esnasında makro gözenekler adsorplanan molekülün adsorbent içerisine girmesini, mezo gözenekler daha iç bölgelere ilerlemesini sağlarken, mikro gözeneklerde ise genellikle moleküllerin tutulması gerçekleşir (Ersoy, 2000). Katının bir gramındaki gözeneklerin toplam hacmi özgül gözenek hacmi, bu gözeneklere ait duvarların toplam yüzeyine ise özgül yüzey alanı ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) denir. Katı adsorbentin yüzey alanını arttırmak için, katı taneciklerin boyutu olabildiğince küçültülür. Gözenekler küçüldükçe duvar sayısı ve özgül yüzey alanı artar. Gözeneklerin büyüklük dağılımına adsorbentin gözenek boyut dağılımı denir. Bir katının adsorplama gücü sadece katının doğasına değil, aynı zamanda özgül gözenek hacmi, gözenek boyut dağılımı ve özgül yüzey alanına bağlı olarak değişmektedir (Othmer 2008, Ersoy, 2000, Eynur, 2016).

Sıcaklık ve ortamdaki diğer çözünmüş maddelerin çeşitliliğı de adsorpsiyon hızını ve kapasitesini etkilemektedir. Özellikle ortamın pH'sı adsorplanan maddenin çözeltide hangi formda olacağını belirlemektedir. Bilindiğı üzere moleküller belirli bir pH aralığında bir çözücünde çözünürler, ancak bu aralığın dışına çıkıldığında çökebilirler. Ortamın pH'sı ayrıca adsorbentin yüzey fonksiyonel gruplarını da etkileyeceğinden adsorplanacak olan maddeye ilgisini artırarak ya da azaltarak da kapasiteyi etkilemektedir. Örneğın, düşük pH değerlerinde çözeltide daha fazla pozitif yüklü iyon bulunması, negatif yüklü iyonlar ile pozitif yüklü adsorbent yüzeyleri arasındaki elektrostatik çekim kuvvetini artırmaktadır (Sadegh vd., 2015).

Fiziksel adsorpsiyon işlemi genellikle ekzotermiktir. Adsorpsiyonun endotermik ya da ekzotermik olmasına bağlı olarak sıcaklığın etkisi değişmektedir (Kayman, 2009). Endotermik adsorpsiyon işlemlerinde artan sıcaklıkla adsorbentin belirli bir molekülü adsorplama kapasitesi artarken, ekzotermik adsorpsiyonda kapasite azalmaktadır. Açığa çıkan ısı fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma veya kristalizasyon ısıları derecesinde,

kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal tepkime ısısı derecesinde olduğu bilinmektedir (Kaya, 2011).

4.4. Adsorpsiyon Kapasitesinin Hesaplanması

Adsorpsiyon çalışmalarının değerlendirilmesi açısından kullanılan terimlerin belirlenmesi oldukça önemlidir. Bir adsorbentin adsorpsiyon kapasitesi, q (mg g^{-1}) ile ifade edilmektedir. Adsorpsiyon kapasitesi, birim kütlesi başına adsorplanmış madde miktarını verir ve Eş.(4.1) yardımıyla hesaplanır.

$$q = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \cdot V \quad (4.1)$$

Burada;

C_0 : Adsorbent ile temasta olan çözeltinin başlangıç derişimi (mg L^{-1}),

C_e : Adsorpsiyon işlemi sonrası çözeltide kalan maddenin derişimi (mg L^{-1})

V : Adsorbent ile temastaki kirletici madde hacmi (L)'dir.

Adsorpsiyon etkinliğini gösteren diğer önemli ifade ise adsorpsiyon yüzdesidir.

Eş. (4.2) kullanılarak adsorpsiyon yüzdesi, % giderim (% adsorpsiyon) olarak hesaplanır.

$$\% \text{ Giderim} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \cdot 100 \quad (4.2)$$

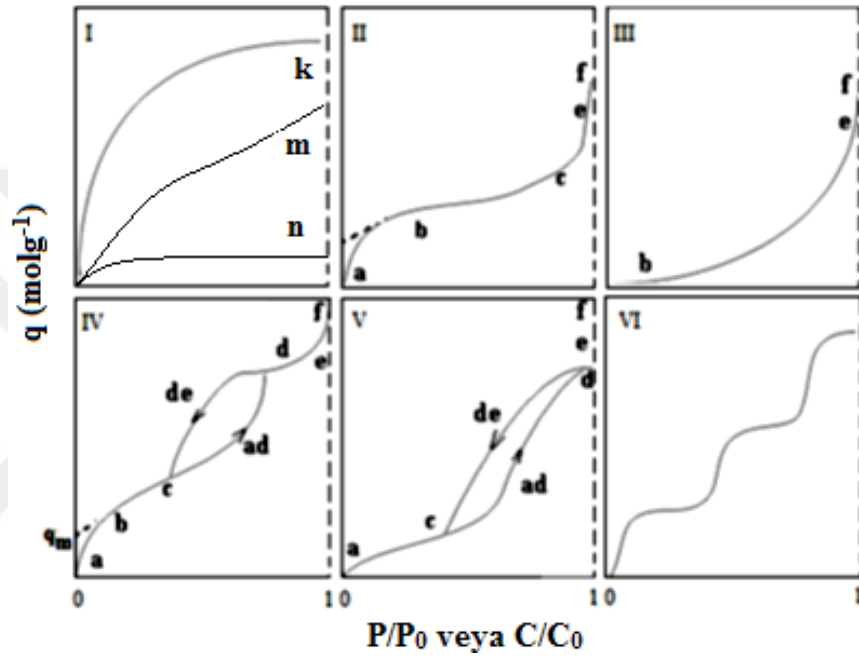
C_0 ve C_e 'nin anlamı Eş. (4.1) ile aynıdır. q ve % giderim değerleri adsorpsiyon izotermi, kinetik hesaplamaları ve termodinamik hesaplamalarda kullanılmaktadır.

4.5. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorbent ve adsorplanan maddenin bulunduğu sabit sıcaklıktaki bir sistemde eğer gaz moleküllerinin adsorpsiyonu söz konusu ise adsorplanan madde miktarının basınçla, eğer sıvı fazdaki moleküllerin adsorpsiyonu söz konusu ise adsorplanan madde miktarının derişimle değişimini veren bağıntıya *adsorpsiyon izotermi* denir (Sarıkaya, 1997). Adsorpsiyon izotermi, sürecin tanımlanmasında ve optimizasyonunda, katı-sıvı fazlar arasındaki ilişkiyi anlamada ve sorpsiyon mekanizmasını belirlemede kullanılmaktadır (Divriklioğlu, 2015).

Adsorpsiyon izotermi, altı karakteristik tipi Şekil 4.2'de sunulmaktadır. Gaz fazından adsorpsiyon için geliştirilen izotermi, bazıları çözeltiden adsorpsiyon için de geçerlidir. Şekil 4.2'deki P/P_0 bağıl denge basıncını, C/C_0 ise bağıl denge

derişimini gösterir. P ve P_0 sırasıyla doygun buhar basıncını ve dengedeki buhar basıncını, C ve C_0 ise doygun haldeki derişimi ve denge halindeki derişimi göstermektedir. Aynı izotermier P/P_0 yerine P_e denge basıncı ve C/C_0 yerine de C_e denge derişimi alınarak da çizilebilir. Şekildeki $P/P_0=1$ ya da $C/C_0=1$ değeriinde adsorplanan madde yığın olarak ayrıldığından izoterm eğriieri dikey yükselmeye başlamaktadır. Bu dikey yükselme noktasına geldiğinde adsorpsiyon tamamlanmış demektir (Noll vd.,1992; Sarıkaya, 2011).



Şekil 4.2. Adsorpsiyon izotermierinin altı karakteristik tipi (Sarıkaya, 2011)

Şekil 4.2’de verilen adsorpsiyon izoterm tipleri aşağıda açıklanmaktadır:

- I. Tek tabakalı adsorpsiyon izotermi k ve n eğrisine benzemektedir. Diğer taraftan mikrogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi k eğrisine, makrogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi ise n eğrisine yakındır. Adsorplama gücü yüksek olan mikrogözeneklerin yüzeyleri tek tabaka olarak kaplandığında gözenekler tümüyle dolduğundan adsorpsiyon tamamlanmış olmaktadır. Bunun yanında adsorplama gücü düşük olan makrogözenekler tek tabaka olarak kaplandığında adsorpsiyon yine sonlanmaktadır. Bu nedenle mikro ve makro gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermieri, aralarındaki

yükseklik farkı dışında birbirine benzemektedir. Çözültiden adsorpsiyon izotermi ise k, n ve m eğrilerinden birine yakın olarak ortaya çıkmaktadır.

- II. Gözeneksiz veya mikrogözenekli adsorbentlerle elde edilen ve birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi bu tip eğriye benzemektedir. İzotermin ab parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon ve bc parçası boyunca çok tabakalı adsorpsiyon meydana gelmektedir. İzotermin b noktasından sonraki doğrusal kısmın uzantısından n_m tek tabaka kapasitesi grafikten yaklaşık olarak okunabilir. Doygunluk noktasına gelindiğinden dolayı ef boyunca adsorplanan madde sıvı ya da katı olarak yığın halde ayrılır.
- III. Az rastlanan bir izoterm tipidir. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzer. Adsorplama gücü çok düşük olan katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır. Eğrinin gidişinden n_m tek tabaka kapasitesini bulmak mümkün değildir.
- IV. Mikro ve mezogözenekli endüstriyel adsorbanlarla elde edilen adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olup kılcal yoğunlaşma daha fazladır. Şekil 4.2’de görüldüğü gibi adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermlerinin farklı yollar izlemesine *adsorpsiyon histerezi* denir. Bu durum, dar ağızlardan dolan gözeneklerin geniş ağızlardan boşalmasıyla açıklanabilmektedir. İzotermin ab parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, bc parçası boyunca çok tabakalı adsorpsiyon, cd parçası boyunca ise kılcal yoğunlaşma olmaktadır. Kılcal yoğunlaşma tamamlandıktan sonra gözeneklerin ağızlarındaki çukur yüzeyler de dolmakta ve ef boyunca adsorplanan madde yığın olarak ayrılmaktadır.
- V. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. İzotermin ac parçası boyunca yüzey tek tabakalı ya da çok tabakalı olarak kaplandıktan sonra cd boyunca kılcal yoğunlaşma olmaktadır. Adsorplama gücü düşük olan mezogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir.

VI. Basamaklı ve çok tabakalı olan bu izoterm tipine çok az rastlanmaktadır. Mikrogözenekler yanında farklı boyutlarda mezogözenek grupları içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir. Bu eğride her bir basamak yüksekliği, adsorplanan her tabakanın tek tabaka (monolayer) kapasitesini gösterir (Cebe, 2014; Sarıkaya, 2011).

Deneysel olarak elde edilen adsorpsiyon izotermelerini ve diğer adsorpsiyon verilerini değerlendirebilmek için çok sayıda izoterm eşitliği türetilmiştir. Adsorplanan ve adsorplayıcı maddelerin özelliklerine göre bir adsorpsiyon işlemi için bu modellerden bir ya da birkaçı uygun olmaktadır. Bunlardan en yaygın olarak kullanılanları Langmuir ve Freundlich izotermidir. Bu izotermilere ek olarak Brunauer-Emmett-Teller, Temkin, Dubinin-Radushkevich (D-R), Redlich-Peterson, Toth, Sips, Flory-Huggins izotermi de sıralanabilir. İzoterm modelleri üç ana başlık altında toplanmıştır (Foo ve Hameed, 2010).

Çizelge 4.1.'de Adsorpsiyon izoterm modellerinin sınıflandırılması yer almaktadır.

Çizelge 4.1. Adsorpsiyon izoterm modellerinin sınıflandırılması

Adsorpsiyon İzotermi		
İki Parametrelili	Üç Parametrelili	Çok Tabakalı Fiziksel Sorpsiyon
• Langmuir • Freundlich • Dubinin-Radushkevich • Temkin • Flory-Huggins • Hill • Genelleştirilmiş	• Redlich-Peterson • Sips • Khan	• BET • FHH • MET

4.5.1. İki parametrelili adsorpsiyon izotermi

4.5.1.1. Langmuir adsorpsiyon izotermi

Langmuir adsorpsiyon izotermi, ilk olarak aktif karbon üzerine gaz adsorpsiyonunu tanımlamak için geliştirilmiştir.

- Adsorpsiyon tek tabaka halinde oluşur ve maksimum adsorpsiyon, adsorbent yüzeyine bağlanan moleküllerin doygun bir tabaka oluşturduğu andaki adsorpsiyondur.

- Adsorpsiyon lokalizedir, adsorplanan moleküller yüzey üzerinde hareket etmezler.
- Katı yüzeyindeki bütün noktalar aynı adsorpsiyon aktivitesi göstermektedir. Yüzey homojen enerjiye sahiptir.
- Adsorplanmış moleküller arasında karşılıklı etkileşim yoktur. Bu nedenle birim yüzeyde adsorplanmış madde miktarının adsorpsiyon hızına herhangi bir etkisi yoktur.
- Adsorpsiyon işlemi aynı mekanizmaya göre oluşur ve adsorplanmış moleküller aynı yapıya sahiptir.
- Desorpsiyon hızı sadece yüzeyde adsorplanmış madde miktarına bağlıdır.
- Gaz fazı molekülleri yüzeyde adsorpsiyon merkezleri diye adlandırılan farklı bölgelerde adsorplanmıştır. Her bir bölge sadece tek bir maddenin adsorplanması için uygundur. (McKay ve Al Duri, 1989; Webber ve Chakkravorti, 1974).

Langmuir izoterm modeli aşağıdaki eşitlikle ifade edilir (Langmuir, 1918):

$$q_e = \frac{Q_0 b C_e}{1 + b C_e} \quad (4.3)$$

Burada, q_e adsorbentin birim kütlesi başına adsorplanan madde miktarı (mg g^{-1}), C_e adsorplama sonrası çözeltide kalan maddenin denge derişimi (mg L^{-1}), b adsorpsiyon enerjisini ifade eden Langmuir sabiti (L mg^{-1}) ve Q_0 adsorpsiyon kapasitesini ifade eden Langmuir izoterm sabiti (mg g^{-1})'dir. Eşitliğin doğrusal hali aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (4.4)$$

C_e/q_e değerlerine karşı C_e değerlerinin grafiği çizildiğinde, elde edilen doğrunun eğimi $1/q_m$ sabitinin değerini verirken, ordinatı kesim noktası da $1/K q_m$ değerini verecektir.

Adsorpsiyonun elverişliliğini tanımlamak için boyutsuz R_L dağılma sabiti bulunur. Bu sabit boyutsuz bir büyüklüktür ve bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması adsorpsiyonun elverişliliğinin sağlandığına işaret eder. Çizelge 4.2'de dağılma sabitinin aldığı değerlere göre izoterm modelinin elverişliliği yorumlanmıştır.

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

K_L : Langmuir sabiti ($L \text{ mg}^{-1}$)

C_0 : Maddenin çözeltideki başlangıç derişimi (mg L^{-1})

Langmuir izotermi için ayrılma faktörü olan R_L değerlerine göre, bulunan sonuçlar, Çizelge 4.2’de verilmiş olan bilgilere göre yorumlanabilir (Şahan, 2007).

Çizelge 4.2. Dağılma sabiti değerleri (Şahan, 2007)

Dağılma sabiti değerleri	İzoterm Türü
$R_L > 1$	Elverişli olmayan
$R_L = 1$	Doğrusal
$0 < R_L < 1$	Elverişli
$R_L = 0$	Tersinmez

4.5.1.2. Freundlich adsorpsiyon izotermi

Freundlich’e göre, bir adsorbentin yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyon bölgeleri heterojen yapıdadır. Bu deneysel eşitlik, heterojen yüzey üzerinde adsorpsiyon ısısının ve ilgisinin eşit dağılmadığı, çok tabakalı adsorpsiyon için kullanılmaktadır. Freundlich, çözeltiden adsorpsiyonu açıklamak için aşağıdaki eşitliği türetmiştir.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4.6)$$

Eş. (4.6)’da, q_e denge durumunda birim katı faz üzerine adsorplanan madde miktarını (mg g^{-1}), K_F Freundlich sabitini ($L \text{ mg}^{-1}$), n adsorpsiyon yoğunluğunu ifade eden izoterm parametresi, C_e ise adsorpsiyon işlemi sonrası çözeltide kalan maddenin derişimini (mg L^{-1}) ifade etmektedir.

Freundlich izoterm eşitliğinde, her iki tarafın da logaritması alınarak doğrusal hale getirilirse;

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4.7)$$

ifadesi elde edilir. Böylece, $\log C_e$ ’ye karşı $\log q_e$ ’nin grafiği çizilirse bir doğru elde edilir. Bu doğrunun eğimi $1/n$ ve ordinatı kesim noktası ise $\log K_F$ olur. Buradan da Freundlich izoterm sabitleri K_F ve n hesaplanabilir (Apak, 1997).

4.5.1.3. Dubinin-Radushkevich (D-R) adsorpsiyon izotermi

Dubinin ve Radushkevich (1947) D-R izotermi adı verilen bir adsorpsiyon izotermi geliştirmişlerdir. Bu izoterm Langmuir ve Freundlich eşitliklerinden daha genel özelliktedir. Çünkü bu izoterm; sabit bir bağlama potansiyeline veya enerjinin homojen dağılması temeline dayanmaz. Bu izotermde tutulma bölgeleri enerjilerinin Gauss dağılımı gibi olduğu kabul edilir. İyonik türler ilk önce enerji olarak en uygun bölgelere bağlanır. Çok tabakalı adsorpsiyon da bu bağlanan iyonlar üzerinde gerçekleşir. D-R izotermi aşağıdaki eşitlikle ifade edilmektedir.

(Apak, 1997):

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \cdot \varepsilon^2 \quad (4.8)$$

β : Adsorpsiyon enerjisiyle ilgili sabit ($\text{mol}^2 \text{J}^{-2}$)

q_e : Dengede adsorplanan madde miktarı (mol g^{-1})

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

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

Polanyi potansiyeli, ε , (4.9) eşitliği kullanılarak hesaplanabilir.

$$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e) \quad (4.9)$$

R: gaz sabiti ($R=8,3144 \text{ kJ mol}^{-1}$).

T: Mutlak sıcaklık ($^{\circ}\text{K}$)

β , adsorbentin molekülü başına gerçekleşen adsorpsiyonun ortalama serbest enerjisi

E (kJ/mol) hakkında bilgi vermektedir. Bunların arasındaki ilişkiyi eşitlik (4.10) ifade eder (Hasany ve Chaudhary, 1996):

$$E = \frac{1}{(2\beta)^{1/2}} \quad (4.10)$$

Adsorpsiyonda kimyasal iyon değişimi veya fiziksel iyon değişimi mekanizmalarından hangisinin etkili olduğunu E parametresi belirlemektedir. E değerinin büyüklüğü $8-16 \text{ kJ mol}^{-1}$ arasında ise kimyasal iyon değişimi, $8-16 \text{ kJ mol}^{-1}$ 'den daha küçük ise fiziksel iyon değişimi mekanizması geçerlidir (Onyango vd., 2004).

4.5.2. İzoterm verilerinin kullanımı

Bir adsorpsiyon sürecinin hangi izoterm modeliyle daha iyi açıklandığının bulunması için deneysel olarak elde edilen veriler tüm izoterm denklemlerine uygulanıp grafiğe dökülür. Verilerin doğrusal bir grafik oluşturduğu izoterm çeşidi o adsorpsiyon için en uygun olanıdır. Ancak, bir veya daha fazla izoterm modeli de uygun olabilmektedir.

4.6. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon işlemini karakterize eden, yani adsorplanan maddenin adsorbent yüzeyine adsorpsiyonu sırasında ne tür bir mekanizmanın rol oynadığını belirlemek için, sürecin hız basamağı çok önemlidir. Kinetik değerlerin analizi, sorpsiyon mekanizmasının hızına etki eden faktörlerin anlaşılması için gereklidir (He ve Chen, 2014).

Bu sürecin dört adımda gerçekleştiği kabul edilmektedir;

I- Dış difüzyon; çözelti içeriğindeki sorbat, sorbenti kaplayan film tabakasının sınırını çevreler. Bu adım, süreç içerisindeki karıştırma işleminden dolayı genellikle ihmal edilmektedir.

II- Dış difüzyon; film tabakasını çevreleyen sorbat, buradaki durgun bölgeden geçerek sorbentin gözeneklerine doğru harekete geçer.

III- Tanecik içi difüzyon; sorbat, malzeme üzerinde bulunan gözeneklerde ilerleyerek sorpsiyonun gerçekleşeceği yüzeye yönelir.

IV- Sorbat, sorbentin gözenek yüzeylerine tutunur ve süreç tamamlanır.

Sorpsiyon sürecinde karıştırma hızı etkin şekilde sağlanırsa, ilk iki adım çok hızlı gerçekleşmektedir. Dördüncü adım hızlı şekilde gerçekleşiyorsa, hız belirleyici adımın partikül içi difüzyonu olduğu söylenebilir (Divriklioğlu, 2015).

Sorpsiyon hızını belirlemede ileri sürülen kinetik modeller; yalancı birinci dereceden kinetik model (pseuso-first order-kinetic model), yalancı ikinci dereceden kinetik model (pseudo-second-order kinetic model) ve partikül içi difüzyon modeli (Intraparticle diffusion model) olmak üzere üç sınıfta incelebilir.

4.6.1. Yalancı-birinci-dereceden kinetik model

Yalancı-birinci-dereceden kinetik model Lagergren tarafından geliştirilmiştir. Sulu çözeltide çözünmüş bir bileşenin adsorbent üzerine adsorpsiyon kinetiğinde en

yaygın uygulanan modellerden bir tanesi yalancı birinci dereceden kinetik modeldir (Ho ve McKay, 1999) ve model şu şekilde ifade edilir:

$$\frac{1}{q_t} = \left(\frac{k_1}{q_{maks}} \right) \left(\frac{1}{t} \right) + \frac{1}{q_{maks}} \quad (4.11)$$

Burada, q_t t anında adsorplanan madde miktarını (mgg^{-1}), q_{maks} adsorpsiyon kapasitesini (mgg^{-1}), k_1 yalancı birinci dereceden kinetik model hız sabitini (dk^{-1}) göstermektedir. Yalancı birinci dereceden adsorpsiyon kinetiği (4.11) eşitliğindeki $1/t$ 'ye karşı $1/q_t$ grafiği çizildiğinde, eğimi k_1/q_{maks} olan bir doğru elde edilir.

4.6.2. Yalancı-ikinci-dereceden kinetik model

Yalancı-ikinci-dereceden kinetik model katı fazın adsorpsiyon kapasitesi temeline dayanır. Model adsorpsiyon işleminin tüm sürecini kapsar (Ho ve McKay, 1999).

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{maks}^2} + \frac{1}{q_{maks}} t \quad (4.12)$$

Burada, k_2 yalancı-ikinci dereceden kinetik model hız sabitidir ($g \text{ } mg^{-1} \text{ } dk$). Eşitlik (4.12)'deki t 'ye karşı t/q_t grafiği çizildiğinde, eğimi $\frac{1}{q_{maks}}$ ve ordinatı kesim noktası $\frac{1}{k_2 q_{maks}^2}$ olan bir doğru elde edilir.

4.6.3. Partikül içi difüzyon modeli (Weber-Morris modeli)

Sorpsiyon işleminde, karıştırmanın iyi seviyede olduğu durumlarda, partikülü saran sınır tabakası oldukça incelmektedir. q_t değerlerinin $t^{1/2}$ 'ye karşı grafiğinin çizildiği bu modelde; elde edilen grafiğin doğrusal olması, partiküller arası difüzyonun sorpsiyon sistemi içerisinde yer aldığını gösterir. Bu modelde önemli olan, sorpsiyon hızını belirleyen adımın, partikül içi difüzyon adımı olup olmadığıdır (Divriklioğlu, 2015).

Weber-Morris modelinde (Partikül içi difüzyon modeli) hız;

$$q_t = k_p t^{1/2} + C \quad (4.13)$$

şeklinde ifade edilir. Burada, C kesim noktası, q_t t anında birim sorbent üzerine adsorplanmış madde miktarı (mg g^{-1}), $t^{1/2}$ yarılanma süresi ($\text{dk}^{1/2}$) ve k_p partikül içi difüzyon hız sabitidir ($\text{mg g}^{-1} \text{dak}^{-1/2}$).

4.7. Adsorpsiyon Termodinamiği

Sıcaklığın adsorpsiyon süreci üzerindeki etkileri termodinamik olarak incelendiğinde Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG^0), entropi değişimi (ΔS^0) ve entalpi değişimi (ΔH^0) parametreleri belirlenir. Standart Gibbs serbest enerji değişimi ile standart entalpi değişimi (ΔH^0) ve standart entropi değişimi (ΔS^0) arasındaki bağıntı aşağıdaki gibidir.

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (4.14)$$

Eş. (4.14)'e göre adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşebilmesi için $\Delta H^0 < 0$ olması gerekir. Bu durum adsorpsiyon olayının ekzotermik olduğunu gösterir.

Sabit sıcaklıkta adsorpsiyon denge sabiti (Langmuir sabiti, K_L) ile standart Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG^0) arasındaki ilişki ise;

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_L \quad (4.15)$$

Eş. (4.14) ve Eş. (4.15)'in birleştirilmesi ile van't Hoff eşitliği elde edilir.

$$\ln K_L = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (4.16)$$

Burada, $\ln K_L$ 'nin $1/T$ 'ye karşı grafiğe aktarılmasıyla elde edilen doğrunun eğiminden ΔH^0 ve y eksenini ile kesişim noktasından da ΔS^0 elde edilir. Genel olarak, ΔG^0 değeri, fiziksel adsorpsiyon için -20 ile 0 kJ mol^{-1} , kimyasal adsorpsiyon için ise -80 ile -400 kJ mol^{-1} arasında değerler alır. ΔH^0 'ın pozitif değer alması adsorpsiyonun endotermik, ΔH^0 'ın negatif değer alması adsorpsiyonun ekzotermik ve fiziksel olduğunu gösterir. ΔS^0 'ın negatif değer alması ise gaz veya sıvı ortamdaki düzensiz olan taneciklerin adsorbent yüzeyine tutunarak daha düzenli hale geldiğini ifade etmektedir. $\Delta S^0 > 0$ olması ise, adsorpsiyon esnasında adsorbent-çözelti ara yüzeyindeki düzensizliğin artmasına işaret eder.

4.8. Çözeltilerden Adsorpsiyon

Çözeltilerden adsorpsiyon, katı yüzey ile çözelti içindeki çözünen maddeler arasındaki elektrostatik etkileşimler vb. bağlanma kuvvetleri sonucunda oluşur. Eğer farklı kimyasal yapıda iki faz birbiriyle elektrostatik olarak etkileşirse, bu iki faz arasında bir elektriksel potansiyel farkı meydana gelir. Bu durumda, arayüzeyin bir tarafında pozitif, diğer tarafında negatif yük ayrımı gerçekleşir. Eğer fazın biri katı, diğeri bir elektrolitik çözelti ise elektriksel çift tabaka oluşur. Katılar genellikle su ile etkileştiğinde bir elektriksel yük kazanır, katı yüzeyi ve su zıt yükle yüklenir. Böylece yüzeydeki bu elektriksel yük, suda bulunan zıt yüklü iyonları adsorplar (Ersoy, 2000).

Çözeltilerden adsorpsiyon uygulaması gaz adsorpsiyonuna göre daha kolay olup, ancak sürekli bir yer değiştirme ile birlikte gerçekleştiğinden ve ayrıca çözücü de adsorplanabileceğinden daha karmaşıktır. Çözücü, çözünen maddeden daha kuvvetli adsorplanıyorsa, çözeltinin geriye kalan kısmı daha derişik olacaktır. Bu durumda çözünen maddenin adsorpsiyon miktarı negatiftir (Ersoy, 2000).

Çözeltilerden adsorpsiyonda adsorpsiyon miktarı, adsorbent ile adsorplanan madde arasındaki dipol-dipol etkileşmesi ve Van der Waals kuvvetlerinin yanı sıra, adsorplanan maddenin çözelti fazına ilişkin yüzey gerilimi ve çözünürlük gibi belirli özelliklerine bağlı olarak da değişmektedir. Bir çözeltide çözülmüş bir madde, yüzey tabakasında ve sıvının içinde farklı bir dağılıma sahip olmaktadır. Yüzey gerilimini azaltan maddelerin sınır yüzeyindeki derişimleri, sıvı içindekinden daha yüksektir. Bu durumda adsorpsiyon pozitifdir. Yüzey gerilimini arttıran maddelerin sınır yüzeyindeki derişimleri ise sıvı içindekinden daha düşüktür. Bu durumda ise adsorpsiyon negatiftir. Örneğin; birçok organik bileşik, suyun yüzey gerilimini önemli ölçüde düşürmektedir. Böyle sistemlerde adsorbentin birim kütlesi tarafından adsorplanan madde miktarı, çözülmüş maddelerin derişimine bağlıdır. Adsorbent doygunluk derişimine ulaştığında adsorpsiyon sona ermektedir. Sonuç olarak bir madde, yüksek yüzey gerilimli bir çözücüde, düşük yüzey gerilimli bir çözücüye göre daha şiddetli adsorplanmaktadır (Çetin, 1995).

Adsorpsiyon miktarı bileşiğin çözünürlüğüne bağlı olarak da değişebilmektedir. Çözücüye karşı ilgisi az olan maddelerin arayüzeydeki çözücünden adsorbent üzerine adsorbe olma eğilimi fazla olmaktadır. Çözeltilerden adsorpsiyonun gerçekleşebilmesi için öncelikle madde ile çözücü arasındaki bağların kırılması gerekmektedir. Maddenin

çözünürlüğü arttıkça, bağlar daha kuvvetli olacağından adsorpsiyon miktarı azalmaktadır. Organik bileşiklerin molekül boyutu ve kütlesi arttıkça, karbon atomlarının sayısının artmasıyla sudaki çözünürlüğü azalmaktadır. Homolog seri büyüdükçe, su molekülleri arasındaki bağların yeniden oluşmasıyla büyük hidrofobik molekül ile su arasındaki itme kuvvetleri artmakta ve dolayısıyla sulu çözeltiden adsorpsiyon artmaktadır (Orbak, 2009; Aydın Şamdan, 2013; Taşyürek, 2016).

Adsorplanan molekülün yapısı, boyutu, kütlesi, polaritesi ve konfigürasyonu gibi özellikleri adsorpsiyon miktarını etkilemektedir. Özellikle gözenekli adsorbentler içerisinde partikül içi difüzyon yoluyla yürüyen adsorpsiyon sistemleri için molekül boyutu oldukça önemlidir. Genel olarak molekül küçüldükçe adsorpsiyon daha hızlı gerçekleşmektedir. Apolar bir çözücü içerisindeki polar bir madde, polar bir adsorbent üzerine kuvvetlice adsorplanır. Bileşiklerin polaritesi ise içerdikleri fonksiyonel gruplara göre değişiklik gösterebilmektedir. Özellikle çözücünün su olduğu durumlarda, sudaki kısmi pozitif yüklü hidrojen atomu ile çözünen üzerindeki kısmi negatif yüklü grup arasında sudaki oksijenin tersi yönünde bir hidrojen bağı oluşabilmektedir. Bu nedenle polarite arttıkça sudaki çözünürlük artacağından genel olarak sulu çözeltiden adsorpsiyon azalmaktadır (Aydın Şamdan, 2013; Taşyürek, 2016).

Adsorbent ile adsorplanan arasındaki kimyasal benzerlik de adsorpsiyonun derecesini etkilemektedir. Su, silikat üzerine kuvvetle adsorplanmakta, çünkü su molekülleri silisyum atomlarının koordinasyon tabakasına girebilmekte ve yüzeydeki oksijen atomları ile hidrojen bağları yapabilmektedir. Aktif kömür; benzeni ve aromatik hidrokarbonları ve diğer organik maddelerin buharlarını, suyu adsorpladığından çok daha büyük bir kuvvetle adsorplar. Genel olarak, birçok -OH grubu içeren polar mineral adsorbentler ve nişasta, selüloz gibi organik maddeler; tercihen su ve polar organik maddelerin buharlarını adsorpladıkları halde, aktif kömür gibi polar olmayan adsorbentler organik maddelerin buharlarını daha kuvvetli adsorplarlar (Orbak, 2009; Aydın Şamdan, 2013; Taşyürek, 2016).

Çözeltiden adsorpsiyon sırasında H^+ ve OH^- iyonları sıklıkla etkileşebildiği için, diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin ortam pH'sından etkilenmektedir. Bu nedenle adsorbentin yapısına bağlı olarak genellikle nötral türler iyonik formlarına göre sulu fazdan daha kuvvetli adsorplanma eğilimindedirler (Doğan, 2001).

4.9. Boyarmadde Gideriminde Kullanılan Adsorbentler

Bugüne kadar adsorpsiyon yöntemiyle tekstil atıksuyu arıtımına yönelik birçok adsorbent geliştirilmiştir. Bunlardan en çok kullanılanı gözenekli yapısı ve geniş yüzey alanıyla yüksek sorpsiyon kapasitesine sahip olan aktif karbondur. Aktif karbon prosesi sonrasında; atık çamur oluşumu, maliyetinin yüksek olması ve bu malzemenin yeniden kullanılabilirliğinin düşük olması araştırmacıları alternatif arayışına yönlendirmiştir.

Aktif karbonun toplam yüzey alanı, gözenek yapısı ve dağılımı, yüzeyde bulunan fonksiyonel gruplar, aktif karbonun adsorplama davranışını etkileyen önemli unsurlardır.

Adsorpsiyonda, aktif karbonun üzerinde bulunan yüzey komplekslerinin yapısı ve miktarı önemli bir rol oynamaktadır. Bu malzemenin adsorplama özelliği, yüzeyde bulunan oksijen içeren fonksiyonel grupların mevcudiyetinden önemli ölçüde etkilenmektedir (Orbak, 2009).

Literatürde aktif karbon ve ona alternatif olarak, boyarmadde gideriminde kullanılan bazı adsorbentlere örnekler Çizelge 4.3'te verilmiştir.

Çizelge 4.3. Boyarmadde gideriminde kullanılan bazı adsorbentler

Boyarmadde Türü	Boyarmadde Adı	Adsorbent	Referans
Asidik Boyarmaddeler	Asit Turuncusu 7	Manyetik grafen/kitosan (nano-adsorbent)	Sheshmani vd., 2014
	Asit Turuncusu 52	Kil	Elmoubarki vd., 2015
	Asit Mavisi 129	Aktif karbon üzerine yüklenen bakıroksit nanopartikülü (CuO-NP-AC)	Nekouei vd., 2015
	Asit Kırmızısı 73 (ASGR) Koyu Asit Mavi 2G (2DBG)	Modifiye bentonit (EPI-bentonit)	Li vd., 2010
	Asit Kırmızısı 151	Organo-bentonit	Baskaralingam vd., 2006
	Asit Mavisi 25	Zeolit	Hernandez-Montoya vd., 2013
	Asit Kırmızısı 57	Sepiyolit	Alkan vd., 2004
Katyonik Boyarmaddeler	Bazik Kırmızısı 46	Kil	Meziti ve Boukerroui, 2012
	Metilen Mavisi	Sepiyolit jel	Aznar vd., 1992
	Metilen Mavisi	Magnezyum silikat	Ferrero F, 2010
	Metilen Mavisi	Sepiyolit ve Organo-sepiyolit	Günhan, 2006
Direkt Boyarmaddeler	Direkt Siyahı 38	Modifiye silika	Kamboh vd., 2014
	Everzol Black B, Everzol Red 3BS, Everzol Yellow 3RS H/C	Doğal sepiyolit ve Modifiye sepiyolit	Armağan vd., 2003
	Remazol Kırmızısı Remazol Sarısı	Sepiyolit ve Organo-sepiyolit	Günhan, 2006
	Reaktif Kırmızısı 22	Aktif sepiyolit	Uğurlu, 2009

5. BİYOSORPSİYON

5.1. Giriş

Biyosorpsiyon, adsorbent olarak biyolojik kökenli malzemeleri kullanan bir adsorpsiyon sürecidir. Biyosorpsiyon teriminindeki “biyo” ön eki, canlı ya da ölü mikroorganizmalardan türetilen bileşen veya ürünü ifade ederken, “sorpsiyon” canlı ya da ölü mikroorganizmaların kirletici ile etkileşimini ifade eder. Biyosorpsiyon; absorpsiyon, adsorpsiyon, iyon değişimi, kompleks oluşturma ve mikro çökelme, elektrostatik etkileşim, şelatlaşma gibi çeşitli mekanizmalara dayanan fizikokimyasal ve metabolizmadan bağımsız bir giderim yöntemi olarak tanımlanmakta olup; canlı ya da ölü biyokütle tarafından, biyolojik olarak parçalanması zor olan, sulu çözeltilerdeki çözünen veya çözünemeyen organik ve inorganik kirleticilerin (başta boyarmaddeler ve metaller olmak üzere, lantanitler, aktinitler, metaloidler ile bu maddelerin çeşitli radyoizotopları, fenoller, pestisitler gibi) uzaklaştırılması amacıyla kullanılmaktadır. (Fomina ve Gadd, 2014). Biyosorbent veya biyokütle olarak adlandırılan maya, alg, bakteri, küf gibi mikroorganizmaların kullanılabildiği bu yöntemde, bitkisel, hayvansal ve biyolojik kökenli çeşitli atıklardan da yararlanılmaktadır (Kılıç vd., 2014).

Biyosorpsiyon; toprakta sorpsiyon, antijen-antikor bağışıklık reaksiyonları, virüs eşleşmesinin ilk aşaması olarak konak hücrelere adsorpsiyonu gibi doğada gerçekleşen olayların önemli bir parçasıdır. Bir anlamda yaşamda gerçekleşen birçok olay biyolojik yüzeyler ile sorbentlerin etkileşiminden kaynaklanmaktadır. Yaşambilimlerinde, biyoteknolojide ve tıpta kullanılan birçok metodolojik yaklaşım da biyosorpsiyon esasına dayanmaktadır. Örneğin; kanser tedavisinde hedefe yönelik ajanların kullanımı, elektron mikroskobunda görüntüleyebilmek için hücrelerin boyanması işlemi, bunlar arasındadır (Fomina ve Gadd, 2014).

Biyosorpsiyonda, mikroorganizmaların hücre duvarındaki temel içerik olan protein ve yağdan oluşan polisakkaritlerin yapısındaki karboksil, hidroksil, tiyol, sülfonat, fosfat, amino ve imidazol gibi fonksiyonel grupların, kirliliğe neden olan moleküller ile etkileşimi veya bağlanması söz konusudur (Gong vd., 2005; Volesky, 2007).

Biyosorpsiyonda canlı hücrelerin kullanıldığı sürece biyoakümülyasyon denilmektedir. Biyoakümülyasyon (biyobirikim), metabolik faaliyetleriyle aktif şekilde

gelişen hücreler tarafından kirleticilerin akümüasyonu (biriktirilmesi) olarak tanımlanabilir.

Ölü hücrelerin kullanıldığı biyosorpsiyon ise, hücre metabolizmasından bağımsız olup, adsorpsiyon, kompleks oluşumu ve iyon değişimi gibi mekanizmaları içermektedir.

Sürekli besiyeri gereksinimi, canlı hücrelerin kirleticiye karşı direnç göstermesi, hücre içine alınan kirleticilerin toksik özellik göstermesi biyoakümüasyonun dezavantajları olarak gösterilebilir. Ölü hücrelerin kullanıldığı biyosorpsiyon çalışmalarında ise, toksisite probleminin olmaması, ölü hücrelerin iyon değiştirme özelliği gösterebilmesi ve canlı hücrelere göre ölü hücrelerin ortam koşullarına daha toleranslı olması gibi avantajlar söz konusudur.

Tekstil boyalarının kimyası çok geniş yelpazede çeşitlilik gösterdiğinden, mikroorganizmalarla olan etkileşimler boyanın kimyasına ve mikrobiyal kütlenin spesifik kimyasına dayanmaktadır. Boyarmadde içeren atıksu çok toksik olduğunda biyosorpsiyon avantajlı olmaktadır.

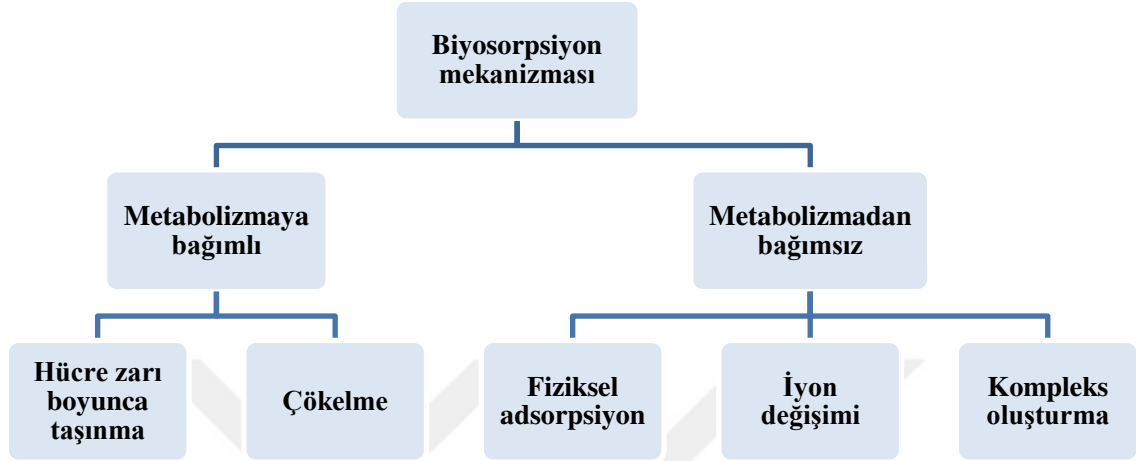
Ölü funguslarla boya gideriminde adsorpsiyon mekanizması; yüklü boya molekülü ve hücre yüzeyindeki elektrostatik çekim dolayısıyla, pH 2-3 arasında gerçekleşmektedir. Fungal biyokütlenin adsorpsiyon kapasitesi, sıcaklık arttıkça boyanın kinetik enerjisi ve yüzey aktivitesi artacağı için artmaktadır. Ancak buna rağmen çok yüksek sıcaklıklarda renk giderimi oranı, adsorbent yüzeylerinin ya da bazı aktif bölgelerin deaktivasyonu ile azalmaktadır.

5.2. Biyosorpsiyon Mekanizması

Biyosorpsiyon süreci aktif ve pasif olarak ikiye ayrılabilir. Aktif süreç metabolizmaya bağlı olup maddelerin canlı hücre içerisinde birikimi olayıdır. Bu süreç biyobirikim olarak adlandırılmakla birlikte biyosorpsiyon, çoğu araştırmacı tarafından sulu ortamdaki maddelerin metabolizmadan bağımsız olarak pasif giderimi olarak tanımlanmaktadır (Volesky, 1990; Malik, 2004; Vijayaraghavan ve Yun, 2008; Gadd, 2009).

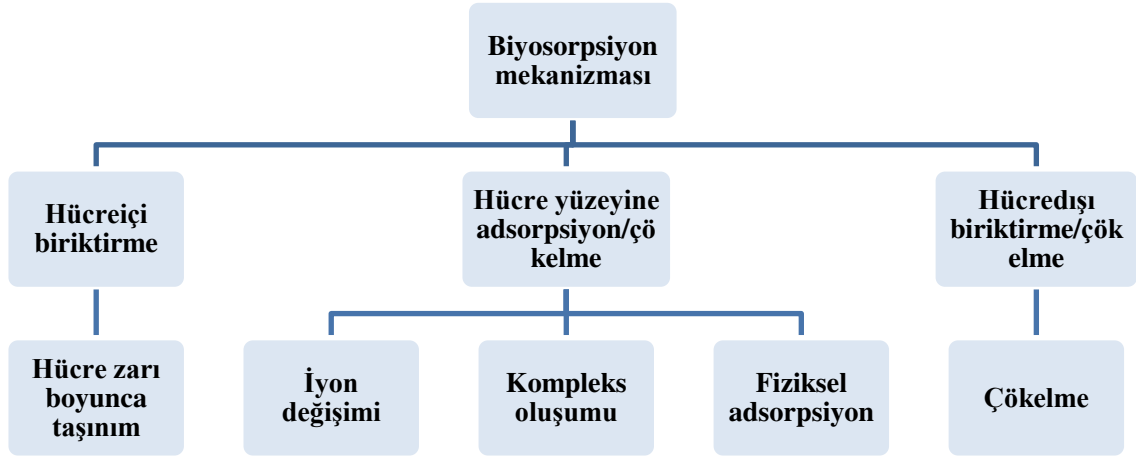
Biyosorpsiyon süreci hızlı ve tersinir olarak gerçekleşir. Bunu, moleküllerin daha yavaş ve tersinmez olarak bağlandığı başka bir süreç izler. Burada, hücre içi protein, lipid gibi yapılara kovalent bağlanma veya vakuollerde birikme gibi mekanizmaların gerçekleştiği düşünülmektedir (Otero vd., 2003, Robinson vd, 2001, Veglio ve

Beolchini, 1997; Vijayaraghavan ve Yun, 2008; Wang ve Chen, 2009; Volesky 2003). Şekil 5.1’de Biyosorpsiyonun hücrel metabolizmaya bağlı olarak sınıflandırılması yer almaktadır.



Şekil 5.1. Biyosorpsiyonun hücrel metabolizmaya bağlı olarak sınıflandırılması (Veglio ve Beolchini, 1997)

Şekil 5.2’de Biyosorpsiyon mekanizmasının biyosorpsiyonun gerçekleştiği yere göre sınıflandırılması yer almaktadır.



Şekil 5.2. Biyosorpsiyonun gerçekleştiği yere göre sınıflandırılması (Veglio and Beolchini, 1997)

5.3. Biyosorpsiyonda Kullanılan Biyosorbentler

Atıksuların biyolojik gideriminde hayvansal ve tarımsal atıklar, maya, alg, bakteri ve küf gibi mikrobiyal kökenli biyokütleler kullanılmıştır. Bu malzemelerin biyosorbent olarak hazırlanması için bir takım ön işlemler gerekebilmektedir. Çizelge 5.1’de literatürde sıklıkla karşılaşılan biyosorbentler verilmiştir.

Çizelge 5.1. Biyosorbent malzemeler

Biyosorbent Malzemeler	
Atıklardan elde edilen biyosorbentler	Mikrobiyal biyosorbentler
• Bitkisel üretim sonucunda oluşan atıklar • Hayvansal üretim sonucunda oluşan atıklar • Tarım ürünlerinin işlenmesi sonucunda oluşan atıklar • Endüstriyel üretim sonucunda oluşan atıklar	• Algler • Bakteriler • Mayalar • Küfler

Genellikle ölü hücrelerin kullanıldığı biyosorpsiyon yöntemi hücre metabolizmasından bağımsız olduğundan proses daha hızlı gerçekleşir fakat buna rağmen kolay kontrol edilebilir. Cansız biyosorbentlerle yapılan biyosorpsiyonun avantajları canlı hücrelerle yapılanlara göre daha fazladır. Canlı hücreler ile çalışıldığında, yüksek kirletici derişimi canlı hücre üzerinde toksik etki yaparak büyümeyi durdurur. Canlı hücre kullanımında ortama metabolik ürünler salınabilmektedir. Bu da arıtılmak istenen suda yeni kirliliklerin oluşması demektir (Wase ve Forster, 1997). Cansız hücrelerde ise böyle bir sorun olmamaktadır. Ayrıca, kirleticinin toksisitesinden ve ortam şartlarından etkilenmezler. Uzun süre depolanabilirler. Biyosorpsiyon için seçilen bazı ölü hücrelerin tekrar tekrar kullanılma olasılığı vardır. Çeşitli kimyasal ön işlemler yapılarak da ölü hücrelerin adsorpsiyon kapasiteleri iyileştirilebilir (Binupriya vd., 2008).

5.3.1. Mikrobiyal biyosorbentler

Son yıllarda denizlerden toplanan algler, aktif çamur sistemlerinden çıkan atık aktif çamurlardan elde edilen çeşitli mikroorganizmalar, sulu ortamlardan özellikle iyonik kirleticilerin ve boyarmaddelerin gideriminde yüksek kapasiteli ve ucuz biyosorbentler olarak karşımıza çıkmaktadır. Çeşitli enzimlerin üretiminde kullanılan filamentöz (ipliksi) funguslar da pek çok ağır metal ve boyarmadde gideriminde sıklıkla tercih edilmektedir (Maurya vd., 2006, Vilar vd., 2007).

Çevre kirliliğiyle mücadelede pahalı yöntemler yerine doğada var olan biyolojik sistemlerin kullanılması önemli araştırma konusu olmuştur. Aktif çamur, endüstriyel kökenli fabrika atıkları, fermentasyon atıkları, fungal, bakteriyel, algal biyokütleler gibi materyaller biyosorbent olarak kullanılmaktadır. Biyomalzemelerden genellikle kurutulmuş ve öğütülmüş olarak yararlanılmakta ve eğer ihtiyaç duyulursa biyosorbentler kirliliğe uygun şekilde kimyasal işlemlerden geçirilmektedir.

5.3.2. Fungal biyosorbentler

Fungal biyosorbentlerin atıksulardan boyarmadde gideriminde kullanımı birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir (Volesky, 1990; Kaushik ve Malik, 2009). *Agaricus*, *Trametes*, *Bjerkandera*, *Pleurotus*, *Phlebia*, *Rhizopus*, *Aspergillus*, *Penicillium* sp. cinsleriyle çeşitli boyarmaddelerin biyosorpsiyonu sonuçları literatürde yer almaktadır (Sen vd.; 2016; Akar vd., 2017; Akar ve Divriklioğlu, 2010; Fu ve Viraraghavan 2000; 2002a; Zheng, 1999; Anjaneya vd., 2009; Aksu ve Balibek 2010). *Aspergillus niger* (Fu ve Viraraghavan, 2002a; Karthikeyan vd., 2010), *Rhizopus oryzae* gibi türler çeşitli boyalar için mükemmel renk giderimi kapasitesine sahip funguslardır (Aksu ve Balibek 2010). *Phanerochaete* sp. çok tercih edilen funguslardandır (Iqbal ve Saeed, 2007; Ghasemi, 2010). Yapılan çalışmalar arasında *Cunninghamella elegans*'ın inaktive misellerinin kullanılması (Prigione vd., 2008), liyofilize ölü *T. versicolor* hücrelerinin kullanılması (Erden vd., 2011) gibi örnekler yer almaktadır. Biyosorpsiyon mekanizması, canlı fungusların boyarmaddeleri gideriminde önemli rol oynayabilmektedir. Ölü hücreler için mekanizma; adsorpsiyon, biriktirme, iyon değişimi gibi fizikokimyasal etkileşimleri içeren biyosorpsiyondur. Bununla birlikte, fungal biyokütle ve karmaşık moleküler yapılara sahip çeşitli boyarmaddeler arasındaki etkileşimler hakkında sınırlı bilgi mevcuttur (Fu ve Viraraghavan, 2002b). Boyalı atıksuyun fungus biyokütlesi ile giderilmesi Kaushik ve Malik (2009) ve Singh (2006) tarafından kapsamlı bir şekilde incelenmiştir.

Fu ve Viraraghavan (2002b), dört farklı boyarmaddenin biyosorpsiyonu esnasında *Aspergillus niger*'in fungal biyokütlesinde bulunan karboksil, amino, fosfat ve lipid fraksiyonları gibi fonksiyonel grupların rollerini inceledikleri çalışmalarında, *A. niger*'in Bazik Mavi 9 biyosorpsiyonunda karboksil ve amino gruplarının; Asit Mavi 29 boyasında ise sadece amino grubunun ana bağlanma bölgesi olduğunu ve elektrostatik çekimin birincil mekanizma olduğu belirtmişlerdir. Kongo kırmızısının

biyosorpsiyonunda; amino, karboksilik asit, fosfat grupları ve lipit fraksiyonlarının hepsinin önemli bağlanma bölgeleri olduğu ve elektrostatik çekimin yanı sıra, diğer mekanizmaların da biyosorpsiyona dahil olduğu anlaşılmıştır. Dispers kırmızı 1'in biyosorpsiyon mekanizması olarak ise, elektrostatik çekimle birlikte fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon görülürken, amino grubu ve lipit fraksiyonları ana bağlanma bölgeleri olarak bulunmuştur.

Araştırmalar, bazı ön işlemlerin biyokütlenin adsorpsiyon kapasitesini artırabileceğini göstermiştir. Ön işlem yöntemleri arasında otoklavlama veya biyokütlenin formaldehit gibi organik kimyasal maddelerle ya da NaOH, H₂SO₄, NaHCO₃ ve CaCl₂ gibi inorganik kimyasallar ile muamele edilmesi yer almaktadır. Bunun yanında farklı adsorbentlerle yapılan terkiplerle veya immobilize biyokütlelerle adsorpsiyon kapasitesini artırmaya yönelik deneysel çalışmalar hızla devam etmektedir. Çizelge 5.2'te bazı fungal kültürlerle yapılmış boyarmadde biyosorpsiyon çalışmalarına örnekler yer almaktadır.

Çizelge 5.2. Bazı fungal kültürlerle yapılmış boyarmadde biyosorpsiyon çalışmaları

FUNGAL KÜLTÜR	BOYARMADDE	REFERANS
<i>Aspergillus fumigatus</i>	Metilen mavisi	Kabbout ve Taha, 2014
<i>Aspergillus foetidus</i>	Drimaren kırmızısı, Drimaren mavisi	Sumathi ve Manju, 2000
<i>Aspergillus niger</i>	Direkt Mavisi 199	Xiong vd., 2010
<i>Trametes versicolor</i>	Direkt mavi 1, Direkt kırmızı 128	Bayramoğlu ve Arıca, 2007
<i>Thamnidium elegans</i>	Metil viyole Reaktif kırmızısı 198	Akar vd., 2013a
<i>Aspergillus niger</i> , <i>Rhizopus arrhizus</i> , <i>Trametes versicolor</i>	Gryfalan siyah RL	Aksu ve Karabayır, 2008
<i>Agaricus bisporus</i>	Asit kırmızısı 44	Akar vd., 2009
<i>Rhizopus arrhizus</i>	Gemazol turkuaz mavisi-G	Aksu ve Çağatay, 2006
<i>Fomes sclerodermus</i> , <i>Phanerochaete chrysosporium</i>	Malahit yeşili	Papinutti ve Forchiassin, 2004
<i>Neurospora crassa</i>	Asit kırmızısı 57	Akar vd., 2006
<i>Rhizopus arrhizus</i>	Reaktif Kırmızısı 4, Reaktif Mavisi 19, Asit Sarısı 194	O'Mahony vd., 2002 Aksu ve Balibek, 2010
<i>Phanerochaete chrysosporium</i> (doğal ve modifiye)	Reaktif Mavisi 4	Bayramoğlu vd., 2006
<i>Penicillium</i> sp.	Asit Moru	Anjaneya vd., 2009
<i>Botrytis cinerea</i>	Reaktif Mavisi 19	Polman ve Breckenridge, 1996
<i>Corynebacterium glutamicum</i>	Reaktif Siyahı 5	Vijayaraghavan ve Yun, 2007

5.4. Biyosorpsiyonun Avantajları ve Dezavantajları

Arıtımda yaygın olarak kullanılan iyon değiştirme, elektrodiyaliz, ters ozmoz gibi geleneksel yöntemler pahalıdır ve zaman zaman bu yöntemlerin boyarmadde uzaklaştırma etkinlikleri çok dūřüktür. Geleneksel yöntemlerin bu dezavantajları dikkate alındığında biyosorpsiyon yönteminin önemli avantajları bu yöntemi arıtımda etkili bir alternatif haline getirmektedir (Gaur vd., 2014).

- Biyosorpsiyon, düşük maliyetli bir teknolojidir, seçicidir ve düşük derişimlerde dahi boyarmaddelerin etkili bir şekilde uzaklaştırılmasını sağlamaktadır.
- Geleneksel yöntemlerin aksine biyosorpsiyon sürecinde biyolojik malzemeler kullanıldığından arıtım işlemi sırasında yoğun bir toksik çamur üretimi söz konusu olmadığından arıtım sonrası ilave kirlilik sorunu söz konusu değildir.
- Endüstriyel katı atıklar, tarımsal atıklar gibi maliyetsiz sorbentler de boyarmadde gideriminde kullanılabilir.
- Diğer çevre dostu sistemlerle birlikte kullanıma da elverişlidir.
- Ölü biyokütlelerle hazırlanmış biyosorbentlerin kullanımı, toksisite ve mikrobiyal kısıtlamaları da ortadan kalkmaktadır.

Önemli avantajları yanısıra, arıtım sürecinde biyosorbent kullanımının bir dezavantajı, kullanılan biyosorbentın biyolojik karakteristiğini yitirebilmesi ve hızlıca doygunluğa ulaşılmasının kontrol edilememesidir. Bu tip dezavantajlar ise biyosorbent malzemeler üzerinde yapılacak kimyasal ve fiziksel modifikasyonlarla aşılabilir (Fulekar, 2010; Gaur vd., 2014).

5.5. Biyokütlenin İmmobilizasyonu

Literatürde bazı biyosorbentlerin geleneksel iyon değişim reçinelerinden daha fazla adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu gösterilmiş olsa da, biyosorbentlerin endüstriyel uygulamalardaki kullanımları fiziksel karakterleriyle ilişkili problemlerde daha da artmaktadır. Mikrobiyal biyosorbentler, düşük yoğunluklu, zayıf mekanik mukavemetli, sertliği az olan küçük parçacıklar olduklarından dolayı problemlidir. Kolon işlemlerinde kullanıldığında katı-sıvı ayırma zorluğu, olası biyokütle şişmesi, tıkanma, zayıf rejenerasyon/yeniden kullanım ve yüksek basınç dūřüřünün gelişmesi gibi sorunlar olabilmektedir. Ancak, bu sorunların çoęu biyokütle immobilizasyon teknikleri kullanılarak çözülebilmektedir. Ayrıca immobilizasyon uygulaması,

biyokütleyi küresel bir şekile dönüştürmektedir ve geleneksel adsorbentler gibi kullanılmasını sağlamaktadır. Ticari adsorbent partikülleri için boyutlar iyi bir dış gözeneklilikle (0,5 ile 1,5 mm arasında) kimyasal ve fiziksel direnç ile değişmektedir. Biyokütlenin immobilizasyonu, geleneksel reaktör teknolojisinde daha büyük sistemlerde, özellikle de dolgu ve akışkan yataklı reaktörlerde kullanım için gereklidir (Park vd., 2010).

5.6. Biyosorpsiyonu Etkileyen Proses Parametreleri

Kirleticilerin uzaklaştırılmasına yönelik biyosorpsiyon teknolojisinin endüstriyel uygulamalarında, belirli bir biyosorbent hedef kirleticiye yönelik giderim veriminin araştırılması çok önemlidir. Kirletici madde alımı, çeşitli fiziksel ve kimyasal faktörlerden etkilenecek olan farklı türlerde biyosorpsiyon işlemlerini içerebilir ve bu faktörler, belirli bir biyosorbent genel biyosorpsiyon performansını (yani biyosorbent alım oranını, hedefin spesifikliğini ve uzaklaştırılan hedef miktarını) belirleyecektir. Bu nedenle, neredeyse tüm araştırmaların ilk adımı çeşitli faktörlerin biyosorpsiyon üzerindeki bireysel ve/veya işbirlikçi etkilerini incelemek olmuştur (Crini ve Badot 2008; Mehta ve Gaur, 2005; Chandana Lakshmi vd., 2007; Lodeiro vd., 2006; Gupta ve Mohapatra, 2003; Modak ve Natarajan, 1995).

Boyarmaddeler ve iyonik metaller gibi adsorptif kirleticilerin uzaklaştırılmasına yönelik kesikli biyosorpsiyon işlemlerinde ortamın pH'sı, sıcaklığı, iyonik şiddeti, başlangıç kirletici derişimi, biyosorbent dozajı, biyosorbent parçacık boyutu, çalkalama hızı ve ortamda bulunan diğer kirleticiler önemli faktörler arasında yer alır. Bu faktörler arasında pH, biyosorpsiyonla giderimin en önemli belirleyicisi olarak görülmektedir. pH; kirleticilerin çözelti kimyasını, biyosorbentlerdeki fonksiyonel grupların aktivitesini ve çözelti içerisinde birlikte bulunan iyonlarla olan rekabeti etkiler (Vijayaraghavan ve Yun, 2008). Genel olarak, çözeltinin pH'ı arttıkça, bazik boyaların ya da katyonik metallerin biyosorptif giderimi artarken, asidik boyaların ya da anyonik metallerin giderimi azalır. Bazı durumlarda daha yüksek pH, katyonik metallerin çökmesine neden olur ve bu durumda nötr koşullar oluşur. Sıcaklık, biyosorpsiyonu 20-35°C aralığında daha az oranda etkiliyor gibi görünmektedir (Veglio ve Beolchini, 1997). Çoğu adsorptif kirleticinin biyosorpsiyon giderimi endotermiktir, bu nedenle daha yüksek sıcaklık genellikle adsorbent yüzey aktivitesini ve kinetik enerjisini artırdığından biyosorpsiyon giderimi artar (Vijayaraghavan ve Yun, 2008). Bununla birlikte yüksek

sıcaklık biyosorbentte fiziksel hasara neden olabilir; bu nedenle oda sıcaklığı genellikle biyosorpsiyon işlemleri için uygun sıcaklık olmaktadır. Kontrollü laboratuvar koşullarından farklı olarak, endüstriyel atıksular hedef de dahil olmak üzere çeşitli kirleticiler içerir. Bu nedenle, iyonik şiddetin ve rakip iyonların inhibe edici etkilerinin araştırılmasına ihtiyaç vardır. Bu faktörler, bağlayıcı bölgeler için adsorbatla rekabet ederek, aktivitesini değiştirerek veya onunla kompleksler oluşturarak hedef kirleticinin biyosorptif giderimini etkiler.

Diğer işlem faktörlerinin, adsorptif kirleticilerin biyosorpsiyon giderimi üzerindeki etkileri Çizelge 5.3'te kısaca özetlenmiştir.

Çizelge 5.3. Kesikli işlem faktörlerinin boyarmaddeler ve metaller gibi adsorptif kirleticilerin biyosorpsiyon giderimi üzerindeki etkileri (Park, 2010).

Proses faktörleri	Kirleticilerin Biyosorpsiyon Üzerine Etkisi
Çözelti pH'ı ↑	Bazik boyaların ve katyonik metallerin biyosorptif giderimini artırırken, asidik boyaların veya anyonik metallerin giderimini azaltır.
Sıcaklık ↑	Genellikle adsorbatın yüzey aktivitesini ve kinetik enerjisini artırarak adsorptif kirleticinin biyosorptif giderimini artırır ancak biyosorbentın fiziksel yapısına zarar verebilir.
İyonik kuvvet ↑	Biyosorbent bağlanma bölgeleri için adsorbatla rekabet ederek adsorptif kirleticinin biyosorptif uzaklaştırılmasını azaltır.
Başlangıç kirletici konsantrasyonu ↑	Biyosorbatın birim ağırlığı başına kirlilik biyosorplama miktarını artırırken, giderim verimini düşürür.
Biyosorbent dozajı ↓	Biyosorbentın daha fazla yüzey alanı sayesinde kesikli işlem için elverişlidir, ancak düşük mekanik mukavemetin ve kolonun tıkanması nedeniyle kolon işlemi için uygun değildir.
Çalkalama hızı ↑	Kütle transfer direncini en aza indirerek adsorptif kirleticinin biyosorpsiyon giderim oranını artırır, ancak biyosorbentın fiziksel yapısına zarar verebilir.
Diğer kirleticilerin konsantrasyonu ↑	Bir aradaki kirleticilerin bağlanma bölgelerine yönelik hedef kirletici ile rekabet ederse veya onunla herhangi bir kompleks oluşturursa, diğer kirleticilerin daha yüksek konsantrasyonda bulunması, hedef kirleticinin biyosorptif giderimini azaltacaktır.

5.7. Biyosorpsiyon Verimine Yönelik Biyokütle Modifikasyonu Uygulamaları

Biyosorpsiyon süreci öncelikle biyokütlenin yüzeyinde gerçekleştiğinden, yüzey modifikasyonu biyosorptif kapasiteyi ve fonksiyonunu büyük ölçüde değiştirebilir (Orbak, 2009; Ngah ve Hanafiah, 2008). Bu amaçla literatürde bir dizi kimyasal, fiziksel ve diğer modifikasyon yöntemleri kullanılmıştır. Bazı durumlarda bir biyokütle şeklinde mevcut olan bir hedef kimyasal grup, bu gruba bağlı olan biyosorpsiyon mekanizmasını karakterize etmek için kimyasal olarak modifiye edilecektir. Buna iyi bir örnek, ham biyokütlenin kömürlere veya aktif karbonlara dönüştürülmesi için fiziksel

ve/veya kimyasal modifikasyonu olabilir (Ioannidou ve Zabaniotou, 2007; Suhas vd., 2007).

Çizelge 5.4, daha iyi biyosorbentler hazırlamak için literatürde bulunabilecek bir dizi modifikasyon yöntemini göstermektedir. Normalde fiziksel modifikasyon çok basit ve ucuzdur ancak, genellikle kimyasal modifikasyondan daha az etkilidir. Çeşitli kimyasal modifikasyon yöntemleri arasında basitliği ve etkinliği nedeniyle kimyasal ön işlem (yıkama) tercih edilmiştir (Vijayaraghavan ve Yun, 2008). Çoğu durumda asit yıkama, çözünebilir organik veya inorganik bileşiklerin ham biyokütleden ekstraksiyonu ve/veya biyokimyasını değiştirmek yoluyla bazik boyalar ve katyonik metaller için biyosorbentlerin kapasitesini artırabilir. Bununla birlikte bazı kimyasallar biyosorbentte ciddi biyokütle kayıplarına (yapısal hasara) ve de biyosorptif kapasitede düşüşe neden olabilir. Bir biyosorbentin biyosorptif kapasitesinin artırılması, fonksiyonel grupların geliştirilmesi veya modifikasyonu ile elde edilebilir (Vijayaraghavan ve Yun, 2008; Ngah vd., 2008). Ham biyokütle ayrıca hedef kirleticinin biyosorpsiyonunu inhibe eden bazı gruplara sahip olabilir, bu nedenle inhibe edici grupların kimyasal olarak elimine edilmesiyle daha iyi bir biyosorbent üretilenektir (Ngah vd., 2008). Bağlayıcı grupları bir biyosorbentin yüzeyine sokmanın başka etkili yolu, uzun polimer zincirlerinin ham biyokütle yüzeyine doğrudan aşılması veya akrilik asit, akrilamid, akrilonitril, etilendiamin, hidroksilamin, glisidil ve üre gibi monomerlerin polimerizasyonudur (O'Connell vd., 2008). Polimerizasyon reaksiyonlarını başlatmak için aktif bölgeler (serbest radikal veya iyonik kimyasal gruplar) oluşturma metodolojisine göre, yüksek enerji radyasyonu, fotokimyasal ve kimyasal başlatma aşılması dahil olmak üzere 3 çeşit tipik başlatma metodu kullanılmıştır.

Mikrobiyal biyokütle kullanılan durumlarda, biyosorptif kapasite kültür koşulları optimize edilerek veya ekimde bazı aşamalarda genetik mühendisliği teknikleri kullanılarak artırılabilir. Genetik modifikasyon, özellikle bir fermantasyon işleminde genetiği değiştirilmiş mikroorganizma kullanıldığında mümkün olacaktır. Yukarıda belirtilen teknikleri kullanarak çeşitli ham biyokütle formlarından mükemmel biyosorbentler hazırlanabilir. Bununla birlikte modifikasyonlar, biyosorbentin ticari maliyetini artırarak bunları insan yapımı iyon değişim reçinelerinin fiyat aralığına yaklaştırır. Biyosorbentlerin en büyük avantajının, iyon değişimi gibi ticari adsorbentlere göre düşük maliyetli olduğu unutulmamalıdır.

Çizelge 5.4. Ham biyokütleyi daha iyi biyosorbentlere dönüştürmek için modifikasyon yöntemleri (Park, 2010)

Sınıflandırma	Metodun detayları	
Fiziksel Modifikasyon	Otoklav, buhar, ısı fiziksel modifikasyon kurutma, liyofilizasyon, kesme, öğütme vb.	
Kimyasal Modifikasyon	İşlem Öncesi Yıkama	Asitler (HCl, H ₂ SO ₄ , HNO ₃ , H ₃ PO ₄ , sitrik asit gibi) Alkaliler (NaOH, KOH, NH ₄ OH, Ca(OH) ₂ , gibi) Organik çözücüler (metanol, etanol, aseton, toluen, formaldehit, epiklorohidrin, salisilik asit, NTA, EDTA, SDS, L-sistein, Triton X-100 gibi) ve diğer kimyasallar (NaCl, CaCl ₂ , ZnCl ₂ , Na ₂ CO ₃ , NaHCO ₃ , K ₂ CO ₃ , (NH ₄) ₂ SO ₄ , H ₂ O ₂ , NH ₄ CH ₃ COO gibi)
	Arttırılmış bağlayıcı gruplar	Hidroksil grupların aminasyonu, hidroksil grupların karboksilasyonu, hidroksil grupların fosforilasyonu, amin grubun karboksilasyonu, karboksil grupların aminasyonu, ester grupların saponifikasyonu, sülfonasyon, ksantanasyon, halojenleme, oksidasyon vb.
	Engelleyici Grupların Elenmesi	Karboksil grupların dekarboksilasyonu/elenmesi, amin gruplarının deaminizasyonu/elenmesi
	Aşı polimerleşmesi	Yüksek enerji radyasyon aşılması (δ radyasyona tutma, mikrodalga radyasyonu, elektro manyetik radyasyon gibi) Fotokimyasal ışınlama, (benzoin etileter duyarlaştırıcı dahilli/haricinde, UV ışığı altında akrillenmiş azo boyarmadde ve aromatik ketonlar) ve kimyasal başlangıç aşılması (seryum iyonları kullanılarak, permanganat iyonları, demirli amonyumnitrat iyonlar/H ₂ O ₂ , KMnO/sitrik asit vb)
Hücre Modifikasyonu (Büyüme Aşamasında)	Kültür Optimizasyonu	Biyosorpsiyon kapasitesi artırılmış hücrelerin kültür şartlarının optimizasyonu
	Genetik Mühendisliği	Sistin zengini peptitlerin aşırı ifadesi (glutatyon, fitoşelatinler, metallothionein vb.) ve hücre yüzeyindeki hibrit proteinlerin ifadesi

Çalışmalarında Fu ve Viraraghavan (2000; 2001), canlı *A. niger* biyokütlesinin otoklavlanması ve 0,1M NaOH, 0,1M HCl, 0,1M H₂SO₄ gibi kimyasallarla muamelesi yöntemini kullanmıştır. Otoklavlamanın, Bazik Mavi 9'un biyosorpsiyon kapasitesini 1,17 mg g⁻¹'den 18,54 mg g⁻¹'a çıkardığı, 0,1M H₂SO₄ ön işleminin Asit Mavi 29'un biyorpsiyon kapasitesini 6,63 mg g⁻¹'den 13,83 mg g⁻¹'a çıkardığı tespit edilmiştir.

Otoklavlamanın fungus yapısını parçalayabileceği böylelikle boya için potansiyel bağlama alanlarını açığa çıkarabileceği ve asit ön işleminin yüklü fungal biyokütlenin negatif yüklü yüzeyini pozitif yüklü bir yüzeye çevirmesiyle, boyanın fungal biyokütleyle arasındaki çekimin artırabileceği ileri sürülmüştür. Asit Mavi 29, anyonik bir boyarmaddedir.

Arıca ve Bayramoğlu (2007), fungal biyokütle olan *Lentinus sajor-caju*'nun 100°C'de 10 dk. ısıtıl işleminden geçirilmesi sonrasında, 0,1M NaOH ile baz muamelesinin, Reaktif kırmızı 120'nin giderimi için fungal biyokütlenin biyosorpsiyon kapasitesini düşürdüğünü gözlemlemişlerdir.

Çizelge 5.5'te fiziksel ve kimyasal ön işlem uygulanmış bazı fungal kültürlerin biyosorpsiyon kapasiteleri verilmiştir.

Çizelge 5.5. Çeşitli fiziksel ve kimyasal ön işleme tabi tutulmuş fungal kültürler ve biyosorpsiyon kapasiteleri (Kaushik ve Malik, 2009)

FUNGAL KÜLTÜR	BOYAR MADDE DERİŞİMİ (mg L ⁻¹)	PARAMET-RELER	ÖN İŞLEM	BİYOSORPSİYON KAPASİTESİ (mg g ⁻¹)	REFERANS
<i>Aspergillus niger</i>	Kongo Kırmızısı (50 mg L ⁻¹)	pH: 6,5 Sıcaklık: 23 °C	Doğal	12,1	Fu and Viraraghavan, 2002a, b
			NaHCO ₃ (0,1 M)	14,72	
			NaOH (0,1 M)	11,17	
			Na ₂ CO ₃ (0,1 M)	7,29	
			CaCl ₂ (0,1 M)	13,93	
<i>Aspergillus foetidus</i> (2g L ⁻¹)	Reaktif Siyahı 5 (100 mg L ⁻¹)	pH: 2-3 Sıcaklık: 30 °C	Doğal: 30 °C	65	Patel ve Suresh, 2008
			NaOH: 30 °C (0,1 M)	92	
<i>Rhizopus stolonifer</i> (1g L ⁻¹)	Bromofenol mavisi (400 mg L ⁻¹)	pH: 2 Sıcaklık: 25°C	Doğal	280	Zeroual vd., 2006
			Otoklav	317	
			NaHCO ₃	352	
			NaOH	385	
<i>Trametes versicolor</i> (20 g L ⁻¹ yaş ağırlık)	Kongo Kırmızısı (50 mg L ⁻¹)	pH:7 Sıcaklık: 30 °C	Canlı	42,35	Binupriya vd., 2008
			Otoklav	46,06	
			H ₂ PO ₃ (%10 v/v)	26,16	
			NaOH (0.5 N)	22,42	
<i>Trametes versicolor</i> (5 g L ⁻¹ yaş ağırlık)	Direkt Mavisi 1 (800 mg L ⁻¹)	pH:6	Doğal	101,1	Bayramoğlu ve Arica, 2007
			Isıl işlem	152,3	
	Direkt Kırmızısı 128 (800 mg L ⁻¹)	pH:3 Sıcaklık: 25 °C	Doğal	189,7	
			Isıl işlem	224,5	
<i>Lentinus sajor-caju</i> (1g L ⁻¹)	Rektif Kırmızısı 120 (800 mg L ⁻¹)	pH:3 Sıcaklık: 25 °C	Doğal	117,8	Arica ve Bayramoğlu, 2007
			Isıl işlem	182,9	
			HCl (0,1 M)	138,6	
			NaOH (0,1 M)	57,2	

5.8. Biyosorpsiyon Teknolojisinin Ticari Uygulamaları

Birçok uzmanın bahsettiği gibi biyosorpsiyon, boyarmadde ve/veya metal içeren endüstriyel atıksuların arıtılması için güçlü bir alternatif tekniktir (Aksu, 2005; Vijayaraghavan ve Yun, 2008; Volesky, 2007). Bazı biyosorbentler metalleri sulu çözeltilerden uzaklaştırmak için ticarileştirilmiş olsa da (Bkz. Çizelge 5.6), bilindiği kadarıyla bu adsorbentleri kullanan endüstriyel bir tesis mevcut değildir. Bu nedenle

biyosorpsiyonun piyasa tarihi göz önüne alındığında henüz kanıtlanmış bir teknoloji değildir (Tsezos, 2001; Vijayaraghavan ve Yun, 2008). Biyosorpsiyon üzerine yapılan araştırmalar arasında çoğunlukla kolonlar kullanılarak sınırlı sayıda da olsa endüstriyel ölçeğe yakın sonuçlar elde edilmiştir (Michalak vd., 2013).

Biyosorpsiyon çalışmaları 1980’lerde hız kazanmıştır. Bu dönemde çeşitli doğal biyokütlenin biyosorpsiyon yeteneği araştırılırken, ilerleyen zamanda immobilize biyokütleler geliştirilmiştir. 1980’lerin başında ABD ve Kanada’da uranyum elementinin sulu ortamdan uzaklaştırılması amacıyla bir araştırma merkezi kurulmuştur (He ve Chen, 2014, Tsezos 2001). Günümüze kadar yapılan biyosorpsiyon çalışmaları, biyokütlenin immobilizasyonu uygulamalarının önemini göstermektedir (Wang ve Chen, 2009; Vijayaraghavan vd., 2007; Zhang vd., 2007; Mata vd., 2009; Rodríguez Couto, 2009; Mundra vd., 2007).

Çizelge 5.6. Ticarileştirilmiş biyosorbentler (Park, 2010).

Ürünler	Notlar
AlgaSORB™	Tatlısu alglerinden üretilen biyosorbent; silika üzerine immobilize edilmiş <i>Chlorella vulgaris</i>
B.V. Sorbex Biosorbent	Deniz yosunu dahil çeşitli kaynaklardan üretilmiş algler
AMT-Bioclaim™	Polietilamin ve glutaraldehit ile immobilize edilerek <i>Bacillus</i> sp.den üretilen biyosorbent
Bio-Fix	Gözenekli propilen boncuklarla immobilize edilerek algler dahil çeşitli kaynaklardan üretilen biyosorbent
RACHO Bio-Beads	Organik polimer içerisinde immobilize edilerek turba yosunu dahil çeşitli kaynaklarla hazırlanmış biyosorbent

6. DENEYSEL ÇALIŞMALARDA KULLANILAN MALZEMELER VE UYGULANAN YÖNTEMLER

6.1. Deneylerde Kullanılan Cihazlar

- *Analitik Terazî (Sartorius CPA2245)*: Kurutulmuş biyosorbentlerin, besiyerlerinin ve boyarmaddelerin tartılmasında kullanılmıştır.
- *Ultra Saf Su Cihazı (Sartorius Arium 611VF)*: Çözeltileri hazırlamak için gereken ultra saf suyun eldesinde kullanılmıştır. Suyun iletkenliği 25 °C’de yaklaşık olarak 0,070 µS/cm’dir.
- *Etüv (Nüve FN 500)*: Biyosorbentlerin ve cam malzemelerin kurutulmasında kullanılmıştır.
- *pH metre (Thermo Scientific Orion 3-Star)*: Farklı derişimlerdeki boyarmadde çözeltilerinin pH değerlerini ölçmek amacıyla kullanılmıştır.
- *Basınçlı Buhar Sterilizatörü (Hiclave HG-80 Otoklav)*: Hazırlanan besiyerlerinin ve saf suyun sterilizasyonunda kullanılmıştır.
- *İnkübatör (Medcenter Incucell 55)*: Fungusların uygun sıcaklıkta inkübasyonu için kullanılmıştır.
- *Çalkalamalı İnkübatör (Zhicheng ZHWY-2102C)*: Uygun parametrelerde fungusların sıvı besiyerinde çoğaltılması, farklı sıcaklıktaki kesikli deney çalışmalarında uygun ortamın hazırlanması amacıyla kullanılmıştır.
- *Vakumlu Süzme Seti (Diaphragm Vacuum Pump GM-0,5011)*: Biyosorpsiyonda kullanılacak fungusların sıvı besiyerinden ayrılması amacıyla kullanılmıştır.
- *Steril Kabin (Thermo Scientific Hera Safe Thermo Electron LED GMBH)*: Küfleri kontaminasyondan önlemek amacıyla kullanılmıştır.
- *Santrifüj (Hettich Zentrifugen Universal 320-R)*: Biyosorpsiyondan sonra pelletin çöktürülerek çözeltiden kolayca ayrılması amacıyla kullanılmıştır.
- *UV-Vis. Spektrofotometresi (Shimadzu UV-2600)*: Biyosorpsiyon sonrasında çözeltide kalan boyarmadde derişimlerinin tayininde kullanılmıştır.
- *Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM, Zeiss Ultra Plus EVO 50 EP)*: Biyosorbentlerin yüzey görüntülerini elde etmek amacıyla kullanılmıştır.

- *FT-IR Spektrofotometresi:* Geliştirilen sorbentlerin yüzeylerinde bulunan ve KK biyosorpsiyonunda etkili olabilecek olası fonksiyonel gruplar Perkin–Elmer Spectrum 100 spektrofotometresi ile analiz edilmiştir.

6.2. Deneylerde Kullanılan Malzemeler

6.2.1. Kongo kırmızısı

Yapılan tez çalışmasında kullanılan boyarmaddenin kimyasal yapısı ve bazı fiziksel özellikleri Çizelge 6.1’de verilmiştir. Kongo Kırmızısı Fen Fakültesi Fizik Laboratuvarından temin edilmiştir ve herhangi bir saflaştırma işlemi uygulamaksızın kullanılmıştır.

Çizelge 6.1. Kongo Kırmızısı ve bazı özellikleri (<https://www.sigmaaldrich.com>, Hptt-9)

Boyarmadde	Simge	Molekül Yapısı ve Fotoğrafi	Mol Kütlesi (g/mol)	λ_{maks} (nm)	Kapalı Formülü ve Diğer Özellikleri
Kongo Kırmızısı (Congo Red; Congo Red4B, Rosso Congo; Direct Red 28, Cotton Red)	KK		696,67	497	$\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{Na}_2\text{O}_6\text{S}_2$ R.İ*: 22120 EC numarası: 209-358-4 Anyonik boyarmadde Boya içeriği $\geq$ %35

R.İ*: Renk İndeksi

6.2.2. Fungal kültürler

Bu tez çalışmasında ESTÜ, Çevre Sorunları Uygulama ve Araştırma Merkezi Mikrobiyoloji Laboratuvarında Otomotiv sanayi atıksuyundan izole edilen, saflaştırılan ve morfolojik tanımlaması yapılan *Aspergillus terreus* ve *Aspergillus fumigatus* kültürleri kullanılmıştır.

6.2.3. Sepiyolit

Çalışmada destek malzeme olarak kullanılan doğal sepiyolit Eskişehir–Sivrihisar mevkii Yörme sahasından (Doğuş Madencilik San. ve Tic. A.Ş.) temin edilmiştir.

6.2.4. Hekzadesil trimetil amonyum bromür (HDTMA)

Çalışmada doğal sepiyolitın yüzey modifikasyonunda kullanılan katyonik özellikteki yüzey aktif maddenin özellikleri: kapalı formülü: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$; üretici firma: Sigma-Aldrich; saflığı: %99; molekül ağırlığı: $364,46 \text{ g mol}^{-1}$ 'dür.

6.3. Sorbentlerin Hazırlanması İşlemi

6.3.1. HDTMA-sepiyolitlerin hazırlanması

Öncelikle, sepiyolit ultrasaf su ile yıkanarak içerisinde bulunabilecek safsızlıklarından arındırılmış, daha sonra süzülerek 120°C 'de etüvde kurutulmuş ve öğütülerek $63 \mu\text{m}$ 'lik bir Fritsch marka elek ile elenmiş ve deneylerde elek altına geçen numune kullanılmıştır.

Daha sonraki adımda Na-sepiyolit hazırlamak için öğütülmüş ($63 \mu\text{m}$ altı) 20 g sepiyolit üzerine 400 mL 0,1 M'lık NaCl çözeltisi eklenerek 1000 mL'lik erlenler içerisinde 24 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Bundan sonra, karışım süzölmüş ve elde edilen süzöntüye 0,1 M'lık AgNO_3 çözeltisi ile klor testi uygulanmıştır. Test negatif sonuç verinceye kadar deiyonize su ile numuneler yıkanmıştır. Elde edilen Na-sepiyolit etüvde 80°C 'de 12 saat boyunca kurutulmuştur. Öğütülen numuneler $63 \mu\text{m}$ 'lik elekten geçirilerek elek altında kalan sepiyolit kullanılmıştır.

Na-sepiyoliti modifiye etmek için 25 g Na-sepiyolit 5×10^{-3} M'lık 250 mL HDTMA çözeltisi ile çalkalamalı inkübatörde 150 rpm'de 23°C 'de 24 saat boyunca karıştırılmıştır. Karışım süzülerek elde edilen katı süzöntüde var olan bromürlerin uzaklaştırılması için süzöntü birkaç kez yıkanmıştır. Etüvde 60°C 'de 12 saat kurutularak yine tungsten havanda öğütülmüş ve $63 \mu\text{m}$ 'lik elekten elenerek HDTMA-sepiyolit elde edilmiştir (Dikmen, 2013).



Şekil.6.1. Doğal sepiyolit (solda) ve HDTMA-sepiyolit (sağda) görüntüsü

6.3.2. Serbest biyosorbentlerin hazırlanması

A. fumigatus ve *A. terreus* fungal kültürleri, Malt Ekstrakt Agar (MEA) yatık besiyerine ekimleri yapılarak, inkübatörde MEA yatık besiyerinde 25°C’de 7 gün inkübe edilmiştir. Hemen arkasından Malt Ekstrakt Broth (MEB) sıvı besiyerine ekimleri yapılmıştır. Sıvı besiyeri, 250 mL’lik erlenlere 150’şer mL olarak aktarılmış ve erlenlerin ağızları pamukla kapatılıp pamuğun üzeri alüminyum folyo ile kaplanmıştır. Otoklavda 121°C’de 20 dk. süreyle sterilizasyon sağlanmıştır. Bir haftalık ekim sonucu MEA yatık besiyeride hazırlanan *A. fumigatus* ve *A. terreus* ekim kültürlerinin üzerine 10 mL saf su eklenip öze ile karıştırılarak sporların suya geçmesi sağlanmıştır. Sonrasında bu spor süspansiyonu, steril edilen sıvı besiyeri içeren erlenlere aseptik koşullarda eşit miktarlarda (5 mL) aktarılmıştır. Ekimi yapılan kültürler, dairesel çalkalayıcı üzerinde 25°C sıcaklık ve 150 rpm çalkalama hızında 7 gün süreyle inkübasyona bırakılmıştır.

Sıvı besiyerinde 7 günlük inkübasyonun sonunda elde edilen biyokütle, vakumda süzme işlemiyle besiyerinden ayrılmış ve saf su ile yıkandıktan sonra petrilere yayılarak 30°C’de kurumaya bırakılmıştır. Kurutulan biyoküteller, havanda dövülerek öğütülmüştür. İki ayrı çapta elek (500 ve 250 µm) ile elenerek biyoküteller çalışmalarda kullanılmak üzere petrilere saklanmıştır.



Şekil 6.2. *A. terreus* fungal biyokütlesinin etüvde kurutulmasından sonraki görünümü

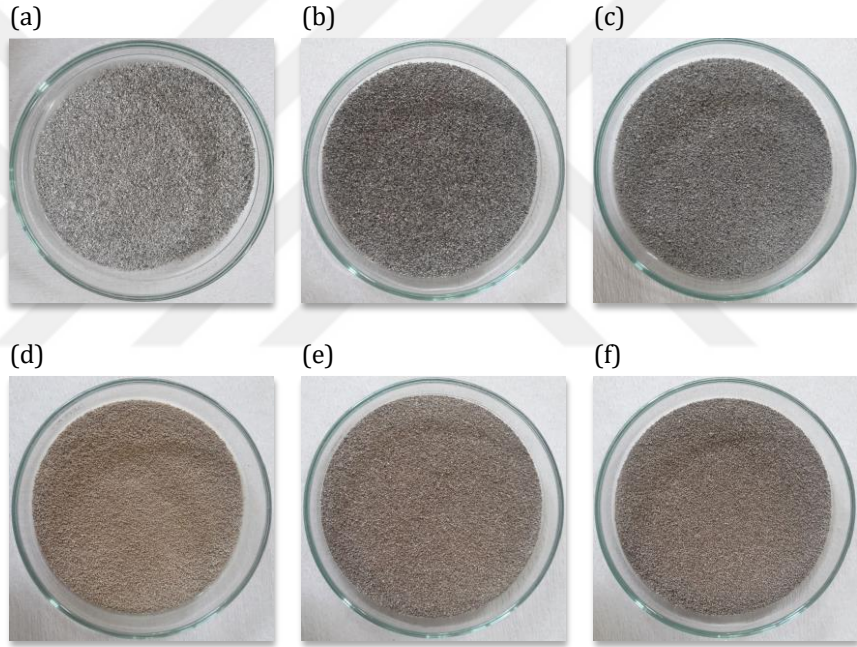
6.3.3. İmmobilize biyosorbentlerin hazırlanması

A. fumigatus ve *A. terreus* hücrelerinin immobilizasyonları için, parçacık boyutu -500+125 μm aralığındaki doğal ve HDTMA-sepiyolitler kullanılmıştır. Serbest biyosorbent hazırlama işlemleri kurutma aşaması da dâhil olmak üzere tamamlandıktan sonra, immobilizasyon için 250 mL'lik erlenlere 190 mL saf su konularak (otoklavda 121°C'de 20 dk. süreyle sterilizasyon sağlanmıştır) her bir erlene çalışılacak kurutulmuş fungal kültürden 10'ar g ilave edilmiştir. Saf su içerisindeki fungal kültür, dairesel çalkalayıcı üzerinde 25°C sıcaklık ve 150 rpm çalkalama hızında 3 gün boyunca inkübasyona bırakılmıştır. Sonrasında, fungal kültürün olduğu aynı erlenlere 10'ar g çalışılacak sepiyolit eklenerek aynı şartlarda 4 gün süreyle inkübasyona devam edilmiştir.

Ultra saf su içerisindeki toplam 7 günlük inkübasyonun sonunda elde edilen immobilize biyokütle, vakumda süzme işleminin ardından petrilere yayılarak 30°C'de kurumaya bırakılmıştır. Kurutulan biyoküteller havanda dövülerek öğütülmüştür. İki ayrı çapta elek (500 ve 250 μm) kullanılarak biyoküteller elenmiştir ve daha sonra çalışmalarda kullanılmak üzere petrilere saklanmıştır.



Şekil 6.3. *Süzme işleminden önce immobilize edilmiş örneklerin görüntüsü*



Şekil 6.4. *Öğütülüp elekten geçirildikten sonra çalışmada kullanılan serbest ve immobilize sorbentlerin görüntüsü (a) A. fumigatus (b) DS-A. fumigatus (c) MS-A. fumigatus (d) A. terreus (e) DS-A. terreus (f) MS-A. terreus*

6.4. Kongo Kırmızısı Çözeltilerinin Hazırlanması

İstenilen derişimlerdeki KK çözeltileri daha önce hazırlanmış olan 1500 mg L^{-1} derişimindeki stok KK çözeltisinden gerekli seyreltmeler yapılarak hazırlanmıştır. 1500 mg L^{-1} KK stok çözeltisi hazırlamak için 1,5 g boyarmaddeden tartılarak 1000 mL ultra saf su ile bir balon joje içinde hazırlanmıştır. Stok ve seyreltilmiş çözeltiler için pH değerleri 7,45-8,75 aralığında ölçülmüştür.

6.5. Sorpsiyon Çalışmaları

KK boyarmadde gideriminde *A. fumigatus*, *A. terreus* ve bunların immobilize formları ile doğal ve modifiye sepiyolit sorbent olarak kullanıldı. Çözeltiler doğal pH ortamında tutularak (7,45-8,75), farklı derişimlerdeki 25 mL hacimdeki çözeltilerin bulunduğu erlenler üzerine sorbentler ilave edilerek kesikli sistemde sorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. KK boyarmaddesinin kesikli sistemde sorpsiyon yoluyla giderim etkinliğini en yüksek seviyede tutacak optimum koşullar araştırılmıştır. Bu amaçla, en uygun sorbent miktarı, denge süresi, başlangıç boyarmadde derişimi ve sıcaklık parametrelerinin etkisi incelenmiştir. Her sorpsiyon işlemi sonrası sorbent ile çözeltiler santrifüj yardımıyla 8000 devir dk⁻¹'da 5 dk santrifüjlenerek ayrılmış ve çözeltilerde kalan boyarmadde derişimleri UV-Vis. Spektrofotometresinde 497 nm'de tayin edilmiştir. Eş. (6.1) kullanılarak sorpsiyon kapasitesi hesaplanmıştır.

$$q = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \cdot V \quad (6.1)$$

Çizelge 6.2'de deneysel çalışmada kullanılan sorbentler ve kısaltmaları yer almaktadır.

Çizelge 6.2. Deneysel çalışmada kullanılan sorbentler ve kısaltmaları

Deneysel Çalışmada Kullanılan Sorbentler		Sorbentlerin Kısaltması
1	<i>A. fumigatus</i>	<i>A. fumigatus</i>
2	<i>A. terreus</i>	<i>A. terreus</i>
3	Doğal sepiyolitle immobilize edilmiş <i>A. fumigatus</i>	DS- <i>A. fumigatus</i>
4	Doğal sepiyolitle immobilize edilmiş <i>A. terreus</i>	DS- <i>A. terreus</i>
5	HDTMA-sepiyolitle (modifiye sepiyolitle) immobilize edilmiş <i>A. fumigatus</i>	MS- <i>A. fumigatus</i>
6	HDTMA-sepiyolitle (modifiye sepiyolitle) immobilize edilmiş <i>A. terreus</i>	MS- <i>A. terreus</i>
7	Doğal sepiyolit	DS
8	Modifiye sepiyolit (HDTMA-sepiyolit)	MS

Sorpsiyon işleminde sorbent miktarının etkisini belirlemek amacıyla, kullanılan sorbent miktarı 0,4–15,6 g L⁻¹ aralığında değiştirilerek, deneyler 25°C'de ve 180 dk.'da gerçekleştirilmiştir.

Sorpsiyon denge süresi, 25°C sıcaklıkta ve 5-240 dk. aralığında incelenmiştir. Bu aşamada, gruplara göre belirlenen optimum sorbent miktarları kullanılmıştır.

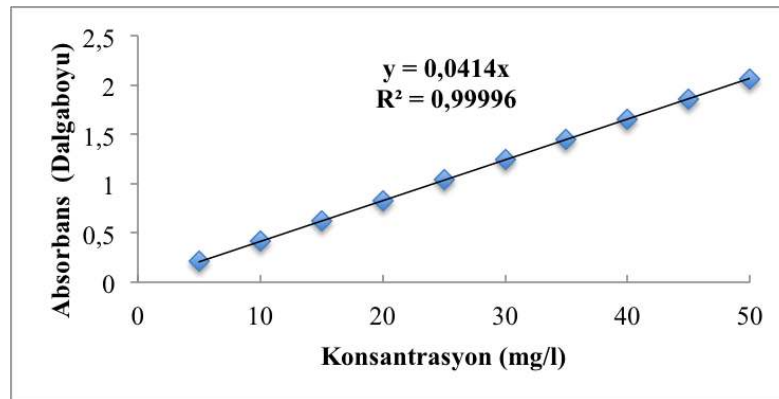
Çalışmanın sorpsiyona başlangıç boyarmadde derişimi etkisinin araştırılması aşamasında ise, KK derişimi 25–1500 mg L⁻¹ aralığında değiştirilmiştir. Sorpsiyon, her sorbent için belirlenen optimum sorbent miktarı ile denge süresi parametreleri kullanılarak üç ayrı sıcaklıkta (25, 35 ve 45°C) gerçekleştirilmiştir.

6.6. UV-Vis Spektrofotometresi ve KK Tayini

UV-Vis spektrofotometresi esas olarak Lambert-Beer eşitliğine göre moleküllerin monokromatik ışınları adsorplaması temeline dayanarak analiz yapar. Bir ışık kaynağından gelen tek dalga boyundaki ışının içinde tayin edilecek numuneyi içeren kuvars küvetten geçerek analiz edilir. Işık küvetten geçtiği sırada ışığın bir kısmı numune tarafından absorplanır ve küvete giren ile çıkan ışık şiddetindeki 52 değişimle sonuçlanan bu veriler analiz edilip yorumlanarak küvet içerisindeki maddenin derişimi belirlenir.

6.6.1. KK standart kalibrasyon grafiğinin oluşturulması

Sorpsiyon deneyleri sonrası çözeltilerde sorplanmadan kalan KK boyarmaddesinin derişimlerini UV spektrofotometresiyle belirlemek için öncelikle kalibrasyon grafiğinin oluşturulması gerekir. Daha önce hazırlanmış 50 mg L⁻¹'lik KK stok çözeltisinden gerekli seyreltmeler yapılarak 0,0–5,0–10,0–15,0–20,0–25,0–30,0–35,0–40,0–45,0 ve 50,0 mg L⁻¹'lik kalibrasyon çözeltileri hazırlanmış ve bu çözeltilerin absorbans değerleri $\lambda_{maks}=497$ nm dalga boyunda ölçülerek Şekil 6.5'te yer alan kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur.



Şekil 6.5. KK kalibrasyon eğrisi grafiği

6.7. FTIR Spektrum Analizleri

Infrared absorpsiyon spektroskopisi, görünür bölge ile mikrodalga bölgesi arasında kalan ışınların enerjilerinin moleküllerin titreşim hareketleri tarafından absorplanması temeline dayanan bir yöntemdir. Bu yöntem sayesinde maddenin fonksiyonel grupları hakkında bilgi alınır. Madde tarafından absorplanan infrared ışınları yapıyı oluşturan moleküllerde titreşimlere sebep olur. Her madde kendi kimyasal yapısına özgü bir spektrum verir. Toz halinde hazırlanan sorbentler potasyum bromür (KBr) tuzu ile karıştırılarak peletler hazırlanmıştır. Biyosorbentlerin sorpsiyon işleminden önceki ve sonraki IR spektrumları 400 ile 4000 cm^{-1} aralığında alınmıştır.

6.8. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM)

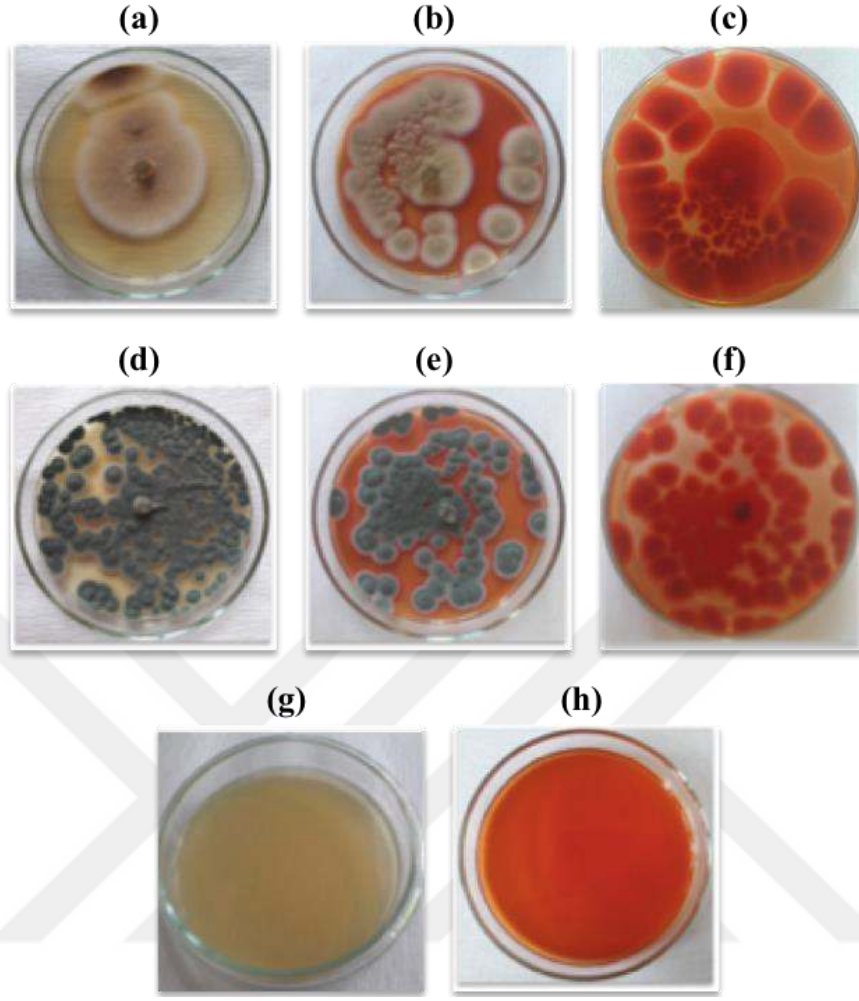
Sorbentlerin yaklaşık olarak tane boyutu ve tane şeklini belirlemek amacıyla kullanılmıştır. Biyosorbentlerin boyarmadde biyosorpsiyonu öncesinde yüzey morfolojileri SEM ile incelenmiştir. Mikro yapı analizinin gerçekleştirilebilmesi için analizi yapılacak numunelerin iletken bir yapıya sahip olması gerekmektedir. Bu nedenle elde edilen sorbent numunelerinin Baltec Sputtering SCD/005 marka kaplama cihazı ile 100 mA akımda 60 s boyunca Au-Pd ile kaplanmıştır.

7. DENEYSEL BULGULAR ve DEĞERLENDİRME

7.1. Katı Besiyeri Ekimi ve Boyarmadde/Fungal Kültür Seçimi

Çalışılacak boyarmadde belirlemesi için ilk olarak, çeşitli boyarmaddelerin (Bazik Mavi-16, Safranin-O, Metilen Mavisi, Bromokrezol Yeşili, Bromokrezol Moru, Kongo Kırmızısı, Evans Mavisi, Fenol Kırmızısı, Metil Kırmızısı, Martius Sarısı, Asit Turuncusu, Scarlet H2R, Setapers Yellow P3G, Reaktif Turuncusu 16, Bazik Kırmızı 29, Asit Kırmızı 88, BrBlue Px-3R, Bazik Mavi-3) ve fungus türlerinin (*Aspergillus fumigatus*, *Aspergillus terreus*) etkileşimlerini gözlemleyebilmek için katı besiyeri içeriğinde 100 mg L⁻¹ derişimde boyarmadde olacak şekilde ekimler yapılmıştır. Bu nitel araştırma sonucunda *Aspergillus fumigatus* ve *Aspergillus terreus* küfleri ve Kongo Kırmızısı boyarmaddesinin gözlemine yönelik Şekil 7.1 aşağıda yer almaktadır.

Bir haftalık inkübasyon süresi sonunda, 100 mg L⁻¹ derişiminde boyarmadde içeren *Aspergillus* sp. kültürlerinin renginde açılmayla birlikte, küf kolonileri çevresinde renk zonları oluşumu gözlemlendi.



Şekil 7.1. (a) *A. terreus* Malt Ekstrakt Agar (MEA) katı besiyeri ekimi (b) *A. terreus*'un 100 mg L⁻¹ derişiminde KK içeren MEA ekimi görüntüsü (c) *A. terreus*'un 100 mg L⁻¹ derişiminde KK içeren MEA ekimi petri arkası görüntüsü (d) *A. fumigatus* MEA ekimi (e) *A. fumigatus*'un 100 mg L⁻¹ derişiminde KK içeren MEA ekimi görüntüsü (f) *A. fumigatus*'un 100 mg L⁻¹ derişiminde KK içeren MEA ekimi petri arkası görüntüsü (g) MEA (h) MEA-100 mg L⁻¹ derişimindeki KK (İnkübasyon süresi: 1 Hafta).

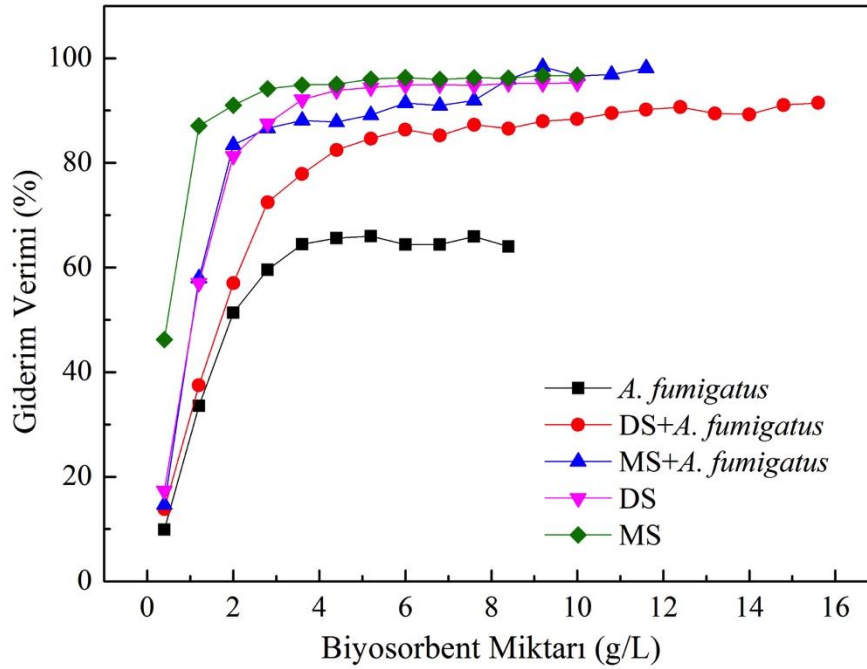
7.2. Sorpsiyon Deneyleri

7.2.1. Optimum sorbent miktarlarının belirlenmesi

Sorbent miktarı, sorpsiyon sürecinin etkinliği açısından ve ekonomik yönden değerlendirildiğinde önemli bir parametredir. KK çözeltisinin 50 mg L⁻¹'lik başlangıç derişiminde ve 25°C sıcaklıkta sorbent miktarının etkisi, her bir sorbent türü için araştırılmıştır.

A. fumigatus, *A. terreus*, DS ve MS için 0,4–10 g L⁻¹ aralığında sorbent miktarının etkisi çalışılmıştır. İmmobilize sorbentler için ise sorbent miktarı artırılarak 0,4–15,6 g L⁻¹ aralığında çalışılmıştır. Sorbent miktarının renk giderim yüzdesine etkisi

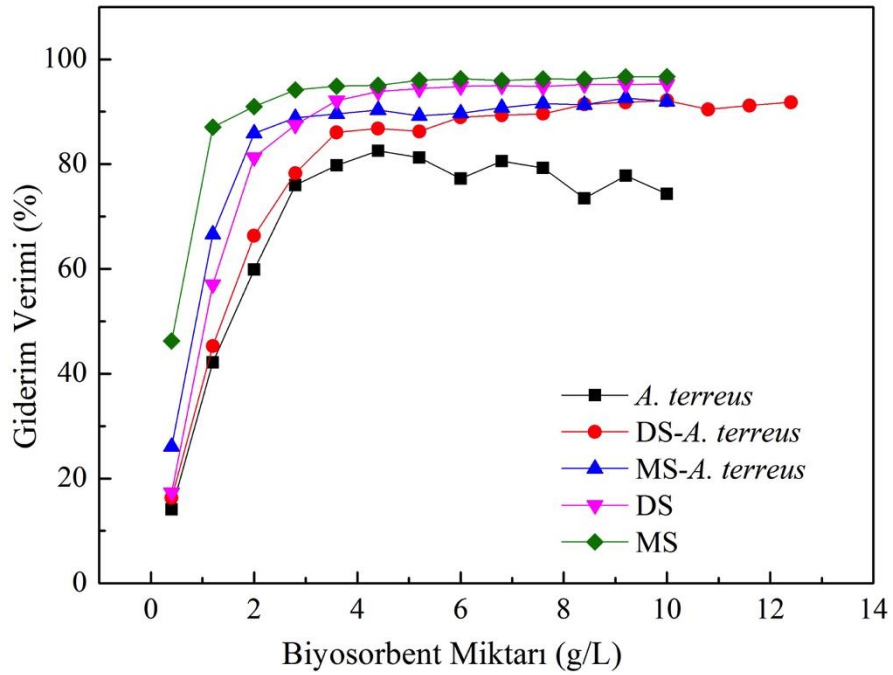
Şekil 7.2(a) ve (b)'de verilmiştir. Şekil 7.3 (a) ve (b)'de ise sorbent miktarlarına bağlı olarak sorpsiyon kapasitesi (q_e) grafikleri verilmiştir.



Şekil 7.2(a). *A. fumigatus*, MS-*A. fumigatus* ve DS-*A. fumigatus*, DS ve MS sorbent miktarının KK giderimine etkisi ($C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$; $V = 25 \text{ mL}$; $t = 180 \text{ dk}$; $T = 25^\circ\text{C}$)

Şekil 7.2(a)'da görüldüğü gibi KK giderim verimleri (%), artan sorbent miktarı ile birlikte artmış ve belli değerlerden sonra artış olsa dahi istenen verime ulaşıldıktan sonra ekonomi yönünden avantajlı olabilmek adına daha az miktarda sorbentle çalışılması uygun görülmüştür. Giderim veriminde gözlenen artış, boyarmadde moleküllerinin tutunacağı yüzeyin artması ile ilişkilendirilir. Sonrasında sorbentlerin doygunluğa ulaşması söz konusu olmaktadır. KK gideriminde serbest *A. fumigatus* 4 g L^{-1} biyosorbent miktarı ile %65,43 verim elde edilirken, doğal sepiyolit ile immobilize *A. fumigatus* 12,4 g L^{-1} ile %90,66; modifiye sepiyolit ile immobilize *A. fumigatus* 10 g L^{-1} ile %96,64 verimi elde edilmiştir. Doğal sepiyolit ile 10 g L^{-1} sorbent miktarı ile %95,26 verim sağlanırken, modifiye sepiyolit ile ise 10 g L^{-1} ile %96,69 verimine ulaşılmıştır.

Modifiye sepiyolit başlıbaşına en yüksek oranda KK giderimini sağlarken, immobilize biyosorbentlerden modifiye sepiyolit ile immobilize *A. fumigatus* biyokütlesi bu oranı hemen arkasından takip etmektedir ve yine az bir farkla doğal sepiyolit ile yüksek oranda KK giderimi elde edilmiştir. Doğal sepiyolit ile immobilize *A. fumigatus* biyokütlesi ve arkasından giderek giderim oranının azaldığı *A. fumigatus* biyokütlesinin KK giderimi oranları bu sıralamayı takip etmektedir.



Şekil 7.2(b). *A. terreus*, MS-*A. terreus*, DS-*A. terreus*, DS ve MS sorbent miktarının KK giderimine etkisi ($C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$; $V: 25 \text{ mL}$; $t: 180 \text{ dak}$; $T: 25^\circ \text{C}$)

Şekil 7.2(b)'de görüldüğü gibi KK giderim verimleri artan sorbent miktarı ile birlikte artmış ve belli değerlerde sabitlenir duruma geçmiştir. Gözlenen bu artış, boyarmadde moleküllerinin tutunacağı yüzeyin artması ile ilişkilendirilir. Sonrasında sorbentlerin doygunluğa ulaşması söz konusu olmaktadır. KK gideriminde serbest *A. terreus* ile 4 g L^{-1} ile %82,539 verim elde edilmiştir. İmmobilize biyosorbentlerle ise; doğal sepiyolitle immobilize *A. terreus* ile 10 g L^{-1} ile %92,14 verim elde edilirken; modifiye sepiyolitle immobilize *A. terreus* ile 10 g L^{-1} ile %91,94 verim elde edilmiştir. Doğal sepiyolitle 10 g L^{-1} sorbent miktarı ile %95,26 verim sağlanırken, modifiye sepiyolitle ise 10 g L^{-1} ile % 96,69 verimine ulaşılmıştır.

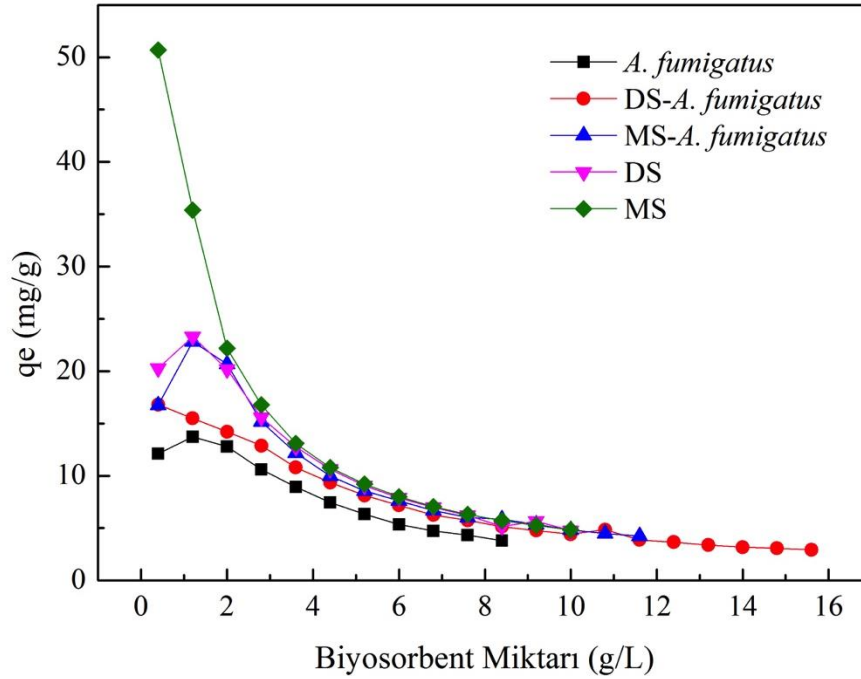
Modifiye sepiyolit başlı başına en yüksek oranda KK giderimini sağlarken, doğal sepiyolit bu oranı takip etmektedir. Doğal sepiyolitle immobilize *A. terreus* ve hemen arkasından modifiye sepiyolitle immobilize *A. terreus* yüksek KK giderimi oranlarıyla bu sıralamayı takip etmektedir. En son olarak serbest *A. terreus*'ün KK giderim oranı görülmektedir.

Serbest fungal biyokütle olarak *A. terreus*'ün, *A. fumigatus*'a göre daha yüksek oranda KK giderimi yaptığı görülmektedir. Bunun yanında daha az miktarlarda yüksek verim elde edilmesi proses ekonomisi adına avantaj olarak değerlendirildiğinden,

serbest fungal biyokütlelerin biyosorbent miktarı tüm gruplara göre neredeyse 1/3 oranında daha az kullanıldığından, serbest fungal biyokütlelerin KK giderimi önemsenecek düzeydedir.

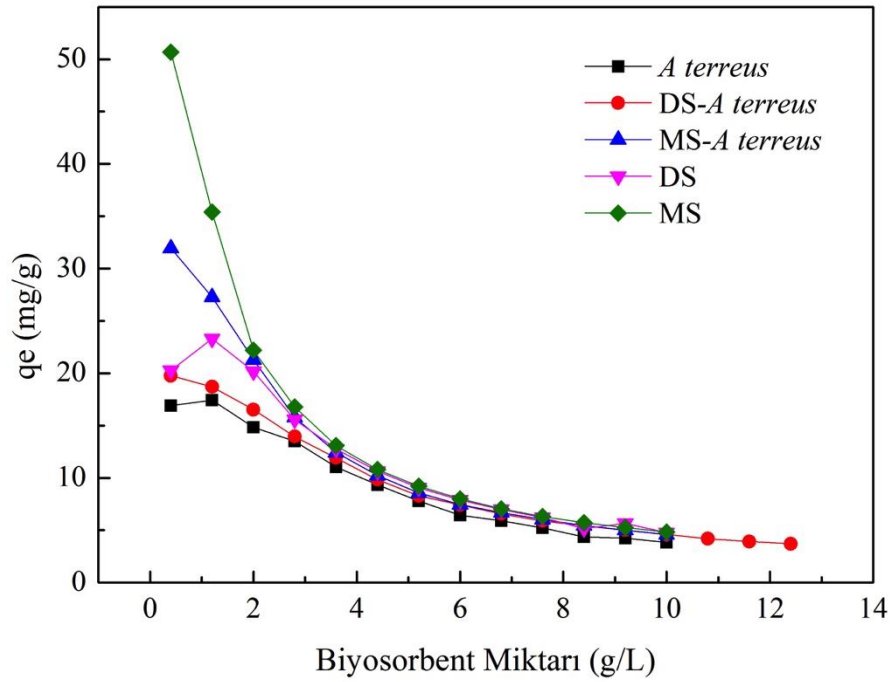
7.2.2. Sorbent miktarına bağlı olarak tutma kapasitesi grafikleri

Şekil 7.3(a) ve 7.3(b)'de sorbent miktarlarına bağlı olarak tutma kapasitesi (q_e) grafikleri verilmiştir.



Şekil 7.3(a). *A. fumigatus*, MS-*A. fumigatus* ve DS-*A. fumigatus*, DS ve MS sorbent miktarına bağlı olarak KK gideriminde tutma kapasitesi grafiği ($C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$; $V: 25 \text{ mL}$; $t: 180 \text{ dk}$; $T: 25^\circ \text{C}$)

Şekil 7.3(a)'da görüldüğü gibi KK gideriminde tutma kapasiteleri bazı sorbent gruplarında ilk aşamada artan biyosorbent miktarı ile birlikte artmış ve sonrasında sorbent miktarıyla ters orantılı olarak tutma kapasitelerinde azalma gözlenmiştir. KK gideriminde serbest *A. fumigatus* 4 g L^{-1} biyosorbent miktarı ile $q_e = 7,45 \text{ mg g}^{-1}$, doğal sepiyolitle immobilize *A. fumigatus* $12,4 \text{ g L}^{-1}$ ile $q_e = 3,65 \text{ mg g}^{-1}$, modifiye sepiyolitle immobilize *A. fumigatus* 10 g L^{-1} ile $q_e = 4,83 \text{ mg g}^{-1}$ değerleri elde edilmiştir. Doğal sepiyolitle 10 g L^{-1} sorbent miktarı ile $q_e = 4,76 \text{ mg g}^{-1}$ iken, modifiye sepiyolitle ise 10 g L^{-1} ile $q_e = 4,83 \text{ mg g}^{-1}$ olarak bulunmuştur.



Şekil 7.3(b). *A. terreus*, MS- *A. terreus*, DS-*A. terreus*, DS ve MS sorbent miktarına bağlı olarak KK gideriminde tutma kapasitesi grafiği ($C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$; $V: 25 \text{ mL}$; $t: 180 \text{ dk}$; $T: 25^\circ \text{C}$)

Şekil 7.3(b)'de görüldüğü gibi KK gideriminde tutma kapasiteleri bazı sorbent gruplarında ilk aşamada artan sorbent miktarı ile birlikte artmış ve sonrasında biyosorbent miktarıyla ters orantılı olarak tutma kapasitelerinde azalma gözlenmiştir. KK gideriminde serbest *A. terreus* 4 g L^{-1} biyosorbent miktarı ile $q_e = 9,35 \text{ mg g}^{-1}$, doğal sepiyolitle immobilize *A. terreus* 10 g L^{-1} ile $q_e = 4,61 \text{ mg g}^{-1}$, modifiye sepiyolitle immobilize *A. terreus* 10 g L^{-1} ile $q_e = 4,59 \text{ mg g}^{-1}$ değerleri elde edilmiştir. Doğal sepiyolitle 10 g L^{-1} biyosorbent miktarı ile $q_e = 4,76 \text{ mg g}^{-1}$ iken, modifiye sepiyolitle ise 10 g L^{-1} ile $q_e = 4,83 \text{ mg g}^{-1}$ olarak kaydedilmiştir.

Deneysel çalışmanın bu aşamasından sonra deneylere, belirlenen sorbent miktarlarıyla devam edilmiştir. Çizelge 7.1'de sorbent gruplarına göre çalışmada kullanılan sorbent miktarlarından elde edilen maksimum giderim verimleri (%) ve tutma kapasiteleri (mg g^{-1}) yer almaktadır.

Çizelge 7.1. Sorbent miktarlarından elde edilen maksimum giderim verimleri ve tutma kapasiteleri ($C_0=50 \text{ mg L}^{-1}$, $t:180 \text{ dk}$)

Sorbentler	Sorbent Miktarı (g L^{-1})	Giderim Verimi (%)	Tutma Kapasitesi (mg g^{-1})
<i>A. fumigatus</i>	4	65,63	7,45
DS- <i>A. fumigatus</i>	12,4	90,66	3,65
MS- <i>A. fumigatus</i>	10	96,64	4,83
<i>A. terreus</i>	4	82,54	9,35
DS- <i>A. terreus</i>	10	92,14	4,61
MS- <i>A. terreus</i>	10	91,94	4,59
DS	10	95,27	4,76
MS	10	96,70	4,83

Düşük sorbent miktarlarında ortamda yeterince sorbent bulunmadığından dolayı, her ne kadar birim sorbent miktarı başına sorplanan boyarmaddenin miktarı fazla olsa da, çözeltiden adsorplanan boyarmadde miktarı yani giderim verimi (%) düşük olmaktadır. Şekil 7.2(a) ve (b)'de sorbent miktarının artmasıyla sorpsiyon dengeye gelinceye kadar verimleri sürekli artmıştır.

Belirli sorbent miktarlarından sonra giderim verimi (%) değerlerinde kayda değer bir değişimin gözlenmemesinin sebebi topaklanma (aglomerasyon) gibi tanecik etkileşimleri olarak gösterilebilir. Topaklanma, sorbentin toplam dış yüzey alanını azaltarak, difüzyon yolu uzunluğunu artırır. Bu durum da adsorpsiyonun azalmasına neden olur.

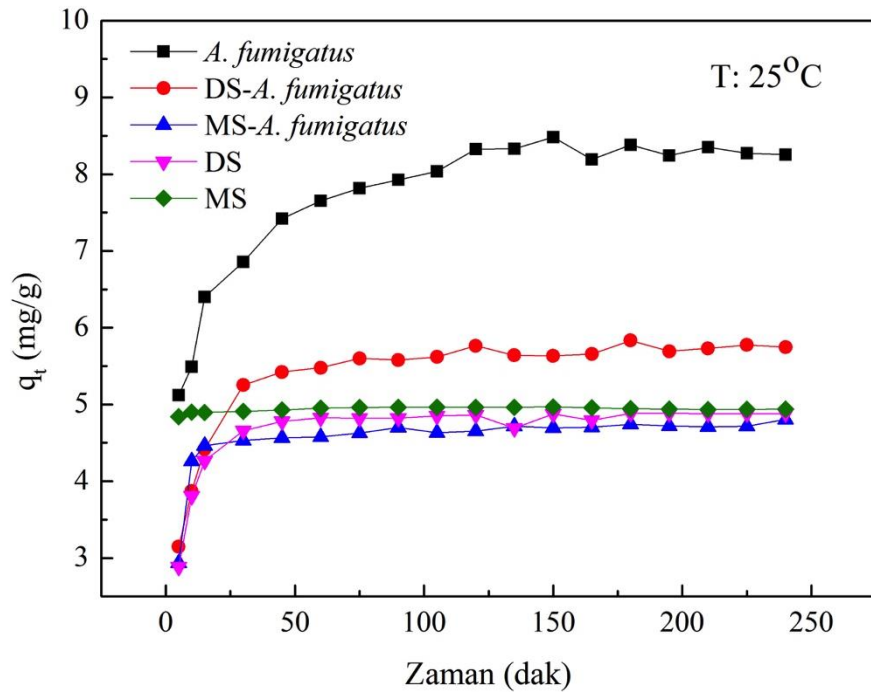
Şekil 7.3(a) ve (b)'de görüldüğü gibi, sorbent miktarlarının artmasıyla sorpsiyon kapasiteleri azalmıştır. Genel olarak artan sorbent miktarı ile adsorpsiyon kapasitesinin azalması, sorbent miktarı arttıkça parçacıkların topaklanmasından dolayı boya moleküllerinin tutunacağı temas yüzeyinin azalmasından kaynaklanmaktadır (Pelosi vd., 2013). Ve bu durum, sorpsiyon bağlanma bölgelerinin kümelenmesiyle ve birbirini engelleyerek tıkanmasıyla açıklanabilir (Hamdy vd., 2018). Bu eğilim, sorbat iyonları ve sorbent arasındaki etkileşim için mevcut yüzey alanını azaltmakla birlikte, yüksek miktardaki sorbentin partiküller arasındaki etkileşimler yüzey yüklerini bozabilir ve hâlihazırda sorplanan KK iyonlarının desorpsiyonuna yol açabilir (Iqbal vd., 2017).

Çizelge 7.2'de KK iyonlarının sorpsiyonu için yeterli yüzey alanı sağlayan optimum değerler her sorbent için belirlenmiştir ve deneylere bu sorbent miktarları üzerinden devam edilmiştir.

7.2.3. Boyarmadde sorpsiyonunda optimum denge sürelerinin belirlenmesi

KK boyarmaddesinin *A. fumigatus*, *A. terreus*, DS, MS ve immobilize formları üzerine sorpsiyonunda optimum denge sürelerinin belirlenmesi amacıyla sabit başlangıç boya derişimi (50 mg L^{-1}) ve 25°C sıcaklıkta sorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir.

Şekil 7.4(a). ve 7.4(b)'de biyosorpsiyon dengeye gelme sürelerine ait grafikler yer almaktadır. 5, 10, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135, 150, 165, 180, 195, 210, 225, 240 dk'larıyla çalışılmıştır ve tüm gruplar için denge süresi 180 dk olarak belirlenmiştir.



Şekil 7.4(a). KK boyarmaddesinin *A. fumigatus*, DS-*A. fumigatus*, MS-*A. fumigatus*, DS ve MS üzerine sorpsiyon kapasitelerinin zamanla değişimi ($C_0= 50 \text{ mg L}^{-1}$; $V: 25 \text{ mL}$; $T: 25^\circ\text{C}$)

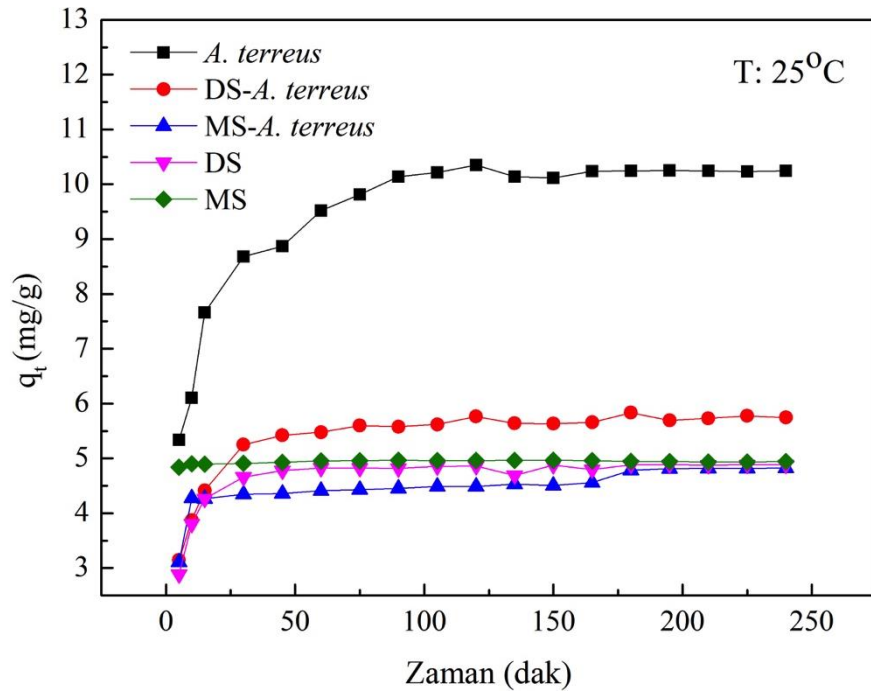
180 dk için sorbent gruplarının q_t değerleri; *A. fumigatus* için $q_t=8,38 \text{ mg g}^{-1}$, doğal sepiyolit ile immobilize *A. fumigatus* için $q_t=3,65 \text{ mg g}^{-1}$, modifiye sepiyolit ile immobilize *A. fumigatus* için $q_t=4,74 \text{ mg g}^{-1}$ iken, doğal sepiyolit için $q_t= 4,88 \text{ mg g}^{-1}$ ve modifiye sepiyolit için $q_t= 4,94 \text{ mg g}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

Şekil 7.4(a)'da *A. fumigatus* dışında, tüm diğer sorbentler için yeterli temas süresinin tüm sorpsiyonun ilk 30 dk içerisinde yaklaşık olarak en üst seviyeye ulaştığı görülmektedir. Grafikten de görüldüğü üzere *A. fumigatus* üzerine KK sorpsiyonu 120. dk'da dengeye ulaşmakta ve bu değerden sonra 180. dk'ya kadar sorpsiyon miktarında

önemli bir değişiklik olmamıştır. Çizelge 7.2(a)'da 30. ve 180. dk'lardaki q_t değerleri karşılaştırmalı olarak sunulmuştur.

Çizelge 7.2(a): *A. fumigatus* grubu ve sepiyolit grubu sorbentlerin 30. ve 180. dk'lardaki karşılaştırmalı tutma kapasiteleri (q_t)

Zaman (t)	Tutma Kapasitesi (q_t) mg/g ⁻¹				
	<i>A. fumigatus</i>	DS- <i>A. fumigatus</i>	MS- <i>A. fumigatus</i>	DS	MS
30	6,85	3,40	4,53	4,65	4,90
180	8,38	3,65	4,73	4,88	4,94



Şekil 7.4(b). KK boyarmaddesinin *A. terreus*, DS-*A. terreus*, MS-*A. terreus*, DS ve MS üzerine sorpsiyon kapasitelerinin zamanla değişimi ($C_0= 50 \text{ mg L}^{-1}$; $V: 25 \text{ mL}$; $T: 25^\circ\text{C}$)

180 dk için sorbent gruplarının q_t değerleri; *A. terreus* için $q_t=10,24 \text{ mg g}^{-1}$, doğal sepiyolit ile immobilize *A. terreus* için $q_t=5,84 \text{ mg g}^{-1}$, modifiye sepiyolit ile immobilize *A. terreus* için $q_t=4,79 \text{ mg g}^{-1}$ iken, doğal sepiyolit için $q_t=4,88 \text{ mg g}^{-1}$ ve modifiye sepiyolit için $q_t=4,94 \text{ mg g}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

Şekil 7.4(b)'de *A. terreus* dışında, tüm sorbentler için yeterli denge süresinin ilk 30 dk içerisinde en üst seviyeye eriştiği görülmektedir. *A. terreus*, 90. dk'da dengeye ulaşmıştır ve 180. dk'ya kadar sorpsiyon miktarında önemli bir değişiklik olmamıştır. Modifiye sepiyolit için KK sorpsiyon miktarı 5. dk'da $4,84 \text{ mg g}^{-1}$ iken, 240. dk sonunda $4,94 \text{ mg g}^{-1}$ 'dir. Bu durum modifiye sepiyolit'in yüzeyindeki aktif bağlanma

bölgelerinin çok hızlı bir şekilde doygunluğa ulaşması ile açıklanabilir. Çizelge 7.2(b)'de 30. ve 180. dk'lardaki q_t değerleri karşılaştırmalı olarak sunulmuştur.

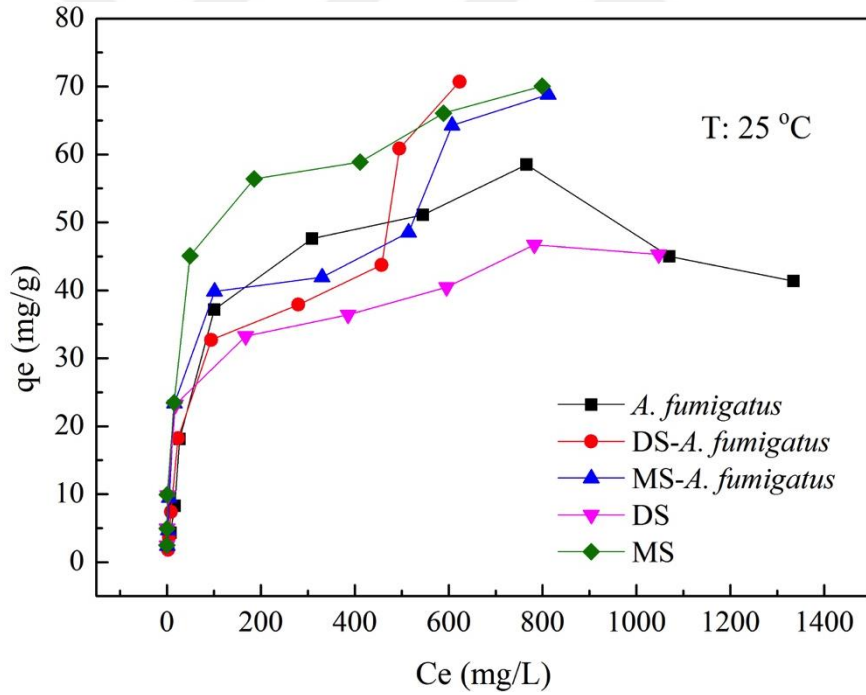
Çizelge 7.2(b): *A. terreus* grubu ve sepiyolit grubu sorbentlerin 30. ve 180. dk'lardaki karşılaştırmalı tutma kapasiteleri (q_t)

Zaman (t)	Tutma Kapasitesi (q_t) mg/g ⁻¹				
	<i>A. terreus</i>	DS- <i>A. terreus</i>	MS- <i>A. terreus</i>	DS	MS
30	8,68	5,25	4,34	4,65	4,90
180	10,24	5,83	4,78	4,88	4,94

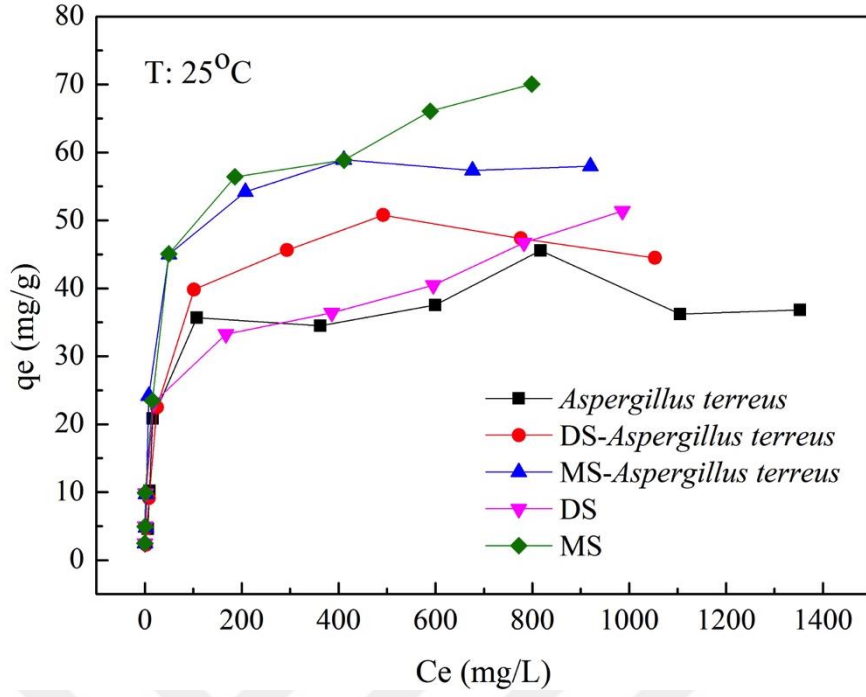
7.2.4. Farklı sıcaklıklardaki sorpsiyon izotermeleri

Gerekli tüm koşullar belirlenmiş olduğundan, adsorpsiyonun izotermlerle karakterize aşamasına gelinmiştir.

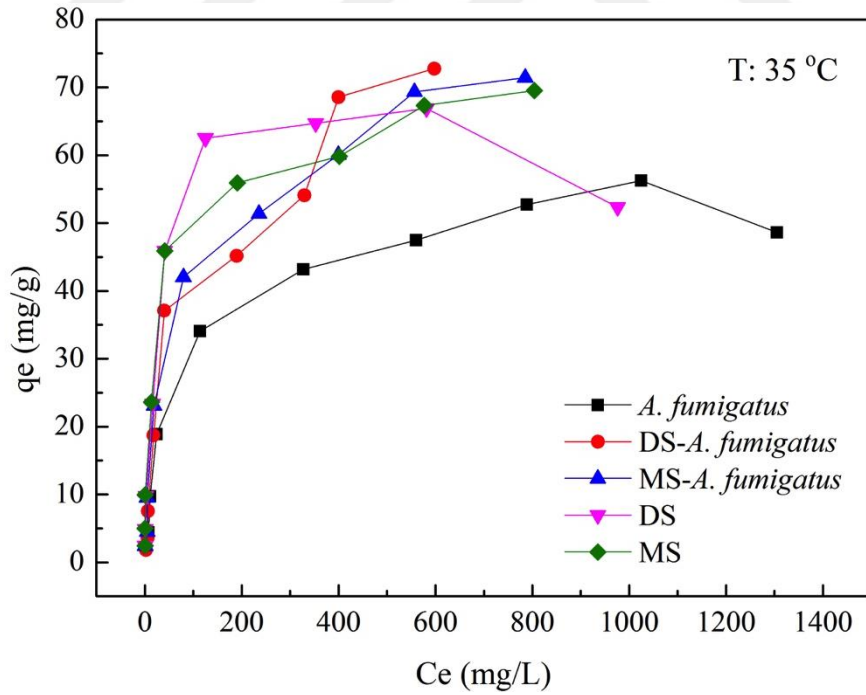
Farklı sıcaklıklarda (25, 30 ve 45 °C) ve derişimlerde çalışılmış genel izoterm grafikleri Şekil 7.5(a)-7.5(f)'de verilmiştir.



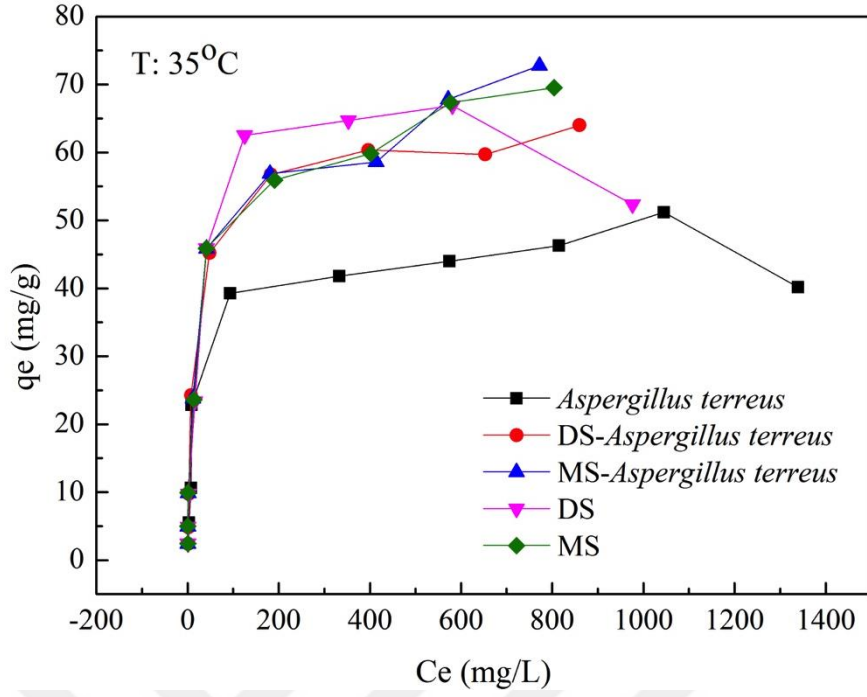
Şekil 7.5(a). *A. fumigatus*, DS-*A. fumigatus*, MS- *A. fumigatus*, DS ve MS'nin 25 °C'de başlangıç derişimine bağlı olarak q_e - C_e grafiği (t: 180 dk)



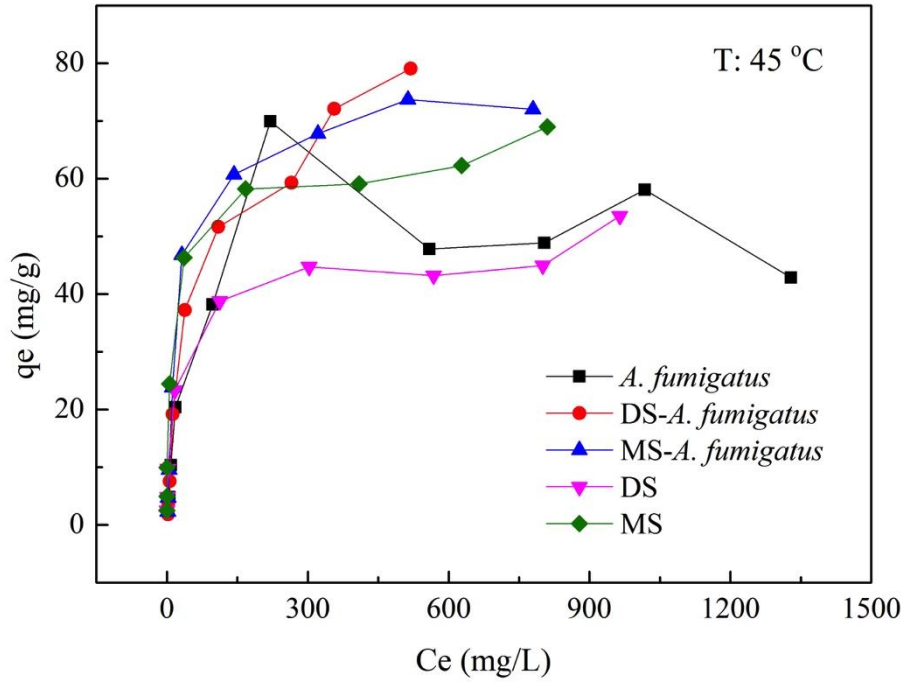
Şekil 7.5(b). *A. terreus*, DS-*A. terreus*, MS-*A. terreus*'un DS ve MS'nin 25 °C'de başlangıç derişimine bağı olarak q_e - C_e grafiğı (t:180 dk)



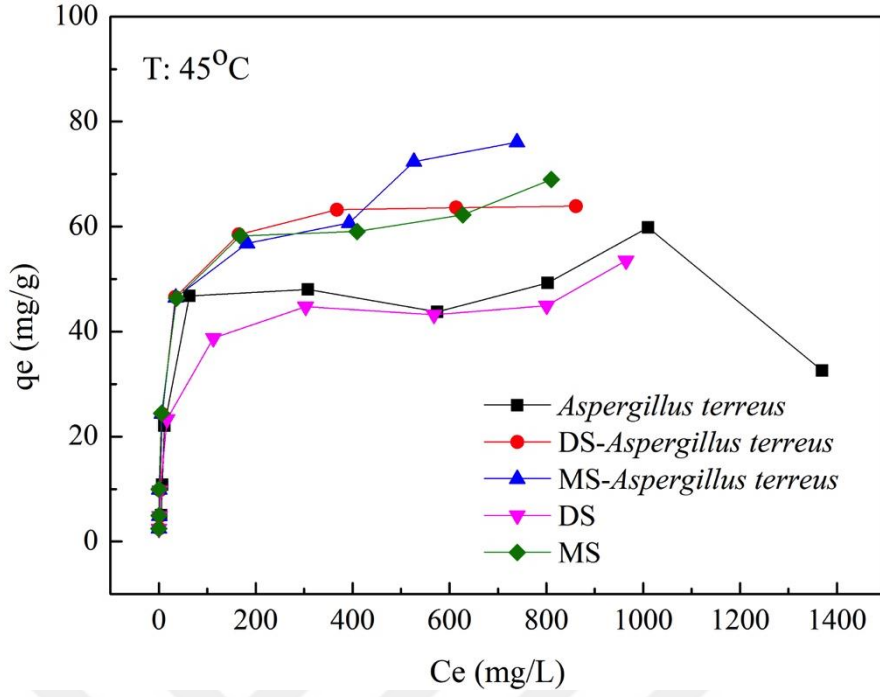
Şekil 7.5(c). *A. fumigatus*, DS-*A. fumigatus* ve MS-*A. fumigatus*, DS ve MS'nin 35°C'de başlangıç derişimine bağı olarak q_e - C_e grafiğı (t:180 dk)



Şekil 7.5(d). *A. terreus*, DS-*A. terreus*, MS-*A. terreus*, DS ve MS'nin 35 °C'de başlangıç derişimine bağı olarak q_e - C_e grafiğı (t:180 dk)

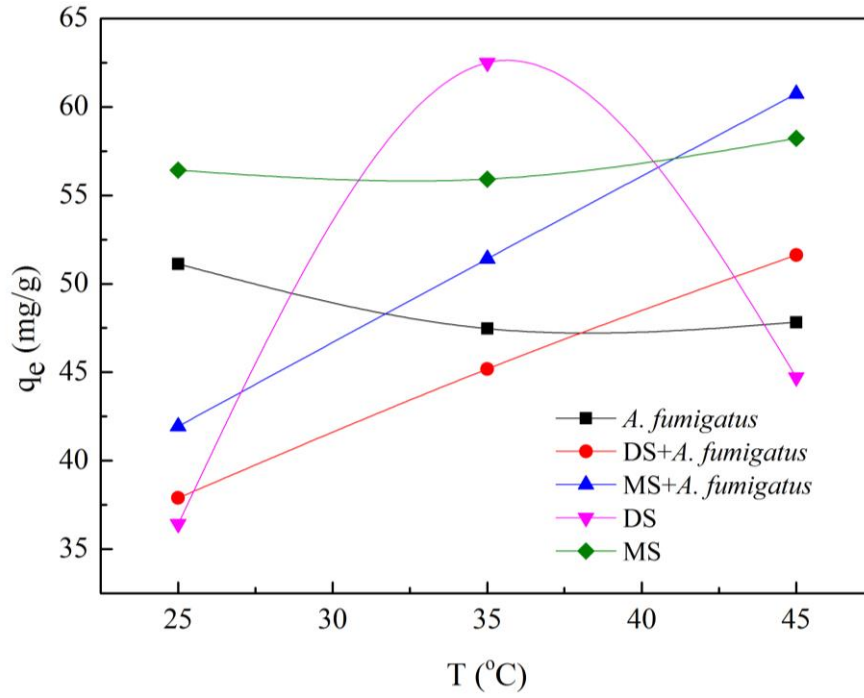


Şekil 7.5(e). *A. fumigatus*, DS-*A. fumigatus*, MS-*A. fumigatus*, DS ve MS'nin 45°C'de başlangıç derişimine bağı olarak q_e - C_e grafiğı (t:180 dk)



Şekil 7.5(f). *A. terreus*, DS-*A. terreus*, MSA. *terreus*, DS ve MS'nin 45 °C'de başlangıç derişimine bağı olarak q_e - C_e grafiğı (t:180 dk)

Şekil 7.5(g) ve 7.5(h)'de 750 mg L⁻¹ derişimde 25°C, 35°C ve 45°C'lere karşılık q_e grafileri yer almaktadır.



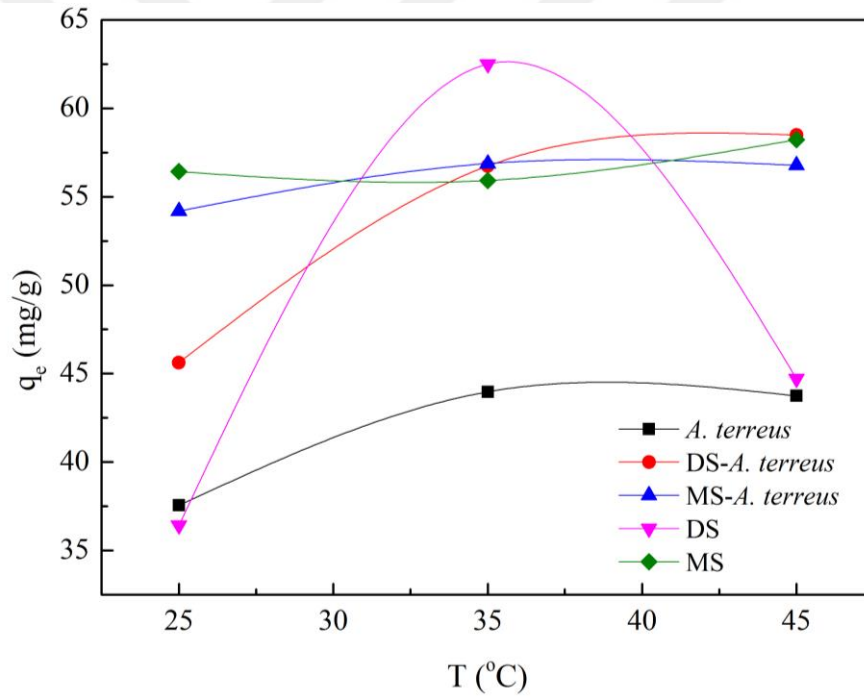
Şekil 7.5(g). *A. fumigatus*, DS-*A. fumigatus*, MS-*A. fumigatus*, DS ve MS'nin 750 mg L⁻¹ derişimde sıcaklığın sorpsiyon kapasiteleri üzerine etkisi

Şekil 7.5(g)'de görüldüğü gibi *A. fumigatus* ve DS haricindeki tüm sorbentlerle KK iyonlarının sorpsiyon kapasiteleri artan çözelti sıcaklığıyla artmıştır.

Çalışmadaki sorbetlerle KK'nın 25, 35 ve 45°C'deki sorpsiyon kapasiteleri Çizelge 7.3(a)'da verilmiştir.

Çizelge 7.3(a). *A. fumigatus* grubu ve sepiyolit grubu sorbentlerin sıcaklığa göre tutma kapasitesi değerleri (750 mg L⁻¹)

Sıcaklık (T) (°C)	Tutma Kapasitesi (q _e) (mg g ⁻¹)				
	<i>A. fumigatus</i>	DS- <i>A. fumigatus</i>	MS- <i>A. fumigatus</i>	DS	MS
25	51,12	37,89	41,94	36,42	56,42
35	47,46	45,18	51,41	62,50	55,91
45	47,82	51,63	60,73	44,72	58,22



Şekil 7.5(h). *A. terreus*, DS-*A. terreus*, MSA. *terreus*, DS ve MS'nin 750 mg L⁻¹ derişimde sıcaklığın sorpsiyon kapasiteleri üzerine etkisi

Şekil 7.5(h)'de sorbentlerle KK iyonlarının sorpsiyon kapasitelerinin artan çözelti sıcaklığıyla birlikte gösterdikleri davranış yer almaktadır.

Çalışmadaki sorbetlerle KK'nın 25, 35 ve 45°C'deki sorpsiyon kapasiteleri Çizelge 7.3(b)'de verilmiştir.

Çizelge 7.3(b). *A. terreus* grubu ve sepiyolit grubu sorbentlerin sıcaklığa göre tutma kapasitesi değerleri (750 mg L⁻¹)

Sıcaklık (T) (°C)	Tutma Kapasitesi (q _e) (mg g ⁻¹)				
	<i>A. terreus</i>	DS- <i>A. terreus</i>	MS- <i>A. terreus</i>	DS	MS
25	37,55	45,62	54,19	36,42	56,42
35	43,97	56,74	56,87	62,50	55,91
45	43,74	58,49	56,77	44,72	58,22

Sorbentlerin davranışlarına göre, artan çözelti sıcaklığıyla birlikte sorpsiyon kapasitesindeki artış, sorpsiyon prosesinin endotermik olduğunu gösterebilir. Bu artışın, yüzeyde mevcut olan aktif bağlanma bölgelerindeki bir artıştan veya sorbenti çevreleyen sınır tabakasının kalınlığındaki bir azalmadan kaynaklandığı söylenebilir (Meena vd., 2008). Artan çözelti sıcaklığı, KK iyonlarının sorbentlerin gözenekleri içindeki taşınımını destekleyebilir (Shafey, 2005).

Şekil 7.5(g)'de görüldüğü gibi, *A. fumigatus*'ta düşüş görülürken, immobilize *A. fumigatus* sorbentlerinde çözelti sıcaklığına bağlı olarak sorpsiyon kapasitelerinin artmasının nedeni, *A. fumigatus*'un sorpsiyon bölgelerindeki aktif bölgeler ile kimyasal olarak reaksiyona giren OH⁻ iyonları azalırken, immobilize *A. fumigatus* bölgelerinde oluşan OH⁻ grubunun çözeltideki KK iyonları ile kimyasal etkileşiminin artması nedeniyle olduğu düşünülmektedir.

Şekil 7.5(h)'de görüldüğü gibi, *A. terreus*'a kıyasla, immobilize *A. terreus* sorbentlerinde çözelti sıcaklığına bağlı olarak sorpsiyon kapasitelerinin artmasının nedeni, *A. terreus*'un sorpsiyon bölgelerindeki aktif bölgeler ile kimyasal olarak reaksiyona giren OH⁻ iyonlarına göre, immobilize *A. terreus* bölgelerinde (özellikle DS-*A. terreus*'ta) oluşan OH⁻ grubunun çözeltideki KK fonksiyonel grupları ile kimyasal etkileşimin artması nedeniyle olduğu düşünülmektedir. MS'te ise sıcaklığa bağlı olarak büyük değişimler görülmemekle birlikte, 45°C'de en yüksek sorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görülmektedir.

7.2.4.1. Sorpsiyonun kinetik modeller ile değerlendirilmesi

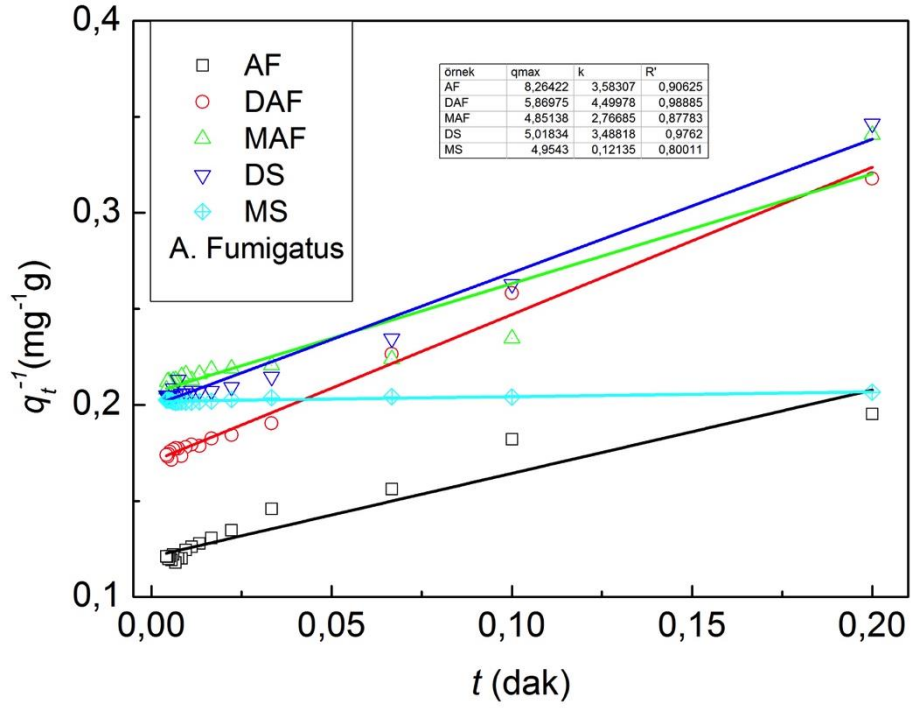
KK boyarmaddesinin *A. fumigatus*, *A. terreus*, doğal sepiyolit, modifiye sepiyolit ve immobilize biyosorbentler (DS-*A. fumigatus*, MS-*A. fumigatus*, DS-*A. terreus*, MS-*A. terreus*) üzerine KK sorpsiyonunda elde edilen q_t (mg g⁻¹) verileri;

yalancı birinci derece kinetik model, yalancı ikinci derece model ve partikül içi difüzyon modeline uygulanarak hız sabitleri (k_1 , k_2 ve k_p) ve teorik adsorpsiyon kapasitesi değerleri (q_1 , q_2 ve q_p) hesaplanmıştır. Sorpsiyon proseslerinin kinetik modeller ile uyumlu olup olmadığının araştırılması sonucunda Şekil 7.6(a)-7.8(b)'de verilen grafikler elde edilmiştir. Elde edilen kinetik parametreler ve regresyon sabitleri (R_1^2 , R_2^2 ve R_p^2) Çizelge 7.4(a) ve 7.4(b)'de verilmiştir.

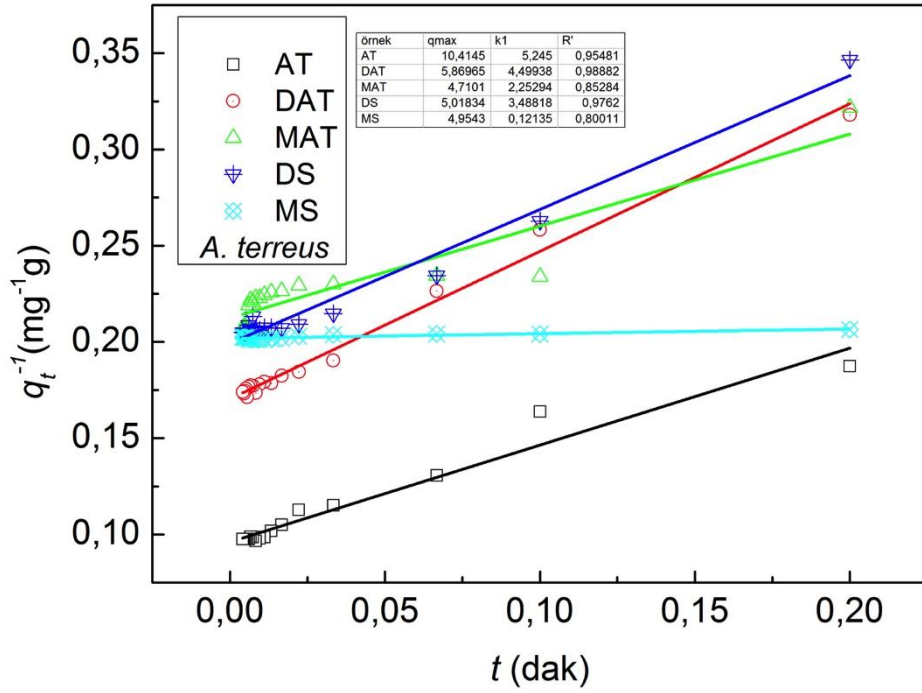
Çizelge 7.4(a) ve 7.4(b) incelendiğinde, yalancı birinci dereceden kinetik ile modelinden hesaplanan regresyon değerlerinin 1'den düşük olması nedeni ile bu model proses ile çok uyumlu değildir. Ayrıca, bu modelden hesaplanan teorik q_1 (mgg^{-1}) değerlerinin deneysel q_e (mgg^{-1}) değerlerinden oldukça uzak olması modelin uyumlu olmadığını gösteren diğer bir parametredir.

Kullanılan sorbentler ile KK sorpsiyon prosesinin yalancı-ikinci derece kinetik model ile uyumlu olup olmadığının araştırılması sonucunda Şekil 7.7(a)-(b)'de verilen grafikler elde edilmiştir. Deneysel verilerden elde edilen regresyon değerlerinin 1'e yakın olması ($R_2^2 \geq 0,999$) olması nedeniyle bu modelin proses için uygun olduğunu göstermektedir. Ayrıca, deneysel olarak elde edilen q_2 (mgg^{-1}) değerleri ile model bağıntılarından elde edilen q_e (mgg^{-1}) değerleri birbirine oldukça yakındır. Yalancı ikinci derece kinetik modeliyle olan uyum, proseste hız belirleyen basamağın kimyasal adsorpsiyon olabileceğini düşündürmektedir. Özellikle MS-A. *fumigatus* ve MS'nin regresyon değerinin $R^2=0,9999$ olması sonucu boyar madde ile modifikasyonda kullanılan yüzey aktif madde arasında güçlü bir kimyasal etkileşim olduğu sonucunu da desteklemektedir. Kimyasal adsorpsiyonda, adsorplanan maddenin fonksiyonel gruplarıyla adsorbent arasında kararlı bir bağ oluştuğunu ve oluşan bu bağın da genellikle kovalent karakterli bağ olduğu bilinmektedir. (Sarıkaya, 2011).

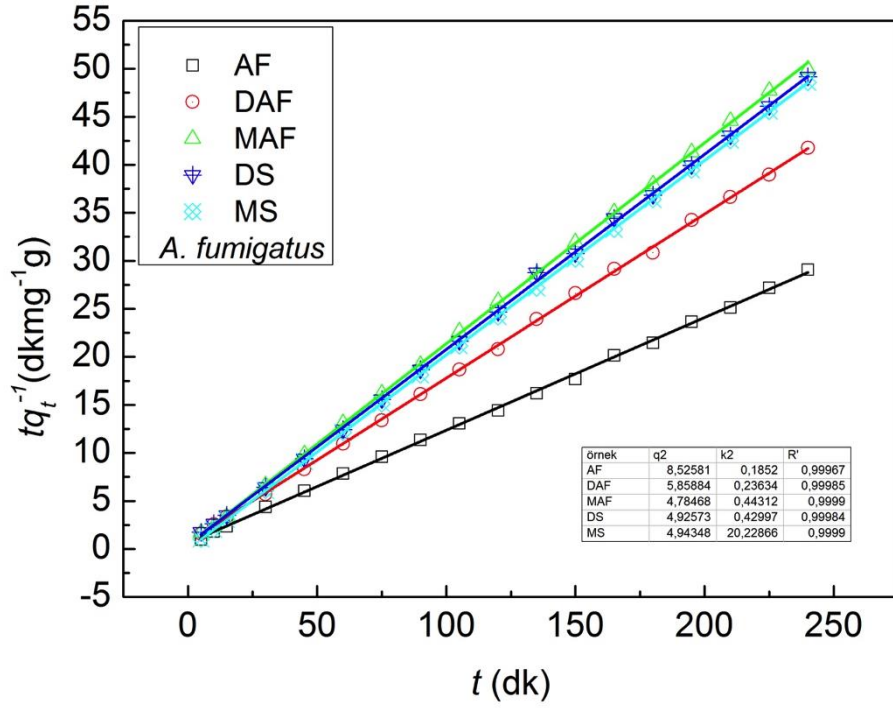
Şekil 7.8(a)-(b)'de görüldüğü üzere özellikle tüm sorbentler için elde edilen eğriler orijinden geçmemekte ve buna bağlı olarak hem yüzey adsorpsiyonu/biyosorpsiyonu hem de partikül içi difüzyon basamağı gerçekleşmektedir.



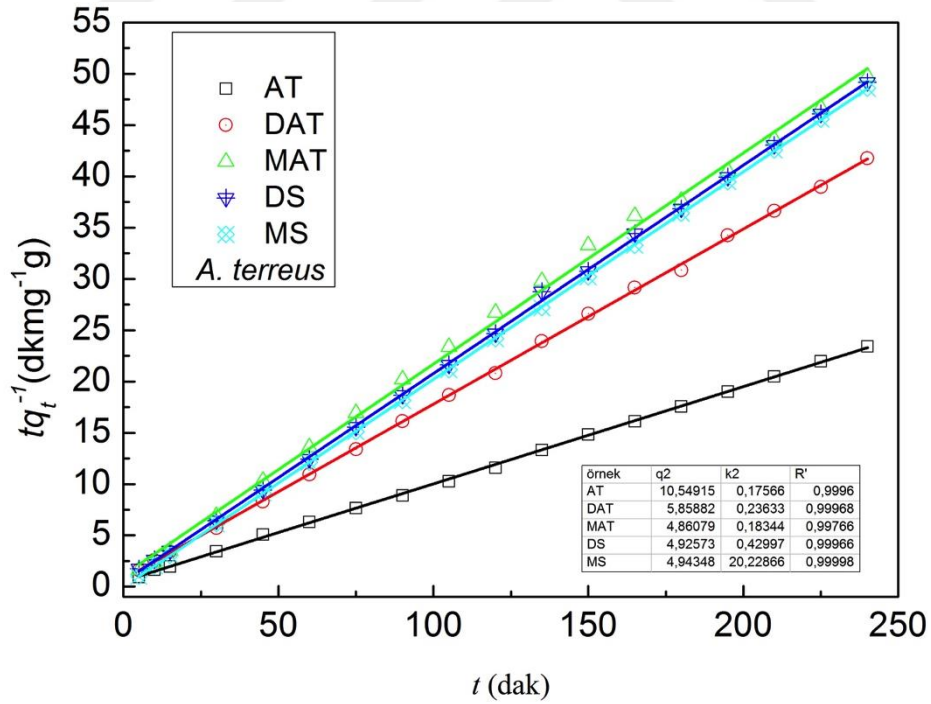
Şekil 7.6(a). *A. fumigatus* grubu ve sepiyolit grubu sorbentlerin zamana bağlı olarak yalancı birinci dereceden kinetik modeli grafiği (C_0 : 50 mg L⁻¹, V: 25 mL; T: 25°C)



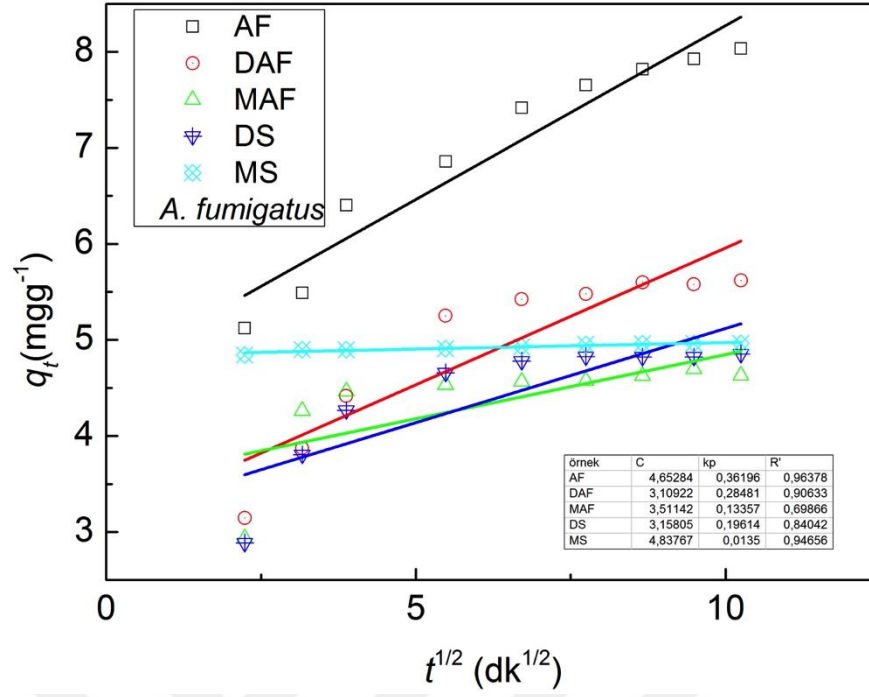
Şekil 7.6(b). *A. terreus* grubu ve sepiyolit grubu sorbentlerin zamana bağlı olarak yalancı birinci dereceden kinetik modeli grafiği (C_0 : 50 mg L⁻¹, V: 25 mL; T: 25°C)



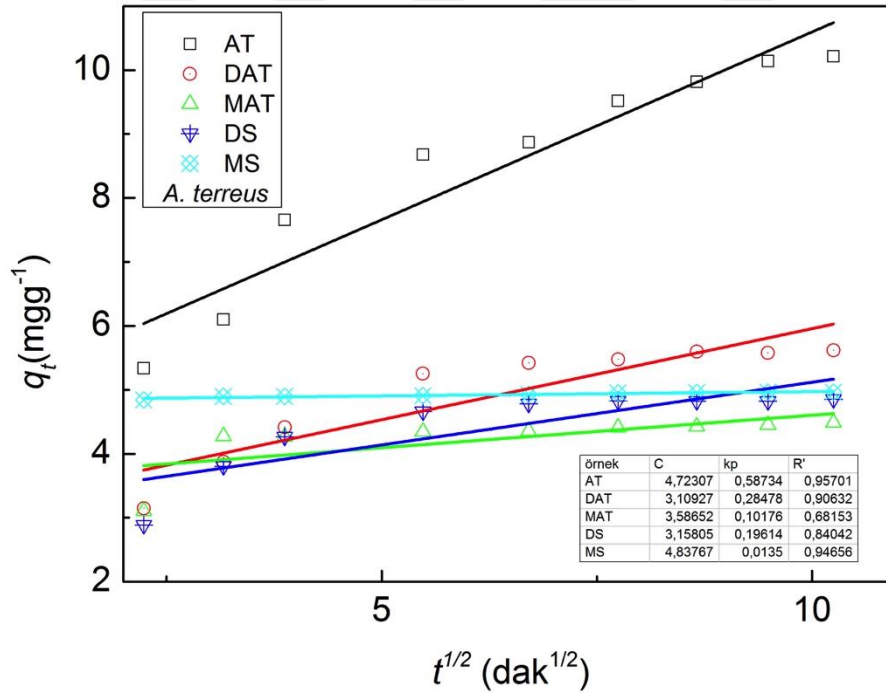
Şekil 7.7(a). *A. fumigatus* grubu ve sepiyolit grubu sorbentlerin zamana bağlı olarak yalancı ikinci dereceden kinetik modeli grafiği (C_0 : 50 mg L⁻¹, V: 25 mL; T: 25°C)



Şekil 7.7(b). *A. terreus* grubu ve sepiyolit grubu sorbentlerin zamana bağlı olarak yalancı ikinci dereceden kinetik modeli grafiği (C_0 : 50 mg L⁻¹, V: 25 mL; T: 25°C)



Şekil 7.8(a). *A. fumigatus* grubu ve sepiyolit grubu sorbentlerin zamana bağlı partikül içi difüzyon kinetik modeli grafiği (C_0 : 50 mg L⁻¹, V: 25 mL; T: 25°C)



Şekil 7.8(b). *A. terreus* grubu ve sepiyolit grubu sorbentlerin zamana bağlı olarak partikül içi difüzyon kinetik modeli grafiği (C_0 : 50 mg L⁻¹, V: 25 mL; T: 25°C)

Çizelge 7.4(a). *A. fumigatus*, DS-*A. fumigatus*, MS-*A. fumigatus*, DS ve MS üzerine KK sorpsiyonu için hesaplanan kinetik parametreler (C_0 :50 mg L⁻¹, 25°C, T: 25°C)

Sorbentler	Yalancı Birinci Dereceden		
	k_1 (dk ⁻¹)	q_1 (mg g ⁻¹)	R_1^2
<i>A. fumigatus</i>	3,5830	8,2642	0,9063
DS- <i>A. fumigatus</i>	4,4997	5,8697	0,989
MS- <i>A. fumigatus</i>	2,7668	4,8513	0,8778
DS	3,4881	5,0183	0,9762
MS	0,1213	4,9543	0,8001
	Yalancı İkinci Dereceden		
	k_2 (g mg ⁻¹ dk ⁻¹)	q_2 (mg g ⁻¹)	R_2^2
<i>A. fumigatus</i>	0,1852	8,5258	0,9996
DS- <i>A. fumigatus</i>	0,2363	5,8588	0,9998
MS- <i>A. fumigatus</i>	0,4431	4,7846	0,9999
DS	0,4299	4,9257	0,9998
MS	20,2286	4,9434	0,9999
	Partikül İçi Difüzyon		
	k_p (g mg ⁻¹ dk ^{-1/2})	C (mg g ⁻¹)	R_p^2
<i>A. fumigatus</i>	0,3619	4,6528	0,9637
DS- <i>A. fumigatus</i>	0,2848	3,1092	0,9063
MS- <i>A. fumigatus</i>	0,1335	3,5114	0,6986
DS	0,19614	3,1584	0,8404
MS	0,0135	4,8376	0,94656

Çizelge 7.4(a) incelendiğinde, serbest *A. fumigatus* ve immobilize *A. fumigatus* grubu ve sepiyolit grubu üzerine KK sorpsiyonu sonucunda yüksek korelasyon değerleri elde edildiğinden, yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyduğu söylenebilir ($R_2^2=0,999$).

25 °C sıcaklıkta en yüksek sorplanan madde miktarları sırasıyla, *A. fumigatus* 8,274 mgg⁻¹, DS-*A. fumigatus* 4,758 mgg⁻¹, MS-*A. fumigatus* 4,683 mgg⁻¹, DS 4,917 mgg⁻¹ ve MS 4,96 mgg⁻¹ değerleri deneysel veriler olarak kaydedilmiştir.

Yine sırasıyla serbest *A. fumigatus*, MS ve DS-*A. fumigatus* grupları partikül içi difüzyon modeliyle uyumlu görünmektedir. Serbest *A. fumigatus* ve modifiye sepiyolit başlı başına partikül içi difüzyonuyla uyumlu görünürken, modifiye sepiyolit immobilize *A. fumigatus*'un düşüş göstren R_p^2 değeri, iki sorbentin tutuklanmasıyla, tamamen farklı gözenekliliğe sahip bir sorbentin oluştuğunu ve sorpsiyon sürecindeki hız mekanizmasının da oluşan sorbentin yapısal değişikliğiyle tamamen değiştiğini göstermiştir. Modifiye sepiyolit immobilize *A. fumigatus*'a göre, doğal sepiyolit immobilize *A. fumigatus*'un ise, içerdiği sorbentlerin tek başına R_p^2 değerleriyle

aralarında nispeten daha az fark bulunmaktadır. Veriler, KK'nın kimyasal etkileşimle birlikte, DS-A. *fumigatus*'un gözenekli yapısının yüzeyine tutunarak sorpsiyon sürecini tamamladığı düşündürmektedir ve serbest A. *fumigatus* ve MS-A. *fumigatus* sorbentleri için de aynı mekanizmalar söz konusudur.

Çizelge 7.4(b). A. *terreus*, DS-A. *terreus*, MS-A. *terreus*, DS ve MS üzerine KK sorpsiyonu için hesaplanan kinetik parametreler (C_0 : 50 mg L⁻¹, 25°C, T: 25°C)

Sorbentler	Yalancı Birinci Dereceden		
	k_1 (dk ⁻¹)	q_1 (mg g ⁻¹)	R_1^2
A. <i>terreus</i>	5,2450	10,4145	0,9548
DS-A. <i>terreus</i>	4,4993	5,8696	0,9888
MS-A. <i>terreus</i>	2,2529	4,7101	0,8528
DS	3,4881	5,0183	0,9762
MS	0,1213	4,9543	0,8001
	Yalancı İkinci Dereceden		
	k_2 (g mg ⁻¹ dk ⁻¹)	q_2 (mg g ⁻¹)	R_2^2
A. <i>terreus</i>	0,1756	10,5491	0,9996
DS-A. <i>terreus</i>	0,2363	5,8588	0,9996
MS-A. <i>terreus</i>	0,1834	4,8607	0,9976
DS	0,4299	4,9257	0,9996
MS	20,2286	4,9434	0,9999
	Partikül İçi Difüzyon		
	k_p (g mg ⁻¹ dk ^{-1/2})	C (mg g ⁻¹)	R_p^2
A. <i>terreus</i>	0,5873	4,7230	0,9570
DS-A. <i>terreus</i>	0,2847	3,1092	0,9063
MS-A. <i>terreus</i>	0,1017	3,5865	0,6815
DS	0,1961	3,1580	0,8404
MS	0,0135	4,8376	0,9465

Çizelge 7.4(b) incelendiğinde, serbest A. *terreus* ve immobilize A. *terreus* grubu ve sepiyolit grubu üzerine KK sorpsiyonu sonucunda yüksek korelasyon değerleri elde edildiğinden, yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyduğu söylenebilir ($R_2^2=0,99$).

25 °C sıcaklıkta en yüksek sorplanan madde miktarları sırasıyla, A. *terreus* 10,173 mgg⁻¹, DS-A. *terreus* 4,661 mgg⁻¹, MS-A. *terreus* 4,782 mgg⁻¹, DS 4,917 mgg⁻¹ ve MS 4,96 mgg⁻¹ değerleri deneysel veriler olarak kaydedilmiştir.

Yine sırasıyla serbest A. *terreus*, MS ve DS-A. *terreus* grupları partikül içi difüzyon modeliyle uyumlu görünmektedir. Serbest A. *terreus* ve modifiye sepiyolit başlı başına partikül içi difüzyonuyla uyumlu görünürken, modifiye sepiyolitle immobilize A. *terreus*'un düşüş göstren R_p^2 değeri, iki sorbentin biraraya gelmesiyle,

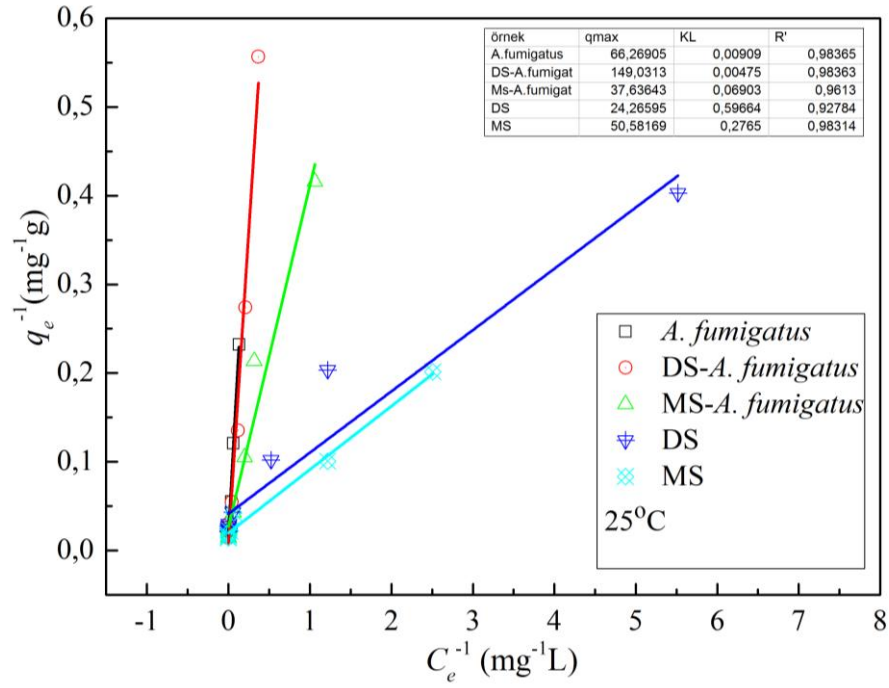
tamamen farklı gözenekliliğe sahip bir sorbentin oluştuğunu ve sorpsiyon sürecindeki hız mekanizmasının da oluşan sorbentin yapısal değişikliğiyle tamamen değiştiğini göstermiştir. Modifiye sepiyolit ile immobilize *A. terreus*'a göre, doğal sepiyolit ile immobilize *A. terreus*'un ise, içerdiği sorbentlerin tek başına R_p^2 değerleriyle aralarında nispeten daha az fark bulunmaktadır. Veriler, KK'nın kimyasal etkileşimle birlikte, DS-*A. terreus*'un gözenekli yapısının yüzeyine tutunarak sorpsiyon sürecini tamamladığı düşündürmektedir ve serbest *A. terreus* ve MS-*A. terreus* sorbentleri için de aynı mekanizmalar söz konusudur.

Sonuç olarak; sekiz sorbent grubunda KK boyarmaddesi sorpsiyonunun, ikinci dereceden kinetik model ile uyumlu olduğu görülmüştür. Bu da kimyasal emilimin sorpsiyon sürecini kontrol eden hız belirleyici adım olabileceğini düşündürmüştür. Ayrıca, *A. fumigatus*, *A. terreus*, DS-*A. fumigatus*, DS-*A. terreus*, MS sorbentlerinin partikül içi difüzyon modeliyle de uyumlu görülmüştür.

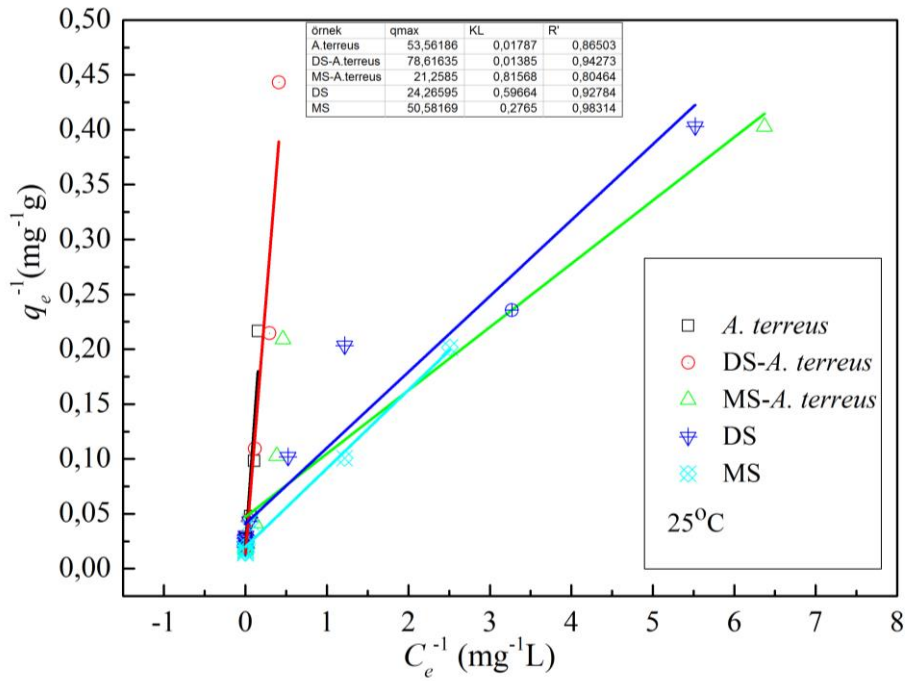
7.2.4.2. Sorpsiyonun izoterm modelleri ile değerlendirilmesi

KK boyarmaddesinin *A. fumigatus*, *A. terreus*, doğal sepiyolit, modifiye sepiyolit ve immobilize sorbentlere (DS-*A. fumigatus*, MS-*A. fumigatus*, DS-*A. terreus*, MS-*A. terreus*) sorpsiyonu Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm modellerinin deneysel verilere uygulanmasıyla elde edilen grafiklerle ve bu izoterm modelleri için hesaplanan izoterm sabitleri ile değerlendirilmiştir.

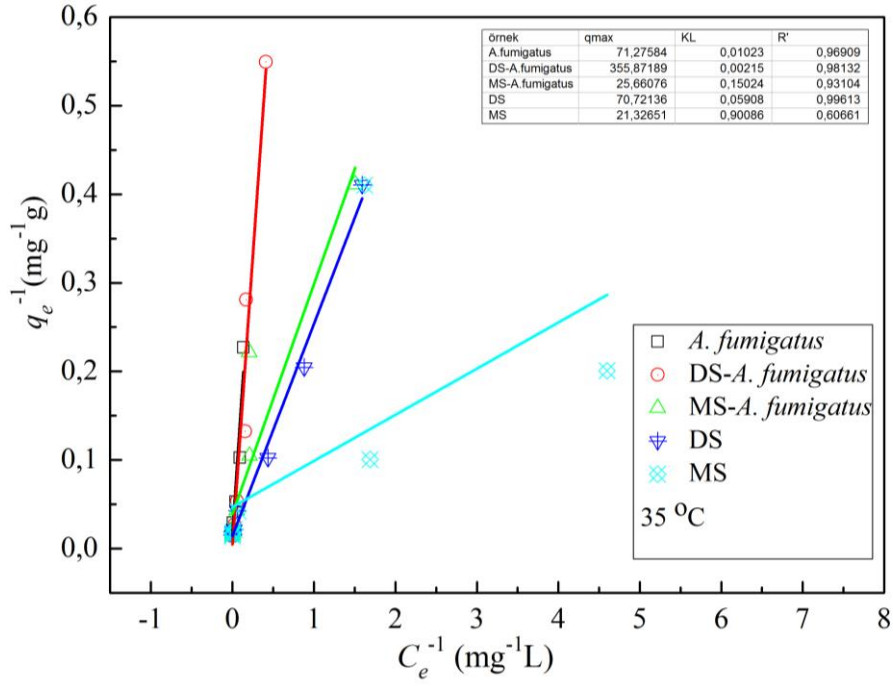
Şekil 7.9(a)-7.11(b) Langmuir izoterm modeli grafikleri gösterirken, Şekil 7.12(a)-7.14(b) ise Freundlich izoterm modeli grafiklerini göstermektedir. Çizelge 7.5(a) ve 7.5(b)'de ise bu izoterm modelleri için hesaplanan izoterm sabitleri yer almaktadır.



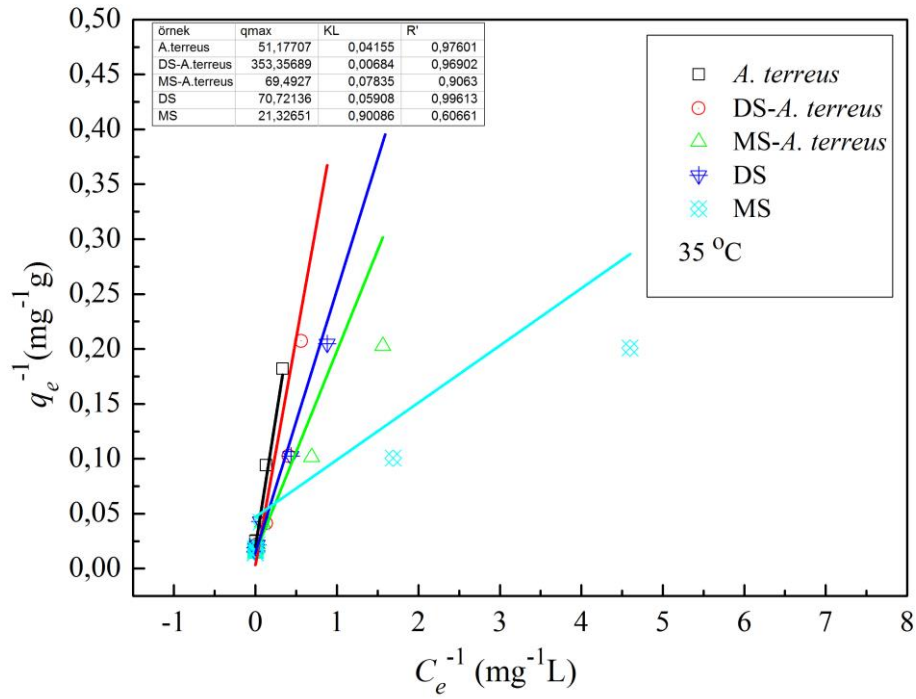
Şekil 7.9(a). *A. fumigatus* grubu ve sepiyolit grubu sorbentlerin sorpsiyonu için 25°C'de Langmuir izoterm grafiği



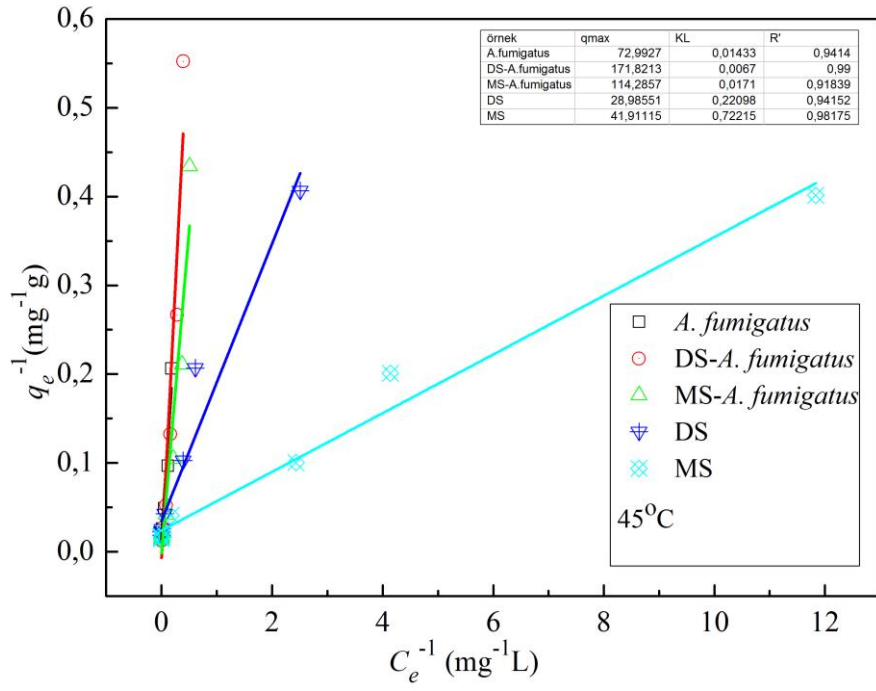
Şekil 7.9(b). *A. terreus* grubu ve sepiyolit grubu sorbentlerin sorpsiyonu için 25°C'de Langmuir izoterm grafiği



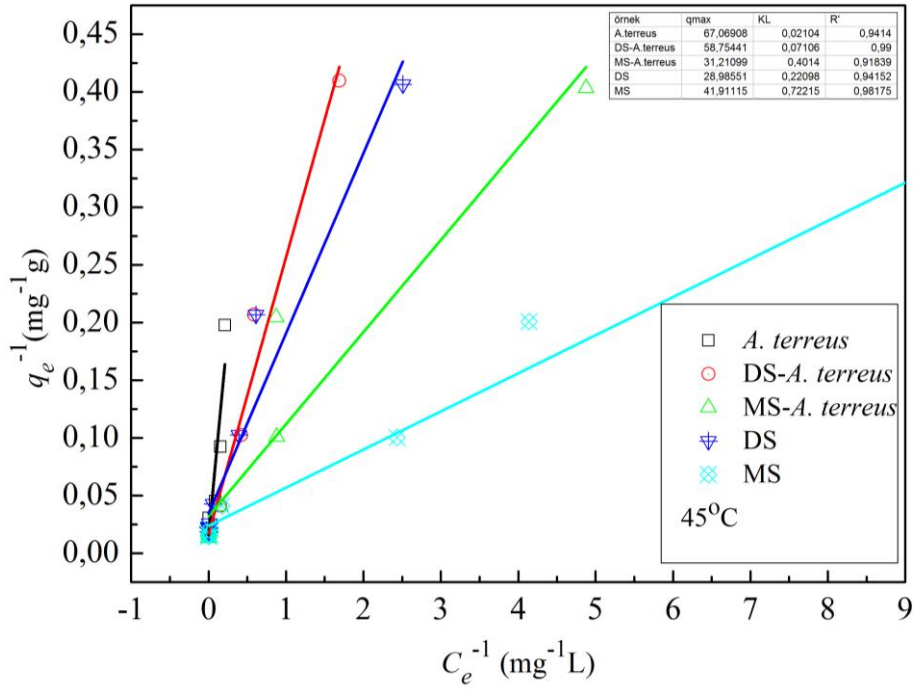
Şekil 7.10(a). *A. fumigatus* grubu ve sepiyolit grubu sorbentlerin sorpsiyonu için 35°C’de Langmuir izoterm grafiği



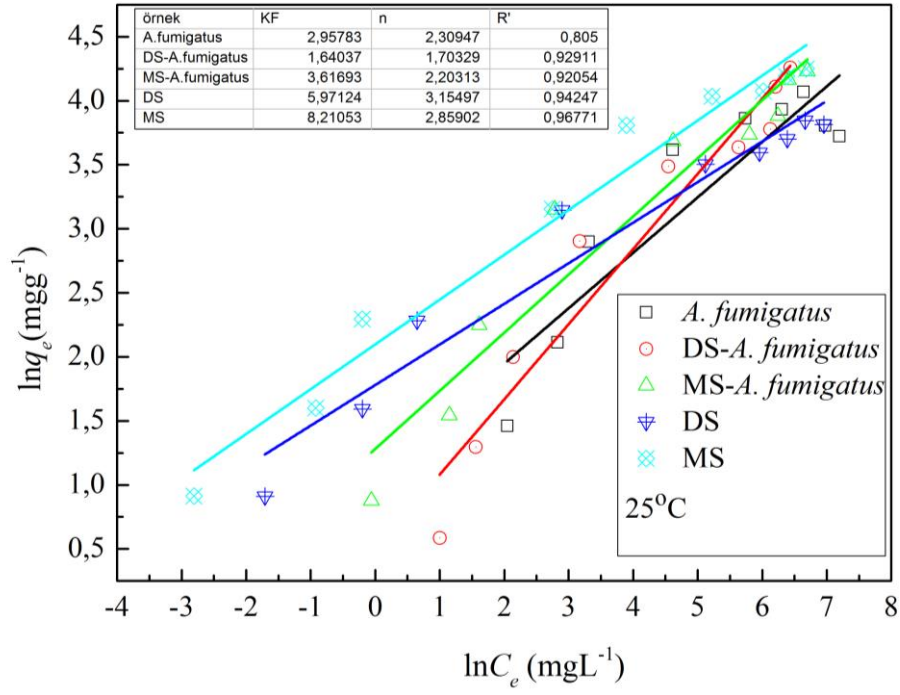
Şekil 7.10(b). *A. terreus* grubu ve sepiyolit grubu sorbentlerin sorpsiyonu için 35°C’de Langmuir izoterm grafiği



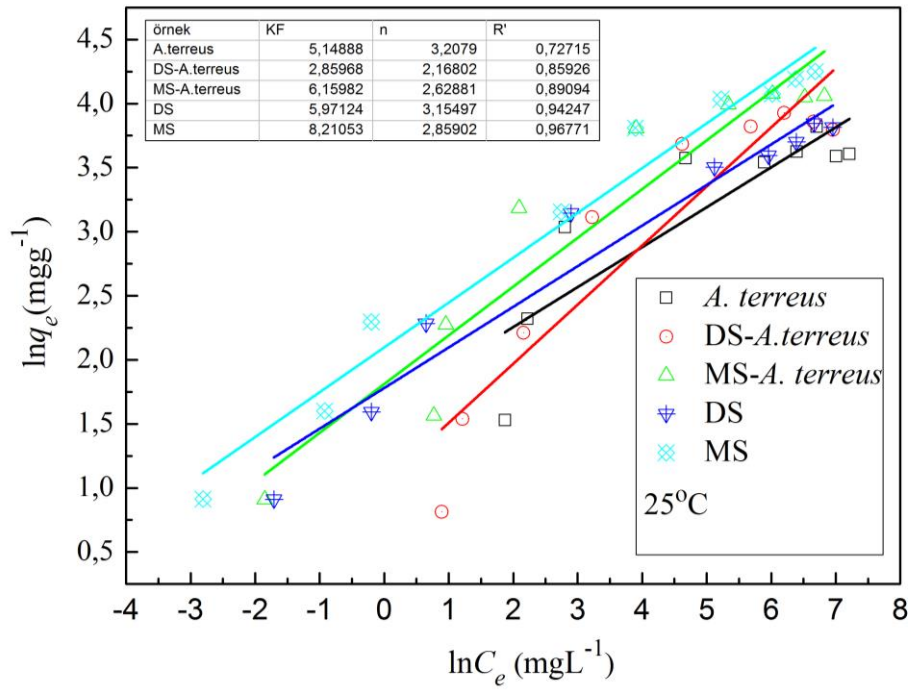
Şekil 7.11(a). *A. fumigatus* grubu ve sepiyolit grubu sorbentlerin sorpsiyonu için 45°C'de Langmuir izoterm grafiği



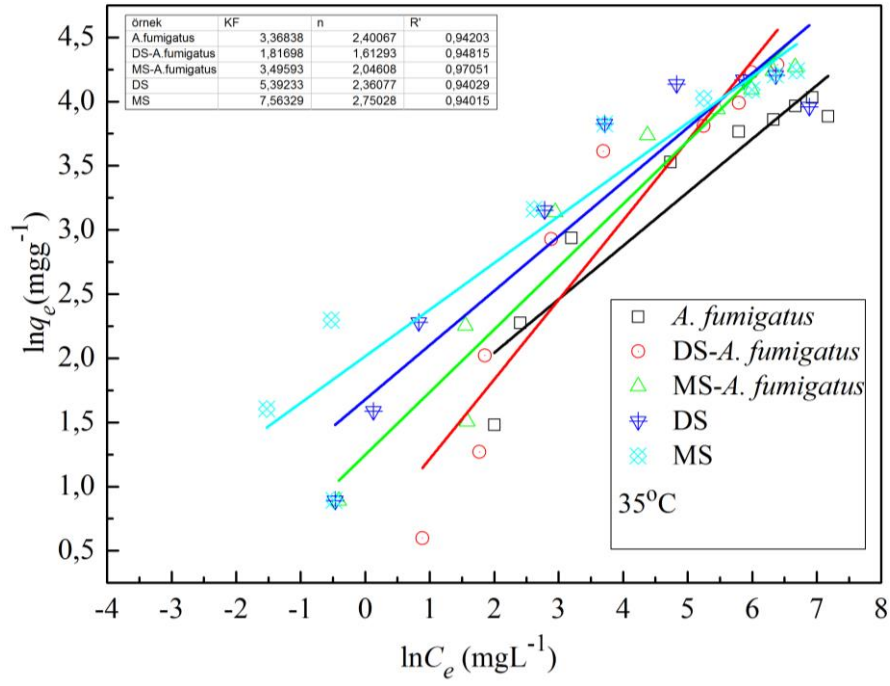
Şekil 7.11(b). *A. terreus* grubu ve sepiyolit grubu sorbentlerin sorpsiyonu için 45°C'de Langmuir izoterm grafiği



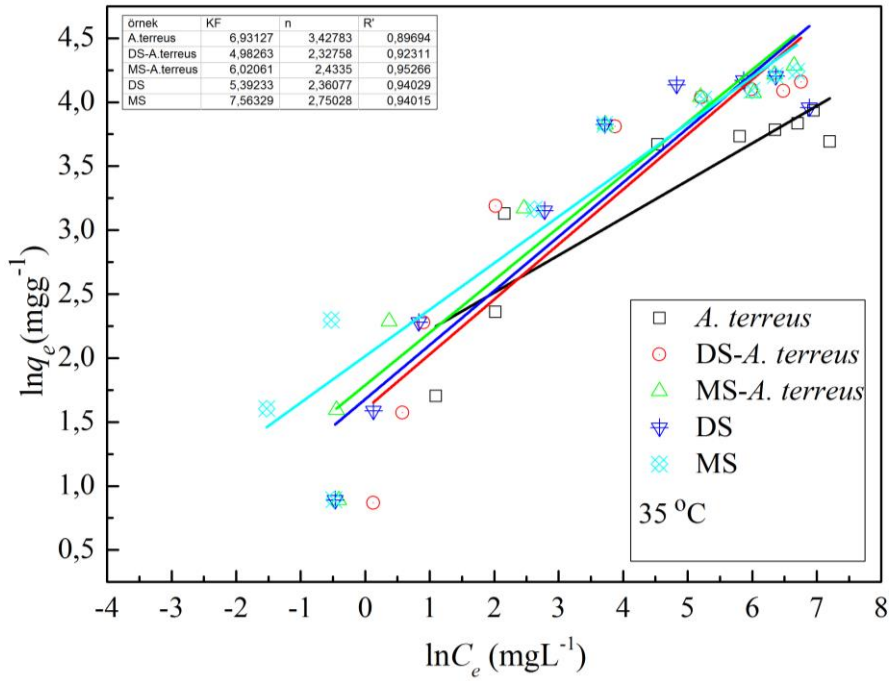
Şekil 7.12(a). *A. fumigatus* grubu ve sepiyolit grubu sorbentlerin sorpsiyonu için 25°C'de Freundlich izoterm grafiği



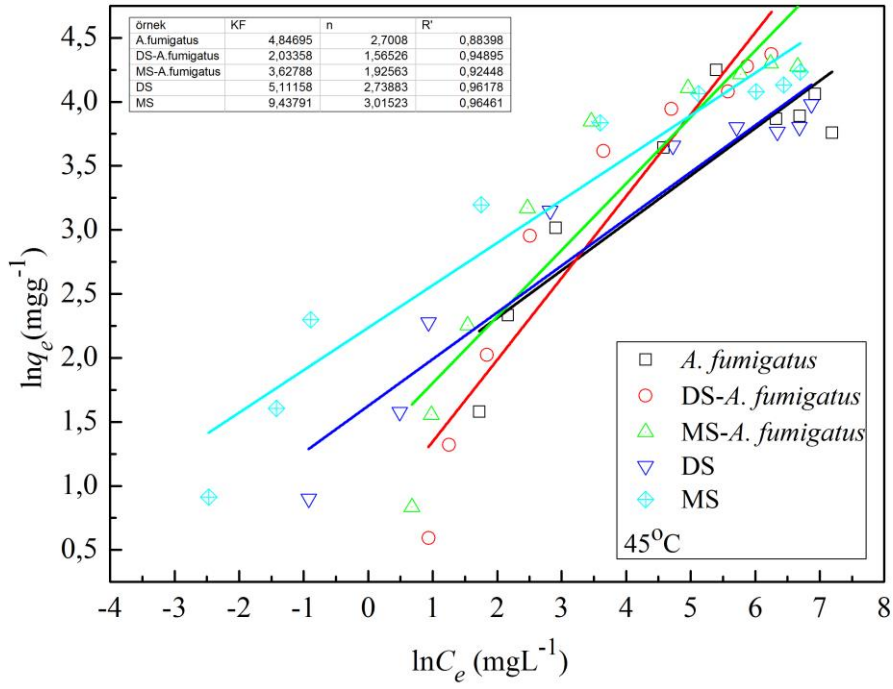
Şekil 7.12(b). *A. terreus* grubu ve sepiyolit grubu sorbentlerin sorpsiyonu için 25°C'de Freundlich izoterm grafiği



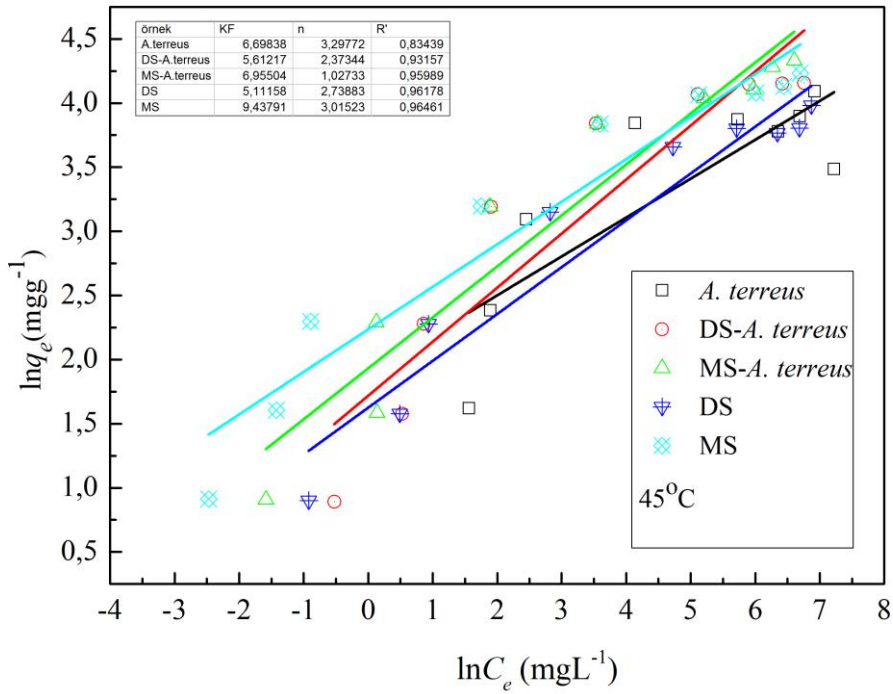
Şekil 7.13(a). *A. fumigatus* grubu ve sepiyolit grubu sorbentlerin sorpsiyonu için 35°C'de Freundlich izoterm grafiği



Şekil 7.13(b). *A. terreus* grubu ve sepiyolit grubu sorbentlerin sorpsiyonu için 35°C'de Freundlich izoterm grafiği



Şekil 7.14(a). *A. fumigatus* grubu ve sepiyolit grubu sorbentlerin sorpsiyonu için 45°C'de Freundlich izoterm grafiği



Şekil 7.14(b). *A. terreus* grubu ve sepiyolit grubu sorbentlerin sorpsiyonu için 45°C'de Freundlich izoterm grafiği

Çizelge 7.5(a)'da *A. fumigatus* grubu ve sepiyolit grubu sorbentlerin KK sorpsiyonuna ilişkin izoterm verileri yer almaktadır.

Çizelge 7.5(a). *A. fumigatus* grubu ve sepiyolit grubu sorbentlerin KK sorpsiyonuna ilişkin izoterm verileri

Sorbent	Sıcaklık	Langmuir izoterm modeli			Freundlich izoterm modeli		
		q_m (mg g ⁻¹)	K_L (L ⁻¹ mg)	R_L^2	K_F (L ⁻¹ mg)	n	R_F^2
<i>A. fumigatus</i>	25°C	66,269	0,009	0,9836	2,957	2,309	0,805
	35°C	71,275	0,010	0,9690	3,368	2,400	0,942
	45°C	72,990	0,014	0,941	4,847	2,700	0,884
DS-A. <i>fumigatus</i>	25°C	149,030	0,004	0,9836	1,640	1,703	0,929
	35°C	355,871	0,002	0,9813	1,817	1,613	0,948
	45°C	171,821	0,006	0,9900	2,033	1,565	0,949
MS-A. <i>fumigatus</i>	25°C	37,636	0,069	0,9613	3,617	2,203	0,920
	35°C	25,660	0,150	0,9310	3,496	2,046	0,970
	45°C	114,285	0,017	0,9183	3,627	1,925	0,924
DS	25°C	24,266	0,596	0,9278	5,971	3,154	0,942
	35°C	70,721	0,059	0,9961	5,392	2,360	0,940
	45°C	28,985	0,221	0,9415	5,111	2,738	0,961
MS	25°C	50,581	0,276	0,9831	8,210	2,859	0,967
	35°C	21,326	0,900	0,6066	7,563	2,750	0,940
	45°C	41,911	0,722	0,9817	9,438	3,015	0,964

Freundlich izoterm modeline göre elde edilen R_F^2 değerleri incelendiğinde, sorbent gruplarına göre değerler 0,805 ile 0,970 arasında değişmektedir. 35 °C'de *A. fumigatus* ve MS-A. *fumigatus*, 45 °C'de DS-A. *fumigatus*. tüm sıcaklıklarda MS ve DS sorbentlerinin Freundlich izotermiyle uyumlu olduğu düşünülebilir. Bu izoterm modeline uyum, adsorbentin yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyon bölgelerinin heterojen yapıda olduğunu göstermektedir. Heterojen yüzey üzerinde sorpsiyon ısısının ve ilgisinin eşit dağılmadığı, çok tabakalı sorpsiyon için kullanılmaktadır.

Langmuir adsorpsiyon izotermi için çizilen grafiklerde daha yüksek regresyon katsayısı elde edilmiş olması, sorpsiyon mekanizmasının genel olarak Langmuir izotermiyle uyumlu olduğunu göstermektedir.

Çizelge 7.5(b)'de *A. terreus* grubu ve sepiyolit grubu sorbentlerin KK sorpsiyonuna ilişkin izoterm verileri yer almaktadır.

Çizelge 7.5(b). *A. terreus* grubu ve sepiyolit grubu sorbentlerin KK sorpsiyonuna ilişkin izoterm verileri

Sorbent	Sıcaklık	Langmuir izoterm modeli			Freundlich izoterm modeli		
		q_m (mg g ⁻¹)	K_L (L ⁻¹ mg)	R_L^2	K_F (L ⁻¹ mg)	n	R_F^2
<i>A. terreus</i>	25°C	53,561	0,017	0,865	5,148	3,208	0,727
	35°C	51,177	0,041	0,976	6,931	3,427	0,897
	45°C	67,069	0,021	0,941	6,698	3,297	0,834
DS- <i>A. terreus</i>	25°C	78,616	0,013	0,942	5,859	2,168	0,859
	35°C	353,356	0,006	0,969	4,982	2,327	0,923
	45°C	58,754	0,071	0,990	5,612	2,373	0,931
MS- <i>A. terreus</i>	25°C	21,258	0,815	0,804	6,159	2,628	0,890
	35°C	69,492	0,078	0,906	6,020	2,433	0,952
	45°C	31,211	0,401	0,918	6,955	1,027	0,959
DS	25°C	24,265	0,596	0,927	5,971	3,155	0,942
	35°C	70,721	0,059	0,996	5,392	2,360	0,940
	45°C	28,985	0,221	0,941	5,111	2,738	0,961
MS	25°C	50,581	0,276	0,983	8,210	2,859	0,967
	35°C	21,326	0,900	0,606	7,563	2,750	0,940
	45°C	41,911	0,722	0,981	9,437	3,015	0,964

Modellemelere ait R^2 değerlerine bakıldığında, genel olarak denge verilerinin Langmuir izoterm modeline uyum sağladığı görülmektedir.

Sorpsiyon süreçlerinin Langmuir izoterm modeline uygunluk göstermesi ise, sorpsiyonun homojen sorbent yüzeyinde ve tek tabaklı olarak gerçekleştiğini ortaya koymaktadır. Bununla birlikte modellemeye ait ayırma katsayısının $0 < R_L < 1$ önermesine uyması, sürecin istemli olarak gerçekleştiğini göstermektedir.

MS sorbentinin 45°C'deki R_L^2 değeri, bünyesindeki HDTMA'nin özelliğinden dolayı yüksek sıcaklıkta da sorpsiyon kapasitesinin hayli yüksek olduğunu gösterirken; 35°C'deki R_L^2 değeri, olabilecek deneysel hata payını ya da sorbentin sadece Freundlich izotermiyle uyumlu olarak çok tabakalı sorpsiyonu tercih ettiğini düşündürmektedir.

Çalışmamızda kullanılan ve geliştirilen sorbentlere ait en yüksek sorpsiyon kapasitesi değerleriyle literatürdeki çeşitli sorbentlerin KK giderimine ait kapasite değerleri karşılaştırılabilir düzeydedir ve örnekler Çizelge 7.6'da yer almaktadır.

Çizelge 7.6. Bu çalışmayla karşılaştırmalı olarak çeşitli sorbentlerin KK sorpsiyon kapasiteleri

Sorbent	pH	Sorpsiyon Kapasitesi	Referans
Pirinç kabuğu	6.0	≈14,00 mg g ⁻¹	Han vd., 2008
Pirinç kabuğu külü (RHA)	7.0	171,00 mg g ⁻¹	Chou vd., 2001
Beyaz kül	7.0	31,70 mg g ⁻¹	
Pellet adsorbent (Beyaz kül+kil+nişasta)	6.7	128,30 mg g ⁻¹	Bhattacharyya ve Sharma, 2004
Yeşil alg (<i>Ulva rotundata</i>)	7	2,72 mg g ⁻¹	Karakuş, 2011
Kahverengi alg (<i>Laminaria japonica</i>)		2,81 mg g ⁻¹	
Saf bentonit		7,48 mg g ⁻¹	
Modifiye bentonit		7,53 mg g ⁻¹	
Kahverengialg/Modifiye Bentonit		4,31 mg g ⁻¹	
Pamuk	7	1×10 ⁻² kg ⁻¹	Sawada ve Ueda, 2003
Bentonit	6.8	168,70 mg g ⁻¹	Bulut vd., 2008
Hint keneviri sapı tozu	7	35,7 mg g ⁻¹	Panda vd., 2009 ^[11]
Kırmızı çamur	2	4,05 mg g ⁻¹	Namasivayam ve Arasi 1997
Atık Fe(III)/Cr(III) hidroksit	3	44,00 mg g ⁻¹	Namasivayam vd., 1994
Kalsiyum zengini uçucu kül	5	4,47 × 10 ⁻⁵ mol g ⁻¹	Acemioğlu, 2004
Portakal kabuğu	5	22,40 mg g ⁻¹	Namasivayam vd., 1996
Portakal kabuğu	7.9	14,00 mg g ⁻¹	Annadurai vd., 2002
Muz kabuğu	7.9	18,20 mg g ⁻¹	Annadurai vd., 2002
Anilinpropil silika kserojel	7	22,62 mg g ⁻¹	Pavan vd., 2008
<i>Aspergillus niger</i>	6	14,72 mg g ⁻¹	Fu ve Viraraghavan, 2002a
İpek pamuğu karbonu	6,7	250,00 mg g ⁻¹	Kadirvelu vd., 2003
Hindistan cevizi ağacı talaş karbonu	3,5	239,00 mg g ⁻¹	Kadirvelu vd., 2003
Mısır sapı karbonu	5	191,40 mg g ⁻¹	Kadirvelu vd., 2003
Muz içi karbonu	5	191,40 mg g ⁻¹	Kadirvelu vd., 2003
Kitin ve kitosan	7	81,23 mg g ⁻¹	Wang ve Wang, 2007
Okaliptüs ağacı	7	31,25 mg g ⁻¹	Mane ve Vijay, 2013
Neem yaprağı tozu	7	72,4 mg g ⁻¹	Panda vd., 2009
Hindistan cevizi lifleri	2	6,72 mg g ⁻¹	Namasivayam ve Kavitha, 2002
Hünnap kabuğu	6,08	80,49 mg g ⁻¹	El Messaoudi vd., 2016
Fıstık kabuğu	2-10	3,55 mg g ⁻¹	Lawal vd., 2017
Modifiye fıstık kabuğu		136,4 mg g ⁻¹	
Aktif karbon		29,27 mg g ⁻¹	
Modifiye aktif karbon		150,0 mg g ⁻¹	

Çizelge 7.6. Bu çalışmayla karşılaştırmalı olarak çeşitli sorbentlerin KK sorpsiyon kapasiteleri (Devam)

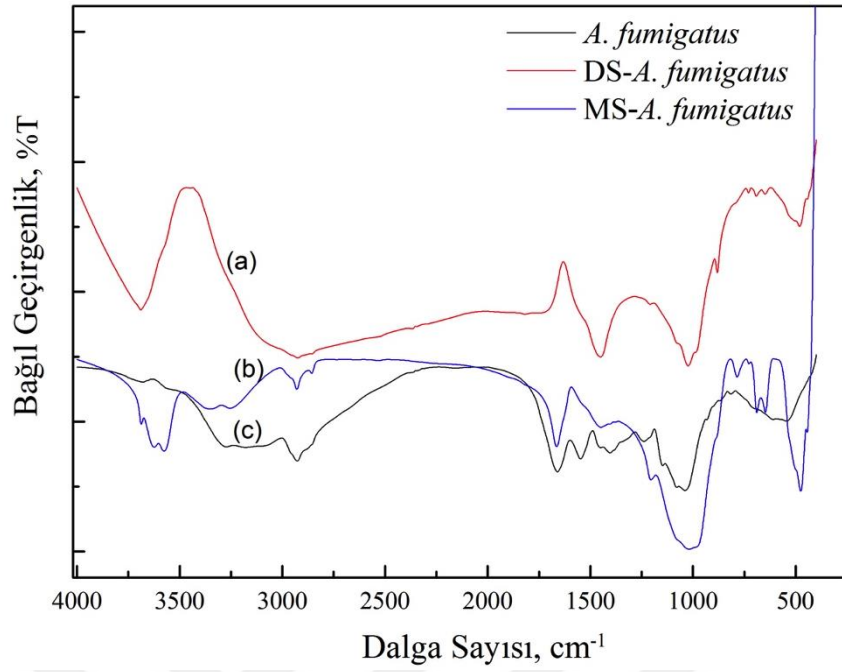
Sorbent	pH	Sorpsiyon Kapasitesi	Referans
Penicillium YW 01		411,53 mg g ⁻¹	Yang vd., 2011
Aktif Karbon (Bitümlü kömürden elde edilmiş)	12,2	189 mg g ⁻¹	Lorenc-Grabowska ve Gryglewicz 2007
Aspergillus niger ZJUB-1	5,5	263,2 mg g ⁻¹	Lu vd., 2017
Trametes versicolor	7	10 mg g ⁻¹ (10 mg L ⁻¹) 20 mg g ⁻¹ (20 mg L ⁻¹) 29,91 mg g ⁻¹ (30 mg L ⁻¹) 38,21 mg g ⁻¹ (40 mg L ⁻¹) 46,09 mg g ⁻¹ (50 mg L ⁻¹)	Binupriya vd., 2008
A. fumigatus	7,45-8,75	7,45 mg g ⁻¹	Bu çalışmada
A. terreus		9,35 mg g ⁻¹	
DS-A. fumigatus		3,65 mg g ⁻¹	
DS-A. terreus		4,60 mg g ⁻¹	
MS-A. fumigatus		4,83 mg g ⁻¹	
MS-A. terreus		4,59 mg g ⁻¹	
DS		4,76 mg g ⁻¹	
MS		4,83 mg g ⁻¹	

7.3. Sorpsiyonda Etkili Olan Karakterizasyon Çalışmaları

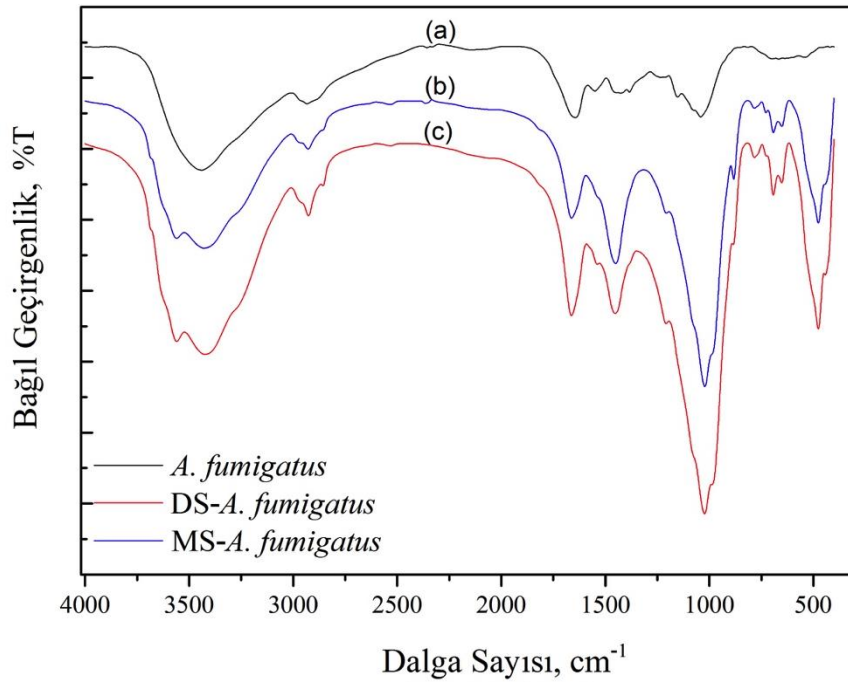
7.3.1. FT-IR analizi

Sorbent yüzeyinde, sorpsiyon sürecine etkili olabilecek fonksiyonel gruplar FTIR analizi ile belirlenmeye çalışılmıştır.

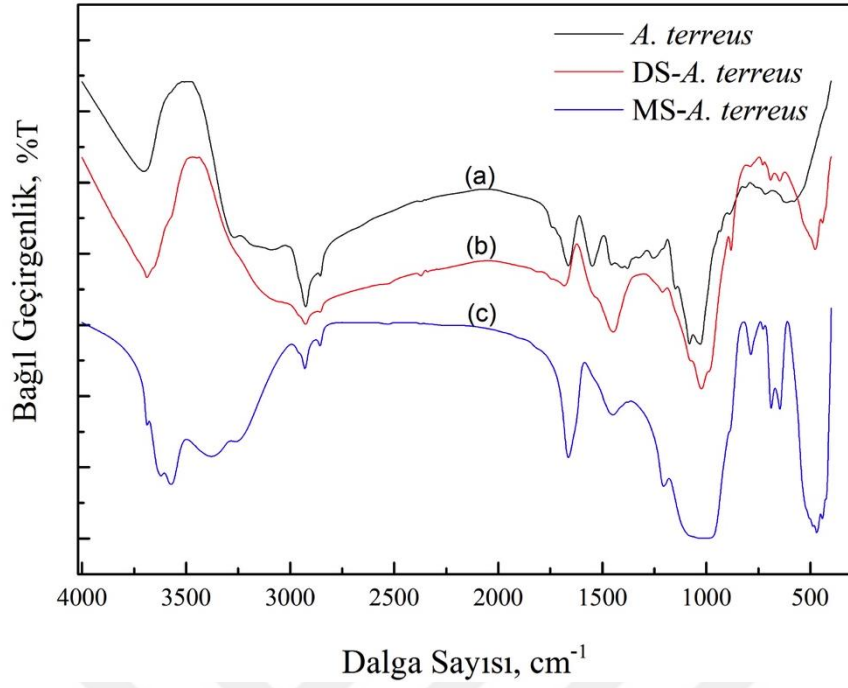
Serbest *A. fumigatus*, DS-*A. fumigatus*, MS-*A. fumigatus* ve serbest *A. terreus*, DS-*A. terreus*, MS-*A. terreus* sorbent gruplarının sorpsiyon öncesinde ve sorpsiyon sonrasında kaydedilen FT-IR spektrumları Şekil 7.15(a)-7.16(b) arasında verilmektedir.



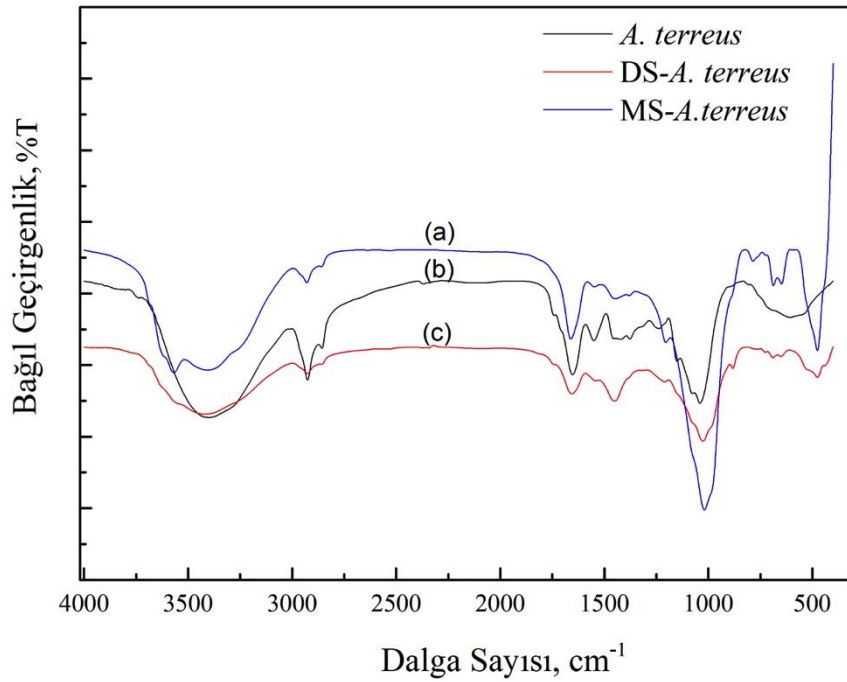
Şekil 7.15(a). *A. fumigatus* biyosorbent grubunun biyosorpsiyon öncesi **a)** DS-*A. fumigatus* **b)** MS-*A. fumigatus* **c)** *A. fumigatus*'a ait karşılaştırmalı FT-IR spektrumları



Şekil 7.15(b). *A. fumigatus* biyosorbent grubunun biyosorpsiyon sonrası **a)** *A. fumigatus* **b)** MS-*A. fumigatus* **c)** DS-*A. fumigatus*'a ait karşılaştırmalı FT-IR spektrumları



Şekil 7.16(a). *A. terreus* biyosorbent grubunun biyosorpsiyon öncesi (a) *A. terreus* (b) DS-*A. terreus* (c) MS-*A. terreus*'a ait karşılaştırmalı FT-IR spektrumları



Şekil 7.16(b). *A. terreus* biyosorbent grubunun biyosorpsiyon sonrası (a) MS-*A. terreus* (b) *A. terreus* (c) DS-*A. terreus*'a ait karşılaştırmalı FT-IR spektrumları

A. fumigatus biyokütlesinin biyosorpsiyondan önceki O-H gerilmelerini gösteren 3677 cm⁻¹ ve moleküller arası zayıf O-H gerilmelerini gösteren 3175 cm⁻¹ piklerinin

biyosorpsiyon sonrasında kaybolmuş olması, olası boyarmadde tutulmasını göstermektedir. 3270 cm^{-1} güçlü ve keskin C-H piki, 3438 cm^{-1} piki ile moleküller arası güçlü O-H gerilmeleri haline gelmiştir. Biyosorpsiyon öncesi ve sonrası sırayla; -NH gerilme titreşimleri (2927 cm^{-1} - 2932 cm^{-1}), C-N gerilmeleri (1238 cm^{-1} - 1220 cm^{-1}), C-N ve alifatik eter grubu C-O gerilmeleri ($1148,06\text{ cm}^{-1}$ - $1152,42\text{ cm}^{-1}$), azit grubu güçlü N=N=N gerilmeleri ve güçlü izotiyosiyonat N=C=S gerilmeleri ($2154,51\text{ cm}^{-1}$ - $2142,87\text{ cm}^{-1}$) aralık olarak korunmuş spektrumlardır. Biyosorpsiyon öncesi ve sonrası spektrumlarında sırayla, konjuge alken yapısından tek başına alken yapısı gösteren C=C gerilmeleri ($1659,93\text{ cm}^{-1}$ - $1643,2\text{ cm}^{-1}$), orta şiddetteki karboksilik asit grubundan alkol grubuna O-H esnemesi ($1403,01\text{ cm}^{-1}$ - $1425,21\text{ cm}^{-1}$), Alifatik eter yapısındaki C-O gerilmelerinin güçlü C-O gerilmeleri haline gelmesi ($1148,06\text{ cm}^{-1}$ - $1152,42\text{ cm}^{-1}$), birincil alkol yapısındaki O-H gerilmelerinin CO-O-CO güçlü ve geniş yapıdaki hidratlar haline gelmesi ($1079,06\text{ cm}^{-1}$ - $1041,77\text{ cm}^{-1}$), sülfoksit yapısındaki S=O gerilmelerinin kaybolması ($1079,17\text{ cm}^{-1}$), üçlü alken yapılar halindeki C=C esnemelerinin, ikili üçlü C=C esnemelerine dönüşmesi ($815,81\text{ cm}^{-1}$ - $708,83\text{ cm}^{-1}$) yer almaktadır.

Doğal sepiyolitle immobilize *A. fumigatus* biyokütlesinin spektrumlarına bakıldığında, biyosorsiyon öncesi ve sonrası C-H alken gerilmeleri, güçlü amin tuzları yapısında N-H gerilmeleri, güçlü O-H gerilmeleri, akil aril eter grubundan güçlü C-O gerilmeleri ve güçlü ikili alken yapısında C=C esnemeleri korunmuş spektrumları göstermektedir. Biyosorpsiyon sonrası; moleküller arası güçlü O-H gerilmeleri ($3422,98\text{ cm}^{-1}$), nitro bileşikler halinde güçlü N-O gerilmeleri ($1542,1\text{ cm}^{-1}$) ve güçlü tekli alken yapıları halinde C=C esnemeleri ($986,6\text{ cm}^{-1}$) spektrumlarının oluştuğu görülmüştür. Biyosorpsiyon öncesi aromatik bileşikler halinde zayıf C-H esnemeleri ($1819,32\text{ cm}^{-1}$) biyosorpsiyon sonrası imin/oksamin yapısında C-N gerilmelerine ($1661,52\text{ cm}^{-1}$) dönüşmüştür.

Modifiye sepiyolitle immobilize *A. fumigatus* biyokütlesinin spektrumlarına bakıldığında ise, biyosorpsiyon öncesi ve sonrası güçlü sülfonil klorit yapısındaki S=O gerilmeleri ve 1,2,3 yerleştirmeli yapılar halinde C-H esnemeleri korunmuş spektrumlardır. Biyosorpsiyon öncesinde görülen serbest O-H gerilmeleri ($3686,74\text{ cm}^{-1}$) ve çift aldehit yapıdaki C-H gerilmelerinin ($2856,71\text{ cm}^{-1}$) biyosorpsiyon

sonrasında görülmediğinden olası KK bağlanmasını düşündürmektedir. Biyosorpsiyon öncesi güçlü amin tuzları yapısındaki N-H gerilmeleri ($2929,31\text{ cm}^{-1}$) kaybolmuş, biyosorpsiyondan sonra güçlü karboksilik asit yapısındaki O-H gerilmeleri görülmüştür.

A. terreus biyokütlesinin biyosorpsiyondan önceki moleküller arası O-H gerilmelerinin biyosorpsiyondan sonra kaybolması, olası KK moleküllerine tutunmayı göstermektedir. Biyosorpsiyon öncesi görülmeyerek, biyosorpsiyon sonrasında ortaya çıkan $2134,76\text{ cm}^{-1}$ pikiyle N=N=N azit gerilmeleri ve $17750,5\text{ cm}^{-1}$ pikine ait aromatik bileşikler grubundan C-H bükülme titreşimleri, boyarmaddenin fungus hücre duvarıyla gerçekleştirdiği bağları düşündürmektedir. Biyosorpsiyon öncesi alifatik birincil amin grubuna ait N-H gerilmeleri, biyosorpsiyon sonrası moleküller arası O-H gerilmelerine dönüşürken, imin/oksamın grubuna ait C=N gerilmeleri alken grubundan C=C gerilmelerine, alkil aril eter grubundan güçlü C-O gerilmeleri ise orta şiddette amin grubuna ait C-N gerilmelerine dönüşmüştür.

Doğal sepiyolitle immobilize *A. terreus* biyokütlesinde biyosorpsiyon öncesi bağımsız alkol grubundan O-H gerilmeleri, biyosorpsiyon sonrasında moleküller arası güçlü alkol yapısında O-H gerilmelerine dönüşürken; moleküller arası alkol grubundan zayıf O-H gerilmeleri, amin tuzları yapısında güçlü N-H gerilmelerine dönüşmüştür. Imine/oksamine yapısındaki C=N gerilmeleri, flor bileşiklerinden C-F gerilmeleri biyosorpsiyon öncesinde ve sonrasında korunmuş titreşimlerdir. Nitro bileşiklerinden güçlü N-O gerilmeleri ise biyosorpsiyon sonrası oluşan piktir (1549 cm^{-1}). $728,97\text{ cm}^{-1}$ piki, ikili alken yapıda (cis) C=C bükülmeleri biyosorpsiyon sonrasında görülmemiştir.

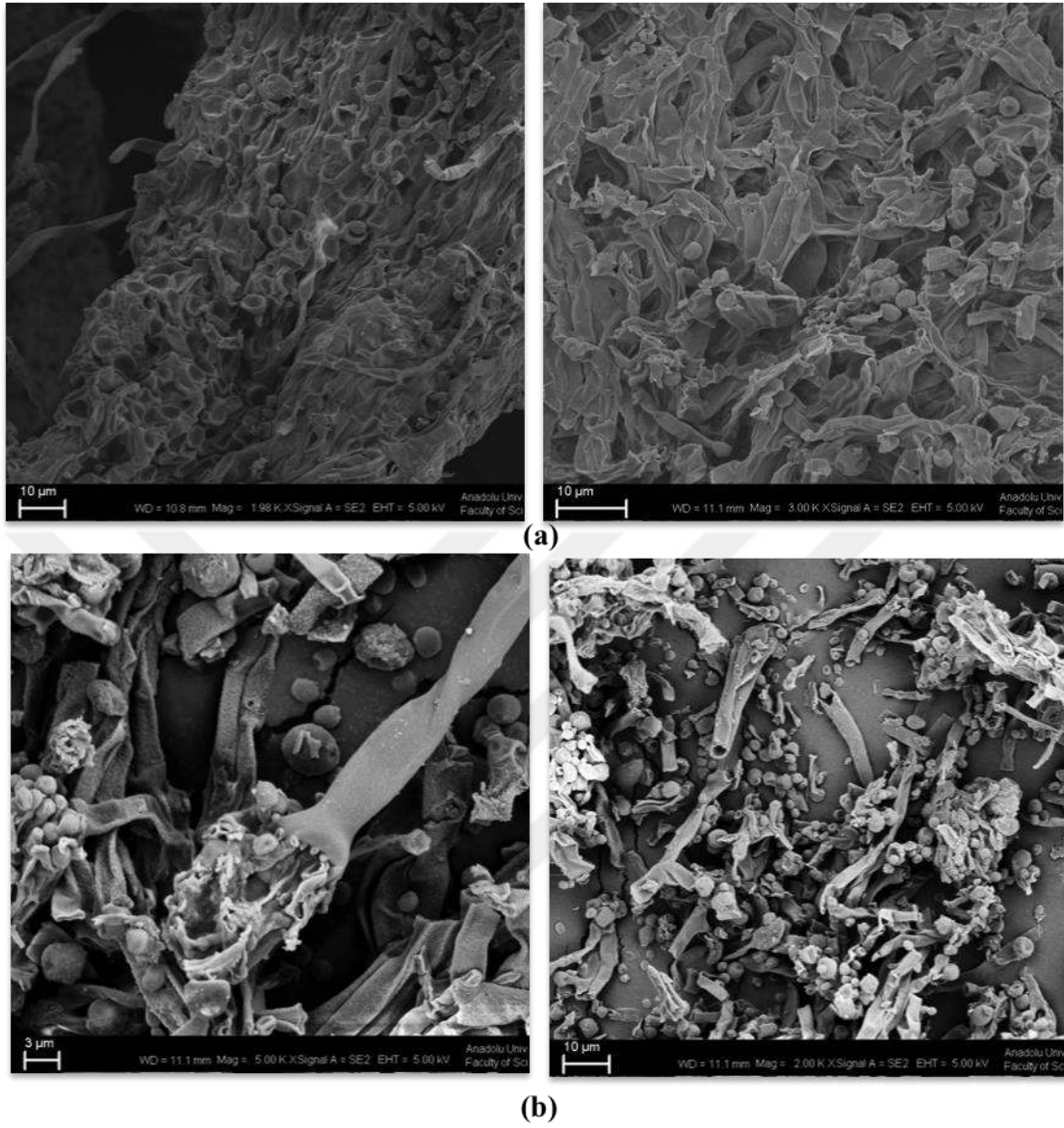
Modifiye sepiyolitle immobilize *A. terreus* biyokütlesinde, biyosorpsiyon öncesinde görülen serbest O-H gerilme piklerinin biyosorpsiyon sonrasında kaybolması, yine aynı şekilde ikincil amin yapısında N-H gerilme titreşimlerinin ve moleküller arası alkol yapısındaki O-H gerilmelerinin ve karboksilik asit yapısındaki güçlü O-H gerilmelerinin kaybolması olası KK tutulmasını düşündürmektedir. Biyosorpsiyon öncesinde ve sonrasında iki ayrı pik olan amin tuzları yapısında N-H gerilmeleri, aromatik bileşikler yapısında zayıf C-H bükülme titreşimleri ve güçlü ester yapısında C-O gerilmeleri yakın değerlerde korunmuştur. Sırasıyla 1547 cm^{-1} ve 1377 cm^{-1} pikleriyle; güçlü nitro bileşikleri yapısında N-O gerilmeleri ve orta şiddette fenol yapısında O-H bükülmeleri biyosorpsiyon sonrasında ortaya çıkmıştır.

Biyosorpsiyon sonrasında serbest ve immobilize biyosorbentlerin spektrumlarında gözlenen, bazı piklerin kayması, şiddetinin azalması ya da ortadan kalkması gibi görüntüler, biyosorbent yüzeyinde bulunabilecek bazı fonksiyonel grupların boyarmadde ile olan etkileşimleri ile ilişkilendirilebilir. Ancak, fungal biyosorbentlerin yüzey yapıları son derece karmaşıktır. Fungus biyokütlesinin biyosorbent davranışı, temel olarak biyosorpsiyonun ana bölgesi olarak kabul edilen hücre çeperine bağlıdır. (Aksu ve Karabayır 2008).

Hücre çeperlerinde bulunan kitin, kitosan, selüloz, lignin gibi bileşenler ve membran kaynaklı proteinlerle ve lipidlerle ilişkili olabilecek fonksiyonel gruplar, tek başlarına ya da birlikte boyarmadde bağlama potansiyeli sağlayabilmektedir. Örneğin, literatürde bahsedildiği gibi, fungal hücre duvarları bol miktarda kitin birimlerinden oluştuğundan, bunlar protein ve amino asitleri tutarak, COOH ve -NH₂ grupları matrisi ve lipidler olarak işlev görürler. Bunlar, glikozamin denilen yapıların yanı sıra iyonize edilebilir bölgelerde de bulunur. Bunlar, üronik asitlerin fosfat ve karbonil gruplarıdır ve hücre çeperinin biyosorbent kapasitesini etkiler (Aksu ve Karabayır 2008).

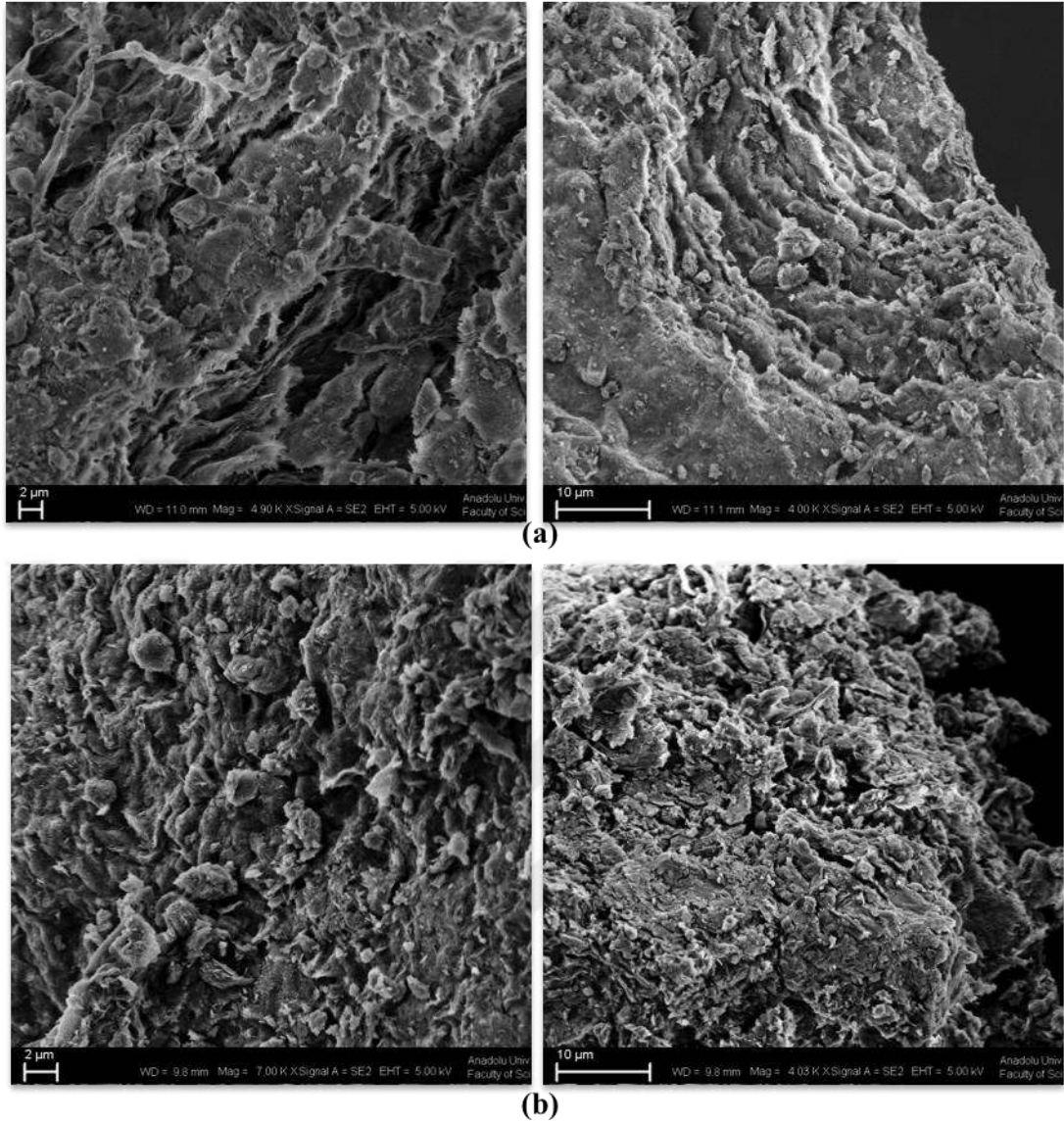
7.3.2. SEM analizi

Sorpsiyonda olası sorbent-kirletici etkileşimlerini aydınlatabilmek için SEM analizi önem arz etmektedir.



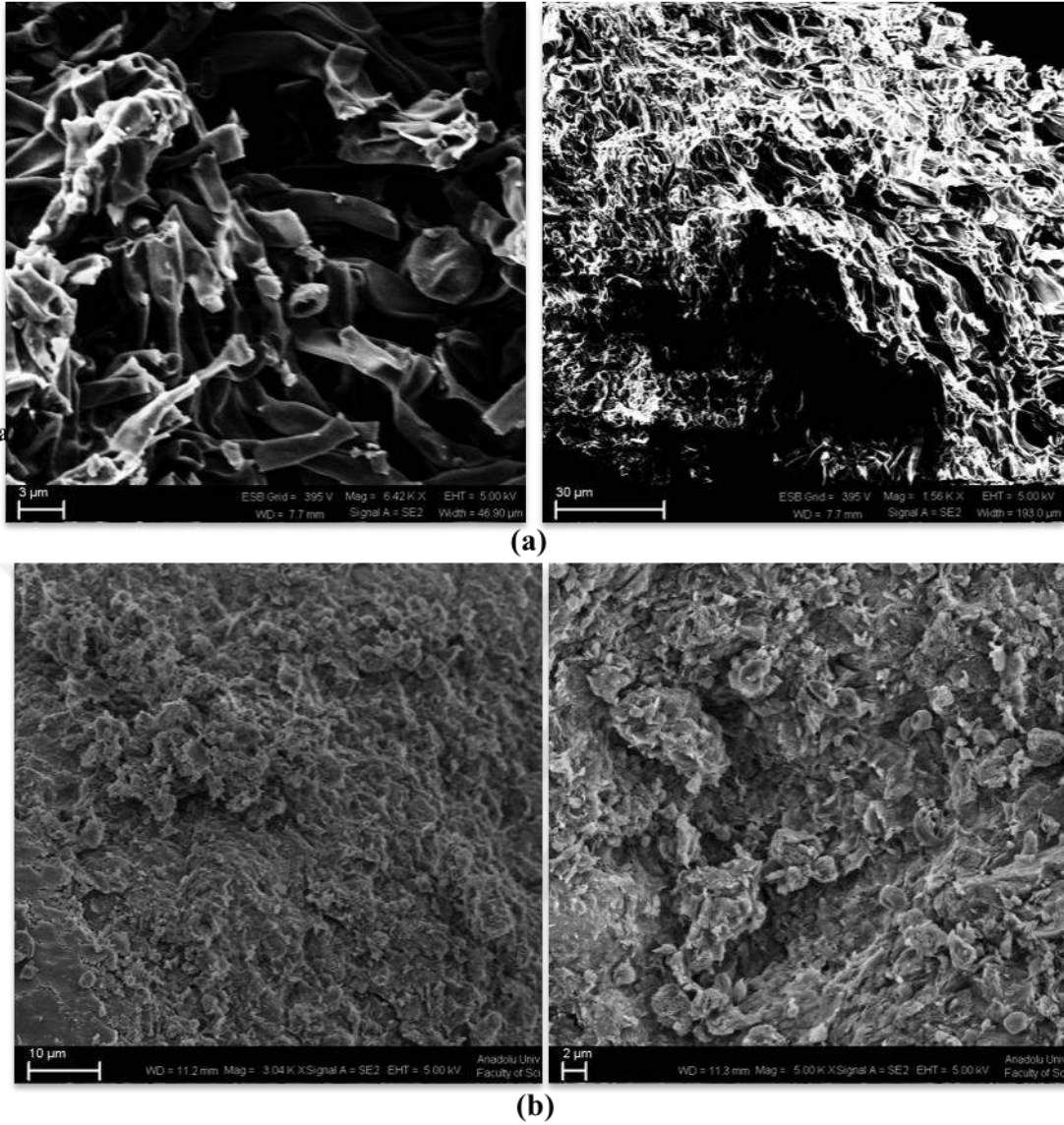
Şekil 7.17. (a) *A. fumigatus* (b) *A. terreus* biyosorbentlerine ait farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri

Fungus yapıları, birçok işlemten geçtiği için hücrelerin hasar görmüş dokusu Şekil 7.17’de görülmektedir. Canlı hücreler hasar görmüş dahi olsa, funguslarda birçok üreme mekanizması olduğundan tallus, hif dokuları ve somatik yapılarıyla uygun ortam şartlarında çoğalmaya devam edeceklerdir.



Şekil 7.18 (a) *DS-A. fumigatus* (b) *MS-A. fumigatus* biyosorbentlerine ait farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri

Şekil 7.18’de görüldüğü üzere, biyosorbent sistemlerin yüzeyi pürüzlü, düzensiz ve gözenekli yapıdadır. Benzer yüzey görüntülerine modifiye biyosorbentlerde sıkça rastlanmakta olup, bu tip yüzey yapıları kirletici ile biyosorbent etkileşimi için oldukça uygun olmaktadır. Boyarmadde moleküllerinin sorbentin farklı bölgelerine bağlanabilmesi adına önemli sayılabilecek özellik göstermektedir. Fungus ve sepiyolit yapılarının kaynaşmasıyla, tamamen farklı yapıların ortaya çıktığı görülmektedir.



Şekil 7.19 (a) DS- *A. terreus* (b) MS-*A. terreus* biyosorbentlerine ait farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri

Bu çalışmada kaydedilen Şekil 7.19’da sunulan yüzey görüntülerinden, biyosorbent yüzeylerinin pürüzlü, gözenekli ve genel olarak düzensiz yapıda oldukları görülmektedir. Biyosorbent yüzeylerinin pürüzlü ve gözenekli yapısı, onların boyarmadde ile etkileşimini olası kılan yapılar niteliğindedir.

8. SONUÇLAR, TARTIŞMA VE ÖNERİLER

8.1. Sonuç

Yapılan çalışmada, Kongo Kırmızısı (KK) boyarmaddesinin sulu çözeltilerden gideriminde doğal ve modifiye sepiyolit destekli *A. fumigatus* ve *A. terreus* biyosorbentlerinin etkin olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Serbest *A. fumigatus* ve serbest *A. terreus* fungal kültürleriyle, doğal ve modifiye sepiyolit sorbentleriyle yapılan deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar aşağıda karşılaştırmalı olarak sunulmuştur.

Kesikli sistemdeki KK sorpsiyonunda; *A. fumigatus* %65,63, DS-*A. fumigatus* %90,66, MS-*A. fumigatus* %96,64 verim sağlarken, *A. terreus* %82,54, DS-*A. terreus* %92,14, MS-*A. terreus* %91,94, DS % 95,27 ve MS %96,70 renk giderim verimi sağlamıştır. Kaydedilen bu sonuçlar serbest fungal kültürlerle göre diğer sorbentlerin, çözelti ortamından KK giderim verimi olarak daha etkili olduğunu göstermiştir. Bununla birlikte tüm sorbentlerin serbest *Aspergillus* miktarına göre neredeyse 3 kat fazla miktarda kullanıldığı düşünüldüğünde, başlı başına *Aspergillus* kültürleriyle de yüksek giderim verimi gözlemlendiği söylenebilmektedir.

Sepiyolitin gözenekli yapısı, *Aspergillus* fungal kültürleriyle muamele edildiğinde, çalışmada kullanılan sorbentlere göre farklı özellik gösteren etkin malzemeler oluşturmuştur. Çalışmada modifiye sepiyolit olarak kullanılan HDTMA sepiyolitin KK gideriminde başlı başına etkin bir sorbent olduğu görülürken, neredeyse aynı giderim verimini MS-*A. fumigatus* ile de gösterdiği görülmüştür.

Hazırlanan immobilize sorbentlerin santrifüj sonrası serbest fungal kültürlerle göre KK çözeltisinden kolaylıkla ayrılabilmesi ve çözeltide bulanıklık oluşturmaması, geliştirilen sorbent sistemlerin avantajı olarak görülmüştür. Bunun yanında sepiyolit grubu sorbentlerin ve özellikle MS'nin KK sorpsiyonunda, hızla doygunluğa ulaşması sonucu kısa sürede sorpsiyonun dengeye gelme özelliği, immobilize sorbentlerde de görülmektedir, bu da süre tasarrufu sağlayabileceğinden geliştirilen sorbentlerin avantajları arasındadır.

Çalışmada serbest fungal kültürler için uygulanan; süzme, kurutma ve öğütme şeklindeki mekanik etki sonrası, sporlar ve somatik yapıların parçalanması sonucu herhangi bir hif parçası sağlam hücre içeriyorsa tekrar besiyerine ekildiğinde koloni oluşturmaktadır. Fungal kültür yapısındaki ve fungus içeren sorbenlerde, deney esnasında çözelti ortamında besiyeri olmadığından, bu mikroorganizmaların üreme

sırasında ürettikleri enzimlerle boyayı parçalama mekanizması olan biyodegradasyon gerçekleşmemekte olup, sorpsiyon mekanizmasıyla renk gideriminin etkin şekilde gerçekleştiği kabul edilmektedir.

Sonuç olarak çalışmamızda geliştirilen immobilize sorbentler, KK boyarmaddesinin çözelti ortamından giderimi için potansiyel alternatif özelliği taşımaktadır. Serbest fungal biyokütlelerin giderim verimi etkinliğinin sepiyolitle biraraya geldiğinde arttığı görülmüştür. Bunun yanında tüm sorbent grupları içinde MS, başlıbaşına en fazla KK giderimi yapan sorbent özelliği göstermiştir. Fungal kültürlerin başlıbaşına tutma kapasitesinin diğer sobentlere göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Fungusların porlu ve hifli yapıları sayesinde boyarmadde tutmaya elverişli sorbentler olduğunu SEM yüzey analizleri de desteklemektedir.

8.2. Tartışma

Bu çalışmada fungal kültür içeren sorbentlerde, fungus sporlarıyla ve canlı miselleriyle çalışılmıştır. Spor ve misel hücre çeperi dokusu farklılık gösterdiğinden, renk gideriminde hangi yapıların etkin fonksiyonel grupları içerdiği ve boyarmaddeyle hangi yapıların etkileşime geçtiğini daha iyi aydınlatılabilmek için spor ve miseller ayrı ayrı çalışmaya alınabilir.

Doğal yapıların hidrofobik özellik göstermekte olduğu bilinmektedir ve immobilizasyon aşamasından önce parçalanmış pelletlerin 3 günlük suda çalkalanma aşamasından sonra eklenen sepiyolitle birlikte, 4 günlük süre zarfında bu kısmi canlı yapıların sepiyolite nasıl tutunduğu tam olarak bilinmemektedir.

Biyosorpsiyonda canlı ve ölü biyokütleler kullanılmakta iken, ölü biyokütlelerin toksik bileşiklerden etkilenmemesi ve çevreye zarar verebilen çeşitli toksin ve/veya salgı maddelerini salıverme özelliklerinin bulunmamasından dolayı daha çok tercih edilmektedirler (Aksu, 2005). Literatürde *A. fumigatus* ve *A. terreus*, insanda invaziv aspergilloza en sık sebep olduğu bilinen ilk beş tür içinde yer almaktadır (Larone, 2011; Latgé, 1999; Kwon Chung ve Benett, 1992; Denning, 1998). Yine bu çalışmada kullanılan *A. fumigatus*'un primer patojen özellikte bir fungus olabileceğine işaret edilmektedir. Köpek, at, kuşlarda da aspergilloz geliştiren *A. fumigatus*'un bilinen bir bağışıklık yetersizliği bulunmaksızın insanda hastalandırıcı olabildiği saptanmıştır (Denning, 1998). Patojen özelliklerinden dolayı, fungal kültürlerin ölü formda çalışılması, bu yönüyle de çalışmanın devamı niteliğinde olabilir.

Biyosorbent ve boyarmadde arasındaki etkileşim, temel olarak boyanın cinsine göre boya moleküllerinin ve biyosorbent yüzeyindeki yüklerin sonucudur. pH; biyosorbentin yüzey yükünü, fungal hücre duvarı üzerindeki fonksiyonel grupların iyonlaşma durumunu ve boyarmaddenin çözünürlüğünü etkileyen önemli bir faktördür. Dahası ortam pH'sının azo boyarmaddenin hücre membranından geçişini etkilediği ve bu basamağın renk gideriminde sınırlayıcı rol oynadığı bildirilmiştir (Chang vd., 2001; Kodam vd., 2005). Boyarmade ve fungal biyokütle arasında gerçekleşen 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 değerlerde fungal hücrelerin üzerindeki toplam yüzey yükü, aminler veya imadazoller gibi nitrojen içeren fonksiyonel grupların protonlanması nedeniyle pozitif hale gelmektedir. Böylelikle, daha düşük pH değerleri, fungal biyosorbent yüzeyi üzerindeki pozitif yüklü fonksiyonel grupların, elektrostatik çekimleri nedeniyle negatif yüklü boyaya bağlanmaya katkı sağlar ve fungus biyosorbentinin sorpsiyon kapasitesinde bir artış sağlar. (Özeren, 2019; Aksu ve Balibek 2010, Khambhaty vd., 2012).

Çalışmada kullanılan DS, katyonik bir malzeme olup, KK gibi iyonik organik bileşikler için etkili bir adsorbenttir (Shen, 2011). DS'yi, katyonik bir yüzey aktif madde ile olan HDTMA ile modifiye ederek elde ettiğimiz MS ise, katyonik özelliği daha da artırılmış bir malzeme olarak çalışmada kullanılmıştır. Sepiyolit in hem asidik hem de bazik merkeze sahip olması nedeniyle, asit-baz çift fonksiyonlu bir katalizör olduğu bilinmektedir (Çetişli, 1985). Sepiyolit in bu yönüyle de fungal terkiplerle ve boyarmaddeyle olan etkileşimi değerlendirilebilir.

Bilindiği gibi, pH'nın etkisi organik kirleticilerin adsorpsiyonunda önemli bir faktördür (Royer vd., 2009). Gözlenen adsorpsiyon mekanizması, pozitif yüklü malzemeler ile düşük pH'da çözeltideki negatif boyarmadde molekülleri arasındaki elektrostatik etkileşimle bağlanabilmektedir (Absalan vd., 2011; Lawal ve Moodley, 2016, 2017 ve 2015). Karbon nanotüplerin KK adsorpsiyonunda da benzer sonuçlar elde edilmiştir (Machado vd., 2012). Bu çalışmada pH'nın alkali özelliğinin boyarmadde ve çalışmadaki tüm sorbent etkileşimlerini olumsuz yönde etkileyebileceğini düşündürmektedir. Ancak, Lawal vd. (2017)'nin çalışmalarındaki, 1-methyl-3-dekahekzil imidazolium iyonik sıvısı ile modifiye edilmiş fıstık kabuğu ve

aktif karbon malzemelerinin her ikisinin KK adsorpsiyonunda, yüksek pH'larda dahi adsorpsiyonun önemli derecede yüksek olması, tek etkili mekanizmanın elektrostatik etkileşim olmadığını düşündürmüştür. Bahsedilen çalışmada, doğal malzemeler hidrofobik yüzey özelliğine sahip olduğundan iyonik sıvı ile modifikasyonu gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak, literatürde de geçen, düşük pH'ta ana etkileşimin, boya ve malzemeler arasındaki hidrofobik etkileşim olabildiği düşünülmüştür. Yani bu etkileşimin boya halkaları ve malzeme üzerindeki iyonik sıvının π - π reaksiyon etkileşimi olduğu kaydedilmiştir (Lawal vd., 2017; Lawal ve Moodley, 2016; Özcan vd., 2004). Ayrıca düşük pH'taki adsorpsiyonun, malzemenin gözenekleri üzerine adsorpsiyonun sonucu olabildiği söylenmiştir (Lawal vd., 2017).

Biyosorpsiyon prosesi için literatürde, özellikle kirletici konsantrasyonunun 100 mg L⁻¹'den az olduğu yerlerde ve diğer arıtma yöntemlerinin etkisiz ve çok maliyetli olduğu durumlarda (Schiewer ve Volesky, 1995), çeşitli biyokütlelerin sorpsiyon özelliklerinin test edildiği yer almaktadır. Tekstil proses atıksuları ise genellikle 10-20 mg L⁻¹ konsantrasyon aralığında boyarmadde içermektedir (O'Neill vd., 2000). Bu çalışmada ise, kullanılan boyarmadde derişimi 25 mg L⁻¹-1500 mg L⁻¹ aralığındadır ve literatüre göre ileri arıtım yöntemi olarak 100 mg L⁻¹'den sonrası için endüstride karşılığını bulamayabileceği, derişik çözeltilerle çalışılmıştır.

Bu çalışmada giderim verimi üzerinden çalışmaya devam edildiğinden, kullanılan sorbent miktarı arttıkça tutma kapasitesi giderek düşmüştür ve seçilen sorbent miktarları giderim verimine göre seçildiğinden yüksek miktardadır. Her sorbent için giderim verimi arttıkça tutma kapasitesinin düşmesi, topaklanma etkisi olarak açıklanmaktadır. Deneysel çalışmadaki sorbent miktarlarına göre tutma kapasiteleri ise; *A. fumigatus* için $q_e=7,44$, DS-*A. fumigatus* için $q_e=3,65$, MS-*A. fumigatus* için $q_e=4,83$, *A. terreus* için $q_e=9,35$, DS-*A. terreus* için $q_e=4,60$, MS-*A. terreus* için $q_e=4,59$, DS için $q_e=4,76$, MS için $q_e=4,83$ 'tür. Oysa ki daha düşük sorbent miktarları kullanıldığında tutma kapasitesinin daha yüksek olduğu görülmüştür. Örneğin, her grup için eşit miktarda 2 g L⁻¹ sorbent miktarı seçildiğinde tutma kapasiteleri; *A. fumigatus* için $q_e=12,79$, DS-*A. fumigatus* için $q_e=14,20$, MS-*A. fumigatus* için $q_e=20,66$, *A. terreus* için $q_e=14,84$, DS-*A. terreus* için $q_e=16,52$, MS-*A. terreus* için $q_e=21,28$, DS için $q_e=20,16$, MS için $q_e=22,19$ olarak bulunmuştur. Çizelge 8.1'de sorbent miktarlarına

göre karşılaştırmalı olarak giderim verimleri ve tutma kapasiteleri yer almaktadır. Çalışmaya topraklanma etkisinden dolayı, düşük miktarda sorbentlerle devam edilebilir.

Çizelge 8.1. Çalışmada kullanılan sorbent miktarlarına göre ve daha düşük miktarda eşit olarak seçilen sorbent miktarlarına göre (2 g L^{-1}) elde edilen karşılaştırmalı maksimum giderim verimleri ve tutma kapasiteleri ($C_0:50 \text{ mg L}^{-1}$, $t:180 \text{ dk}$)

Sorbentler	Sorbent Miktarı (g L^{-1})	Giderim Verimi (%)	Tutma Kapasitesi (mg g^{-1})	Sorbent Miktarı (g L^{-1})	Giderim Verimi (%)	Tutma Kapasitesi (mg g^{-1})
<i>A. fumigatus</i>	4	65,63	7,45	2	51,35	12,79
DS- <i>A. fumigatus</i>	12,4	90,66	3,65	2	56,98	14,20
MS- <i>A. fumigatus</i>	10	96,64	4,83	2	83,40	20,66
<i>A. terreus</i>	4	82,54	9,35	2	59,85	14,84
DS- <i>A. terreus</i>	10	92,14	4,61	2	66,35	16,52
MS- <i>A. terreus</i>	10	91,94	4,59	2	85,91	21,28
DS	10	95,27	4,76	2	81,30	20,16
MS	10	96,70	4,83	2	91	22,19

Çalışmada, denge süresi tüm gruplar için 180 dk olarak belirlenmiştir. 30 dk'dan sonra tutma kapasitesi (mg g^{-1}) fazla değişiklik göstermemektedir. Sorpsiyon dengeye gelme süresinin deneysel olarak uzun olması başka mekanizmaların devreye girebileceğini veya desorpsiyon olabileceğini düşündürmektedir.

8.3. Öneriler

- Çalışma, KK'nın kendi doğal pH'sında yapılmıştır. Kongo Kırmızısı anyonik bir boya olup pH'sı 7,45-8,75 aralığında seyretmektedir. Yukarıda literatürde bahsedilen bilgiler ışığında, Kongo Kırmızısını doğal pH'sından ziyade pH 3'ün altındaki değerlerde çalışmak, biyosorpsiyon kapasitesinin artmasına muhtemeldir. Bazı fungus türleri ortamın pH'sına karşı son derece dirençlilik göstermektedir. *A. fumigatus* ve *A. terreus* hücrelerinin farklı pH'lardaki davranışları bu çalışmanın devamı niteliğinde olabilir.
- Sürekli sistemde deneylere devam etmek, çalışmanın gelişmesi için önemli olabilir.
- Partikül boyut analizi, Bet yüzey alanı ve por boyut analizi gibi karakterizasyon çalışmaları deney sonuçlarını desteklemek ve ilerletmek adına bir sonraki aşama olabilir.
- Tutma kapasitesinin daha yüksek olduğu düşük sorbent miktarlarında, daha düşük derişimlerdeki KK boyarmaddesiyle optimum parametrelerin incelenmesi

endüstriyle olası uyuma daha yatkın görünerek, bu çalışmanın devamı niteliğinde olabilir.

- Sorpsiyona sıcaklığın etkisinin incelendiği deneyler geliştirilerek, sorpsiyon sürecine ait termodinamik parametreler hesaplanabilir.
- Laboratuarda yapılan deneylerin aksine endüstriyel boyutta tekstil atıksuları, boyarmaddelerle birlikte diğer kirleticileri de içerir. Laboratuvar ölçeğinde diğer kirleticiler olmadan sadece tek bir boyarmadde test edildiğinde yüksek oranda boyarmadde giderimi sağlanabilir. Boyaların diğer kirleticilerle karıştırılması ve test edilmesi durumunda tamamen farklı sonuçlar elde edilecektir (Zhao vd., 2018; Katheresan vd., 2018). Bu konu gelecekteki araştırmalar için dikkate alınmalıdır.

KAYNAKÇA

- Abel, A. (2012). The history of dyes and pigments: from natural dyes to high performance pigments. *In colour design: theories and applications*. Best, J., Ed. Woodhead Publishing: Cambridge, pp 433-470.
- Absalan, G., Asadi, M., Kamran, S., Sheikhan, L., Goltz, D.M. (2011). Removal of Reactive Red-120 and 4-(2-pyridylazo) Resorcinol from aqueous samples by Fe₃O₄ magnetic nanoparticles using ionic liquid as modifier. *J. Hazard. Mater.*, 192 (2), 476-484.
- Acemioğlu, B. (2004). Adsorption of Congo Red from aqueous solution onto calcium-rich fly ash. *Journal of Colloid and Interface Science*, 274, 371-379.
- Akar, T., Demir, T.A., Kiran, I., Ozcan, A., Ozcan, A.S., Tunali, S. (2006). Biosorption potential of *Neurospora crassa* cells for decolorization of Acid Red 57 (AR57) dye. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 81 (7), 1100e1106.
- Akar, T., Tosun, I., Kaynak, Z., Kavas, E., Incirkus, G., Akar, S.T. (2009). Assessment of the biosorption characteristics of a macro-fungus for the decolorization of Acid Red 44 (AR44) dye. *J. Hazard. Mater.*, 171 (1e3), 865e871.
- Akar T., Celik S. and Akar S.T. (2010). Biosorption performance of surface modified biomass obtained from *Pyracantha coccinea* for the decolorization of dye contaminated solutions. *Chem. Eng. J.*, 160, 466-472.
- Akar, T. and Divriklioglu, M. (2010). Biosorption applications of modified fungal biomass for decolorization of Reactive Red 2 contaminated solutions, batch and dynamic flow mode studies. *Bioresour. Technol.*, 101, 7271e7277.
- Akar, T., Arslan, S. and Akar, S.T. (2013a). Utilization of *Thamnidium elegans* fungal culture in environmental clean-up: a reactive dye biosorption study. *Ecol. Eng.*, 58, 363-370.
- Akar, T., Kulcu, A. and Akar, S.T. (2013b). Effective decolorization potential of *Thamnidium elegans*: biosorption optimization, modelling, characterization and application studies. *Chem. Eng. J.*, 221, 461-468.
- Akar, T., Sayin, F., Turkyilmaz, S., Akar, S.T. (2017). The feasibility of *Thamnidium elegans* cells for color removal from real wastewater. *Process Saf. Environ. Prot.* 105, 316-325.
- Akgül, M. and Karabakan, A. (2011). Promoted dye adsorption performance over desilicated natural zeolite. *Microporous Mesoporous Mater.*, 145, 157-164. [SEP]
- Aksu, Z. (2005). Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. *Process Biochem.*, 40, 997-1026.
- Aksu, Z. ve Tezer, S. (2005). Biosorption of reactive dyes on the green alga *Chlorella vulgaris*. *Process Biochem.*, 40, 1347-13.

- Aksu, Z. ve Çağatay, Ş.Ş. (2006). Investigation of biosorption of Gemazol Turquoise Blue-G reactive dye by dried *Rhizopus arrhizus* in batch and continuous systems. *Separ. Purif. Technol.*, 48, 24e35.
- Aksu, Z. ve 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. ve Balibek, E. (2010). Effect of salinity on metal-complex dye biosorption by *Rhizopus arrhizus*. *Journal of Environmental Management*, 91(7), 1546-1555.
- Aksu, A., Murathan, A. ve Koçyiğit, H. (2011). “Reaktif Mavi 221’in pomza ile adsorpsiyon kinetiği”, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, Cilt 26, No 4, 807-812.
- Alkan, M., Demirbaş, Ö., Çelikçapa, S., Doğan, M. (2004). Sorption of acid red 57 from aqueous solutions onto sepiolite. *J. Hazardous Mater.*, 116, 135-145.
- Ali, H., Ahmad, W. and Haq, T. (2009). Decolourisation and degradation of malachite green by *Aspergillus flavus* and *Alternaria solani*. *Afr. J. Biotechnol.*, 8 (8), 1574-1576.
- Almeida E.J.R. and Corso C.R. (2014). Comparative study of toxicity of azo dye Procion RedMX-5B following biosorption and biodegradation treatments with the fungi *Aspergillus niger* and *Aspergillus terreus*, *Chemosphere*, 112, 317-322.
- Alver, E., Bulut, M., Metin, A.Ü., Çiftçi, H. (2017). One step effective removal of Congo Red in chitosan nanoparticles by encapsulation. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 171(5), 132-138.
- Annadurai, G., Juang, R.S. and Lee, D.J. (2002). Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.* B92, 263-274.
- Anjaneya, O., Santoshkumar, M., Anand, S.N., Karegoudar, T.B. (2009). Biosorption of Acid Violet dye from aqueous solutions using native biomass of a new isolate of *Penicillium* sp., *Int. Biodeter. Biodegrad.*, 63, 782–785.
- Apak, R. (1997). *Temel Analitik Kimya*, ISBN 975404. 372-8, 461-503 p.
- Arica, M. and Bayramoglu, G. (2007). Biosorption of Reactive Red 120 dye from aqueous solution by native and modified fungus biomass preparations of *Lentinus sajor-caju*. *J. Hazard. Mater.*, 149, 499e507.
- Armağan, B., Özdemir, O., Turan, M., Çelik, M.S. (2003). Adsorption of negatively charged azo dyes onto surfactant-modified sepiolite. *J. Environ. Eng., ASCE* 129, 709–715.

- Aslan, M. (2012). *Febril nötropenik hastalardaki invaziv Aspergillus enfeksiyonlarının tanısında galaktomannan antijen testi ve pcr'ın tanıdaki yeri*. Doktora Tezi. Eskişehir: Osmangazi Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü.
- Aydın P. (2018). *Bitkisel Biyokütle Üzerine Pasif İmmobilize Phlebia gigantea'nın Pb²⁺ Biyosorpsiyonu Karakteristikleri*. Yüksek Lisans Tezi. Eskişehir: Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Aydın Şamdan, C. (2013). *Kabak Çekirdeği Kabuğundan Kimyasal Aktivasyonla Aktif Karbon Üretimi. Boya ve Ağır Metal Gideriminde Değerlendirilmesi*. Yüksek Lisans Tezi. Eskişehir: Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Aznar, A.J., Casal, B., Ruiz-Hitzky, E., Lopez-Arbeloa, I., Lopez-Arbeloa, F., Santaren, J., Alvarez, A. (1992). Adsorption of methylene blue on sepiolite gels. *Spectroscopic and rheological studies*, Clay Minerals 27, 101–108.
- Bahafid, W., Joutey, N.T., Asri, M., Sayel, H., Tirry, N., El Ghachtouli, N. (2017). Yeast biomass: an alternative for bioremediation of heavy metals. *Yeast industrial applications InTech*, Chapter 12.
- Baran, E. (2012). *Tekli ve ikili sistemde zeolite yüzeyine Malachite Green ve Rhodamine B'nin adsorpsiyonunun araştırılması*. Yüksek Lisans Tezi. Kilis: Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Baskaralingam, P., Pulikesi, M., Elango, D., Ramamurthi V., Sivanesan S. (2006). Adsorption of acid dye onto organobentonite, *J. Hazard. Mater.*, 128, 138-144.
- Batıgöç, Ç.J. (2010). *Yüzey aktif maddelerin etkileşimlerinin ve fiziksel özelliklerinin incelenmesi*, Doktora Tezi. Edirne: Trakya Üniveristesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Bayramoğlu, G., Celik, G. and Arica, Y. (2006). Biosorption of Reactive Blue 4 dye by native and treated fungus *Phanerochaete chrysosporium*: batch and continuous flow system studies. *J Hazard Mater.*, B137:1689-97.
- Bayramoglu, G. and Arica, M.Y. (2007). Biosorption of benzidine based textile dyes “Direct Blue 1 and Direct Blue 128” using native heat-treated biomass of *Trametes versicolor*, *Journal of Hazardous Materials*, 143, 135 143.
- Bektaş, N., Ağim, B.A. ve Kara, S. (2004). Kinetic and equilibrium studies in removing lead ions from aqueous solutions by natural sepiolite, *Journal of Hazardous Materials*, B112, 115-122.
- Bennett, R.M., Cordero, P.R.F., Bautista, GS., Dedeles, GR. (2013). Reduction of hexavalent chromium using fungi and bacteria isolated from contaminated soil and water samples. *Chemistry and Ecology*, 29(4): 320-328.
- Bergaya, F. and Lagaly, G. (2001). Surface modifications of clay minerals. *Appl. Clay*

Sci., 19,1-3.

- Bernard, E., Jimoh, A. and Odigure, J.O. (2013). Heavy metals removal from industrial wastewater by activated carbon prepared from coconut shell, *Research Journal of Chemical Sciences*, 3(8), 3-9.
- Bhattacharyya, K.G. and Sharma, A. (2004). *Azadirachta indica* leaf powder as an effective biosorbent for dyes: a case study with aqueous Congo red solutions, *J. Environ. Manage.*, 71, 217-229.
- 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
- Binici, H., Eken, M. ve Aksoğan, O. (2012). Cüruf, uçucu kül, silis kumu ve pomza esaslı geopolimerlerin fiziksel, mekanik ve radyasyon geçirgenlik özellikleri, *Yapı Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 8 (2), 12-25.
- Binupriya, A. R., Sathishkumar, M., Swaminathan, K., Kuz, C. S., Yun, S. E. (2008). Comparative studies on removal of Congo red by native and modified mycelial pellets of *Trametes versicolor* in various reactor modes. *Bioresource Technology*, 99(5), 1080-1088.
- Binupriya, A.R., Sathishkumar, M., Swaminathan, K., Ku, C.S., Yun, S.E. (2008). Comparative studies on removal of Congo Red by native and modified mycelial pellets of *Trametes versicolor* in various reactor modes, *Bioresour. Technol.*, 99, 1080-1088.
- Bowman R.S. (2003). Applications of surfactant-modified zeolites to environmental remediation, *Microporous and Mesoporous Materials*, 61, 43– 56.
- Bulut E., Özacar M., Şengil I.A. (2008). Equilibrium and kinetic data and process design for adsorption of Congo Red onto bentonite, *J. Hazard. Mater.*, 154, 613–622. [1]
[SEP]
- Bumpus, J.A. and Aust, S.D. (1987). Biodegradation of DDT (1,1,1-trichloro-2, 2-bis (4-chlorophenyl) ethane) by the white-rot fungus *Phanerochaete chrysosporium*. *Appl. Environ. Microb.*, 53, 2001-2008.
- Butekom (Bursa Tekstil ve Konfeksiyon AR-GE Merkezi). (2013). Tekstilde Çevre: “Tekstil Terbiye Sektöründe Temiz Üretim İçin Örnek Modellerin Oluşturulması” Projesi, <http://www.butekom.org>
- Cançelik H.Ö., Taşkın Kafa A.H. ve Çankaya M. (2017). Direct Black 22 azo boyasının *Pleurotus ostreatus* ile biyogiderimi ve optimizasyonu. *Anadolu Tarım Bilim. Derg., Anadolu J Agr Sci*, 32.
- Cebe, M. (2014). *Fizikokimya-1 Cilt II*. (Genişletilmiş 2. Baskı) Ekin Yayınevi.

- Cebecioğlu, F.N. (2010). *Reaktif orange 14 ve reaktif blue 2 tekstil boyalarının beyaz çürükçül fungus *Lentinus concinnus* ile giderimi*. Yüksek Lisans Tezi. Ankara: Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- 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, S., Basak, B., Dutta, S., Bhunia, B., Dey, A. (2013). Decolorization and biodegradation of Congo red dye by a novel white rot fungus *Alternaria alternata* CMERI F6, *Bioresour. Technol.*, 147, 662–666.
- Chakraborty, J.N. (2014). *Fundamentals and Practises in Colouration of Textiles*. Second Edition. India: Woodhead Publishing India.
- Chandana Lakshmi, M.V.V., Sridevi, V. and Beebl S.K. (2007). A review on biosorption of heavy metals from industrial effluents. *Indian J. Environ. Prot.*, 27(6), 545-553.
- Chang, J.S., Chou, Y.P., Chen, S.Y., (2001). Decolorization of azo dyes with immobilized *Pseudomonas luteola* process. *Biochem.*, 36 ,757.
- Chou, K.S., Tsai, J.C., Lo, C.T. (2001). The adsorption of Congo red and vacuum pump oil by rice hull ash. *Bioresour. Technol.*, 78, 217– 219.
- Couto, S.R. (2009). Dye removal by immobilized fungi, *Biotechnology Advances*, 27, 227–235.
- Crini, G. (2006). Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Bioresour Technol.*, 97:1061–85.
- Crini, G. and P.M. Badot (2008). Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal by aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: a review of recent literature. *Prog. Polym. Sci.*, 33: 399-447. [1]
[SEP]
- Çeltikli, D.O. (2013). *Anyonik ve Katyonik Yüzey Aktif Maddelerin Toprak Ortamında Parçalanabilirliklerinin Tarla Koşullarında Belirlenmesi*. Yüksek Lisans Tezi. Tekirdağ: Namık Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Çetin, F. (1995). *Çözeltiden adsorpsiyon yöntemiyle bazı silikatların yüzey alanlarının belirlenmesi*. Yüksek Lisans Tezi. Eskişehir: Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Çetişli, H. (1985). Asetik asit ile n-Bütanolün Eskişehir sepiyoliti üzerine esterleşmesi, *Anadolu Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, Cilt II, sayı 1, 109-117.

- Dağdelen, S. (2012). *Remazol Brilliant Blue R boyasının sulu çözeltiden uzaklaştırılması için zeytin posasının (pirina) adsorbent olarak kullanımının araştırılması*. Yüksek Lisans Tezi. Kilis: Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Damisa, D., Oyegoke, T.S., Ijah, U.J.J., Adabara, N.U., Bala, J.D., Abdulsalam, R. (2013). Biodegradation of Petroleum by Fungi Isolated From Unpolluted Tropical Soil. *IJABT*, Volume 4, Issue 2.
- Dayi, B., Kyzy, A.D., Abduloglu, Y., Cikrikci, K., Ardag Akdogan, H. (2018). Investigation of the ability of immobilized cells to different carriers in removal of selected dye and characterization of environmentally friendly laccase of *Morchella esculenta*, *Dyes Pigments*, 151, 15-21.
- Denning, D.W. (1998). Invasive aspergillosis. *Clin. Infect. Dis.*, 26 (4): 781-803.
- Deshmukh, R., Khardenavis, A.A. and Purohit, H.J. (2016). Diverse metabolic capacities of fungi for bioremediation. *Indian Journal of Microbiology*, 56(3), 247-264.
- Dikmen S., 2007. *HDTMA-zeolitlerin hazırlanması ve sulu çözeltiden nitrat adsorpsiyonu*. Doktora tezi. Eskişehir: Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Dikmen, S. (2010-2013). Eskişehir (Sivrihisar) yöresi sepiyolitlerinin ve yüzey aktif madde-modifiye formlarının bazı anyonları adsorpsiyonu, *Anadolu Üniversitesi BAP 1001F58, Proje*.
- Divriklioğlu, M. (2015). *İmmobilize ve manyetik özellikli Neurospora sitophila ile reaktif boyarmadde biyosorpsiyonu*. Doktora Tezi. Eskişehir: Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Doğan, M. (2001). *Sulu ortamda Perlit'in yüzey yükünün ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi*. Doktora Tezi. Balıkesir: Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Druding, S.C. (1982). Dye history from 2600 BC to the 20th century. *World Wide Web*, <http://www.straw.com/sig/dyehist.html> (02.06.2000).
- Duarte, K., Justino, C.I., Pereira, R., Panteleitchouk, T.S., Freitas, A.C., Rocha-Santos, T.A., Duarte, A.C (2013). Removal of the organic content from a bleached kraft pulp mill effluent by a treatment with silica-alginate-fungi biocomposites. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 48(2), 166-172.
- Dubin, M.M. and Radushkevich, L.V. (1947). Equation of the characteristic curve of activated charcoal. *Proc. Acad. Sci. Phys. Chem. Sect.*, 55, 331-333.
- Ellegaard-Jensen, L., Aamand, J., Kragelund, B.B., Johnsen, A.H., Rosendahl, S. (2013). Strains of the soil fungus *Mortierella* show different degradation potentials for the phenylurea herbicide diuron. *Biodegradation*, 24(6), 765-774.

- Elmoubarki, R., Mahjoubi, F.Z., Tounsadi, H., Moustadraf, J., Abdennouri, M., Zouhri, A., El Albani, A. and Barka, N. (2015). Adsorption of textile dyes on raw and decanted Moroccan clays: Kinetics, equilibrium and thermodynamics, *Water Resources and Industry*, 9, 16-29.
- El Messaoudi, N., El Khomri, M., Dbik, A., Bentahar, S., Lacherai, A., Bakiz, B. (2016). Biosorption of Congo red in a fixed-bed column from aqueous solution using jujube shell: Experimental and mathematical modeling. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(4), 3848- 3855.
- Erdem, E., Çölgeçen, G. and Donat, R. (2005). The removal of textile dyes by diatomite earth, *J. Colloid Interf. Sci.*, 282 314-319.
- Erdem, F., Tosun, A. and Ergün, M. (2016). *Saccharomyces cerevisiae* ile Remazol Sarı (RR) boyasının kesikli sistemde biyosorpsiyonu, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 31 (4), 971-978.
- Erden, E., Kaymaz, Y. and Pazarlioglu, N.K. (2011). Biosorption kinetics of a direct azo dye Sirius Blue K-CFN by *Trametes versicolor*. *Electron J. Biotechnol.*, 14, 1e10.
- Ersoy, B. (2000). *Çeşitli katyonik yüzey aktif maddelerin klinoptilolit (doğal zeolit) üzerine adsorpsiyon mekanizmalarının incelenmesi ve modifiye klinoptilolit ile sıvılardaki non-iyonik organik kirleticilerin tutulması*. Doktora Tezi. İTÜ: Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Eynur, S.Y. (2016). *XAD-7 reçinesi üzerindeki Kongo kırmızısının adsorpsiyon izotermelerinin incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul: Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Ferrero, F. (2007). Dye removal by low cost adsorbents: hazelnut shells in comparison with wood sawdust. *Journal of Hazardous Materials*, 142 (1-2), 144-152.
- Ferrero, F. (2010). Adsorption of Methylene Blue on magnesiumsilicate: kinetics, equilibria and comparison with otheradsorbents. *Journal of Environmental Sciences*, 22(3): 467-473.
- Fomina, M. and Gadd, G.M. (2014). Biosorption: Current perspectives on concept, definition and application. *Bioresour. Technol*, 160, 3-14.
- Foo, K.Y. and Hameed, B.H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 156:2-10.
- Fu, Y. and Viraraghavan, T. (2000). Removal of a dye from an aqueous solution by the fungus *Aspergillus niger*. *Water Qual. Res. J.*, 35, 95-111.
- Fu, Y.Z. and Viraraghavan, T. (2001). Fungal decolorization of dye wastewaters: a review. *Bioresour. Technol.*, 79, 251-262. [1]
[SEP]

- Fu, Y. and Viraraghavan, T. (2002a). Removal of Congo red from an aqueous solution by fungus *Aspergillus niger*. *Adv. Environ. Res.*, 7, 239-247.
- Fu, Y. and Viraraghavan, T., (2002b). Dye biosorption sites in *Aspergillus niger*. *Bioresour. Technol.*, 82, 139-145.
- Fu, G.Y. and Viraraghavan, T. (2011). Removal of Disperse Red 1 from an aqueous solution by fungus *Aspergillus niger*. *Desalin. Water Treat.* 25, 187-194.
- Fulekar, M.H. (2010). *Environmental Biotechnology*. Oxford and IBH Publishing Co. Pvt. Ltd. New Delhi.
- Gadd, G.M. (2001). *Fungi in Bioremediation*. Editor, Gadd, G.M. Cambridge: Cambridge University Press.
- Gadd, G.M. (2009). Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment. *J. Chem. Technol. Bio technol.*, 84, 13e28.
- Galan, E. (1996). Properties and applications of palygorskite-sepiolite clays. *Clay Minerals*, 31,443–453.
- Gaur, A.S., Kumar, V. and Singh, D. (2014). Institutions, resources, and internationalization of emerging economy firms. *Journal of World Business*, 49(1):12–20.
- Ghasemi, F., Tabandeh, F., Bambai, B., Sambasiva, K.R.S. (2010). Decolorization of different azo dyes by *Phanerochaete chrysosporium* RP78 under optimal condition. *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 7, 457e464.
- Goltapeh, E.M., Danesh, Y.R. and Varma, A. (2013). *Fungi as Bioremediators*. Germany, Berlin: Springer.
- 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 fullscale application. *Science of The Total Environment*, 445–446; 237-260.
- Gong, R., Ding, Y., Liu, H., Chen, Q., and Liu, Z. (2005). Lead biosorption and desorption by intact and pretreated *Spirulina maxima* biomass. *Chemosphere*, 58:125-130.
- Gök, Ö. (2011). *Süperkritik karbondioksit ortamında doğal ve modifiye bentonitler ile benzoik ve salisilik asitlerin adsorpsiyonu ve desorpsiyonu*. Doktora Tezi. Eskişehir: Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Gözükızı, MF. (2013). *Tekstil endüstrisi atıksularından fenton prosesi ve biyosorpsiyon yöntemi ile renk giderimi ve örnek tesis modeli*. Yüksek Lisans Tezi. Bilecik: Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

- Griffiths, J. (1984). Developments in the light absorption properties of dyes color and photochemical reactions, in: J. Griffiths (Ed.), *Developments in the Chemistry and Technology of Organic Dyes*, Society of Chemistry Industry, Oxford, pp. 1-30.
- Gupta, R. and Mohapatra H. (2003). Microbial biomass: an economical alternative for removal of heavy metals from waste water. *Indian J. Exp. Biol.*, 41: 945-966.
- Gül, Ü.D. (2010). *Atıksuların biyolojik arıtımına sürfaktanların etkisinin belirlenmesi*. Doktora Tezi. Ankara: Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Güleryüz, Ö. (2011). *Küresel gelişmeler ışığında Türkiye de tekstil sektörü ve geleceği*. Yüksek Lisans Tezi. Isparta: Süleyman Demirel Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü.
- Gülmez, D. (2018). *Aspergillus fumigatus* Kompleksi: Zorlu Bir Patojende Yeni Bir Sorun, Azol Direnci. *Türk Mikrobiyol. Cem. Derg.*, 48(3):153-166.
- Günay, A., Ersoy, B., Dikmen, S., Evcin, A. (2013). Investigation of equilibrium, kinetic, thermodynamic and mechanism of basic blue 16 adsorption by montmorillonitic clay. *Adsorption*, 19:757–768.
- Günhan, G. (2006). *Bazı boyarmaddelerin sepiyolit üzerindeki adsorpsiyonunun incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi. İzmir: Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Hadibarata, T., Zubir, M.M.F.A., Chuang, T.Z., Yusoff, A.R.M., Salim, M.R., Fulazzaky, M.A., Nugroho, A.E. (2013a). Degradation and transformation of anthracene by white-rot fungus *Armillaria* sp. F022. *Folia microbiologica*, 58(5), 385-391.
- Hadibarata, T., Teh, Z.C., Zubir, M.M., Khudhair, A.B., Yusoff, A.R., Salim M. R., Hidayat, T. (2013b). Identification of naphthalene metabolism by white rot fungus *Pleurotus eryngii*. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 36(10), 1455-1461.
- Halil, E. ve Kalkancı, A. (2008). Termofilik Mantarlar. *İnfeksiyon Dergisi (Turkish Journal of Infection)*, 22 (2), 117-122.
- Hamdy, A., Mostafa, M. and Nasr, M. (2018). Zero-valent iron nanoparticles for methylene blue removal from aqueous solutions and textile wastewater treatment, with cost estimation. *Water Sci Technol.*, 78(1–2):367-378.
- Han R., Ding D., Xu Y., Zou W., Wang Y., Li Y., Zou L. (2008). Use of rice husk for the adsorption of Congo red from aqueous solution in column mode, *J. Biores. Technol.*, 99 2938–2946.
- Han M., Kim N., Lee S.Y., Chang H.N. (2010). Extracellular Proteome of *Aspergillus terreus* Grown on Bifferent Carbon Sources. *Current Genetics*, 56, 369-382.

- Hasany, S.M. and Chaudhary, M.H. (1996). Sorption potential of Hare River sand for the removal of antimony from acidic aqueous solution. *Appl. Rad. Isot.*, 47, 467-471.
- He, J. and Chen, J.P. (2014). A comprehensive review on biosorption of heavy metals by algal biomass: Materials, performances, chemistry and modeling simulation tools. *Bioresource Technology*, 160, 67-78.
- Hernandez–Montoya, V., Perez–Cruz, M.A., Mendoza–Castillo, D.I., Moreno–Virgen, M.R., Bonilla–Petriciolet, A. (2013). Competitive adsorption of dyes and heavy metals on zeolitic structures. *Journal of Environmental Management*, 116, 213-221.
- Ho, Y.S. and McKay, G. (1999) Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem*, 34,451-65.
- Ho, K.Y., McKay, G. and Yeung, K.L. (2003). Selective adsorbents from ordered mesoporous silica, *Langmuir*, 19, 3019-3024.
- Howard, S.J., Cerar, D., Anderson, M.J., Fisher, M.C., Pasqualotto, A.C., Laverdiere, M., Arendrup, M.C., Perlin, D.S., Denning, D.W. (2009). Frequency and evolution of azole resistance in *Aspergillus fumigatus* associated with treatment failure. *Emerg Infect Dis.*, 15(7):1068-76.
- Huang, C.-H., Chang, K.-P., Ou, H.-D., Chiang, Y.-C., Wang C.-F. (2011). Adsorption of cationic dyes onto mesoporous silica, *Microporous Mesoporous Mater.*, 141, 102-109.
- Ioannidou, O. and A. Zabaniotou. (2007). Agricultural residues as precursors for activated carbon production-a review. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 11: 1966-2005.
- Iqbal, M. and Saeed, A. (2007). Biosorption of reactive dye by loofa sponge immobilized fungal biomass of *Phanerochaete chrysosporium*. *Process Biochem.*, 42:1160–4.
- Iqbal, M., Ali, Z., Qamar, M.A., Ali, A., Hussain, F., Abbas, M., Nisar, J. (2017). Nickel adsorption onto polyurethane ethylene and vinyl acetate sorbents. *Water Sci. Technol.*, 76, 219–235.
- Isola, D., Selbmann, L., Hoog, G.S. de, Fenice, M., Onofri, S., Prenafeta-Boldú, F.X., Zucconi, L. (2013). Isolation and screening of black fungi as degraders of volatile aromatic hydrocarbons. *Mycopathologia*, 175(5-6), 369-379.
- İTKİB. (2005). Tekstil ve Konfeksiyon Sektöründe Ekoloji ve Ekolojik Etiketler. *İTKİB AR&GE ve Mevzuat Şubesi, İTKİB Genel Sekreterliği*. <http://www.itkib.org.tr>
<https://www.yumpu.com/tr/document/read/23582613/tekstilde-ekoloji-uenco>
- Jebapriya, G.R. and Gnanadoss, J.J. (2013). Bioremediation of textile dye using white rot fungi: A review. *International Journal of Current Research and Review*, 5(3), 1.

- Juchen, P.T., Piffer, H.H., Veit, M.T., da Cunha Gonçalves, G., Palácio, S.M., Zanette, J.C. (2018). Biosorption of reactive blue BF-5G dye by malt bagasse: kinetic and equilibrium studies. *J Environ Chem Eng.*, 6: 7111–7118.
- Kabbout, R. and Taha, S. (2014). Biodecolorization of textile dye effluent by biosorption on fungal biomass materials. *Phy. Procedia*, 55, 437e444.
- Kadri, T., Rouissi, T., Brar, S.K., Cledon M. (2017). Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by fungal enzymes: a review. *J. Environ. Sci.*, 51:52-74.
- Kadirvelu, K., Kavipriya, M., Karthika, C., Radhika, M., Vennilamani, N., Pattabhi, S. (2003). Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application for the removal of dyes and metal ions from aqueous solutions. *Bioresource Technology*, 87, 129–132.
- Kamboh M.A., Bhatti A.A., Solangi I.B., Sherazi S.T.H. and Memon S. (2014). Adsorption of Direct Black-38 azo dye on *p-Tert-Butylcalix[6]Arene* immobilized material, *Arabian Journal of Chemistry*, 7, 125–131.
- Kang, K.-H., Kim, H.-U., Lim, K.-H., Jeong, N.-H. (2001). Mixed micellization of anionic ammonium dodecyl sulfate and cationic octadecyl trimethyl ammonium chloride. *Bull. Korean. Chem. Soc.* 22, 1009–1024.
- Kantarcıoğlu, A.S. ve Yücel A. (2002). *Aspergillus* cinsi mantarlar ve invaziv aspergilloz: mikoloji, patogenezi, laboratuvar tanımı, antifungallere direnç ve duyarlılık deneyleri. *Cerrahpaşa Tıp Dergisi*, 34 (3), 140-157.
- Karaca, H. ve Kıvanç, M. (2012). *Aspergillus niveus* ve *Fusarium moniliforme* ile Blue 13 boyasının renk giderimi. *Anadolu University Journal of Science and Technology, Life Sciences and Biotechnology*, 2 (1), 21-30.
- Karakuş, S. (2011). *Farklı boyar maddelerin özel hazırlanmış adsorbanlar üzerinde adsorpsiyon kinetiğinin ve termodinamiğinin incelenmesi*. Doktora Tezi. İstanbul: İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Kartsonis, N.A., Nielsen, J. and Douglas, C.M. (2003). Caspofungin: the first in a new class of antifungal agents. *Drug Resistance Updates*, 6(4): 197-218.
- Karthikeyan, K., Nanthakumar, K., Shanthi, K., Lakshmanaperumalsamy, P. (2010). Response surface methodology for optimization of culture conditions for dye decolorization by a fungus *Aspergillus niger* HM11 isolated from dye affected soil. *Iran Journal of Microbiology*, 2 (4), 213–22.
- Katheresan, V., Kansedo, J. and Lau, S.Y. (2018). Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: a review, *J. Environ. Chem. Eng.*, 6, 4676 4697.
- Kaushik, P. and Malik, A. (2009). Fungal dye decolorization: Recent advances and future potential. *Environ. Int.*, 35, 127e141.

- Kavak, D. (2004). *Adsorpsiyonla bor giderimini etkileyen parametrelerin ve optimum değerlerinin belirlenmesi*. Doktora Tezi. Eskişehir: Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Kaya, R.H. (2011). *Sulu çözeltilerden adsorpsiyon yöntemiyle Ni (II)'nin giderimi*. Yüksek Lisans Tezi. Eskişehir: Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Kayacan, S. (2007). *Kömür ve koklarla sulu çözeltilerden boyar maddelerin uzaklaştırılması*. Yüksek Lisans Tezi. Ankara: Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Kaykioğlu, G. ve Debik, E. (2006). Color Removal From Textile Wastewater With Anaerobic Treatment Processes. *Journal of Engineering and Natural Sciences Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, derleme makalesi.
- Kayman, E. (2009). *Sulu çözeltilerdeki kurşun iyonlarının kestane kabuğu ve kayısı çekirdeğinden üretilen aktif karbonlar ile adsorpsiyonu*. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- 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. *Ecol. Eng.*, 41, 74–83.
- Kılıç, M., Çepelioğullar, Ö., Özsin, G., Uzun, B.B., Pütün, A.E. (2014). Nohut samanı tarla atığının sulu çözeltilerden metilen mavisi gideriminde düşük maliyetli biyosorbent olarak değerlendirilmesi. *Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Dergisi*, 29, 717-726.
- Kim Y., Nandakumar M.P. and Marten M.R. (2008). The state of proteome profiling in the fungal genus *Aspergillus*. *Briefings in Functional Genomics and Proteomics*, 7, 87-94.
- Klich, A.M. (2006). Identification of clinically relevant aspergilli. *Medical Mycology*. 44: 127-31.
- Koçer, O. (2013). *Zeytin posası (pirina) üzerine Malaşit Yeşili'nin sulu çözeltiden adsorpsiyonu*. Yüksek Lisans Tezi Kilis: Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Kodam, K.M., Soojhawon, I., Lokhande, P.D., Gawai, K.R., (2005). Microbial decolorization of reactive azo dyes under aerobic conditions. *World J. Microbiol. Biotechnol.*, 21, 367.
- Kuhad, R.C., Sood, N., Tripathi, K.K., Singh, A., Ward, O.P. (2004). Developments in microbial methods for the treatment of dye effluents. *Advances in Applied Microbiology*, 56, 185–213.
- Kulshreshtha, S., Mathur, N. and Bhatnagar, P. (2014). Mushroom as a product and their role in mycoremediation. *AMB Express*, 4:29.

- Kumari, K. and Abraham, E. (2007). Biosorption of anionic textile dyes by nonviable biomass of fungi and yeast. *Bioresour. Technol.*, 98, 1704-1710.
- Kurniati, E., Arfarita, N., Imai, T., Higuchi, T., Kanno, A., Yamamoto, K., Sekine, M. (2014). Potential bioremediation of mercury-contaminated substrate using filamentous fungi isolated from forest soil. *Journal of Environmental Sciences*, 26(6), 1223-1231.
- Külcü, A. (2012). *Metil viyole içeren sulu çözeltilerden renk giderimi için thamnidium elegans'ın biyosorpsiyon karakteristiklerinin incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi. Eskişehir: Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Kwon Chung, K.J. and Bennett, J.E. (1992). *Medical Mycology*. Philadelphia: Lea and Fabinger.
- Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.*, 40 (9), 1361-1403.
- Larone, D.H. (2011). *Medically Important Fungi A Guide to Identification*. 5 ed. Washington DC: ASM Press.
- Latgé, J.P. (1999). *Aspergillus fumigatus* and aspergillosis. *Clin Microbiol Rev.*, 2: 310-350.
- Lawal, I.A. and Moodley, B. (2015). Synthesis, characterisation and application of imidazolium based ionic liquid modified montmorillonite sorbents for the removal of amaranth dye. *RSC Adv.*, 5 (76), 61913–61924.
- Lawal, I.A. and Moodley, B. (2016). Column, kinetic and isotherm studies of PAH (phenanthrene) and dye (acid red) on kaolin modified with 1-hexyl,3-decahexyl imidazolium ionic liquid. *J. Environ. Chem. Eng.*, 4, 2774–2784.
- Lawal, I.A., Chetty, D., Akpotu, S.O., Moodley, B. (2017). Sorption of Congo red and reactive blue on biomass and activated carbon derived from biomass modified by ionic liquid. *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, 8, 83–91.
- Li, Q., Yue Q.Y., Su, Y., Gao, B.Y., Sun H.J. (2010). Equilibrium, thermodynamics and process design to minimize adsorbent amount for the adsorption of acid dyes onto cationic polymer-loaded bentonite. *Chem. Eng. J.*, 158, 489–497.
- Liu, F., Wang, J., Li, L., Shao, Y., Xu, Z., Zheng, S. (2009). Adsorption of Direct Yellow 12 onto ordered mesoporous carbon and activated carbon. *J. Chem. Eng. Data*, 54 3043–3050.
- Liu F., Chung S., Oh G., Seo T.S. (2011). Three-dimensional graphene oxide nanostructure for fast and efficient water-soluble dye removal. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 4, 922–927.

- Lodeiro, P., R. Herrero, and M.E. Sastre de Vicente (2006). Thermodynamic and kinetic aspects on the bio- sorption of cadmium by low cost materials: a review. *Environ. Chem.*, 3: 400-418.
- Lorenc-Grabowska E. and Gryglewicz, G. (2007). Adsorption characteristics of Congo Red on coal-based mesoporous activated carbon. *Dyes Pigm.* 74 (1), 34-40.
- Lu, T., 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(3), 330–337.
- Ma, L., Zhuo, R., Liu, H., Yu, D., Jiang, M., Zhang, X., Yang, Y. (2014). Efficient decolorization and detoxification of the sulfonated azo dye Reactive Orange 16 and simulated textile wastewater containing Reactive Orange 16 by the white-rot fungus *Ganoderma* sp. En3 isolated from the forest of Tzu-chin Mountain in China. *Biochemical engineering journal*, 82, 1-9.
- Machado, F.M., Bergmann, C.P., Lima, E.C., Royer, B., Souza, F.E. de, Jauris, I.M., Calvete, T., Fagan, S.B. (2012). Adsorption of Reactive Blue 4 dye from water solutions by carbon nanotubes: experiment and theory. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14 (31), 11139–11153.
- Magnuson, J.K and Lasure, L. (2004). Organic Acid Production by Filamentous Fungi, In: *Advances in Fungal Biotechnology for Industry, Agriculture, and Medicine*. Lange, J., Lange, L., (editors). London : Kluwer Academic/Plenum
- Malik, A. (2004). Metal bioremediation through growing cells. *Environ Int.*, 30:261–78.
- Mall, I. D., Srivastava, V.C., Agarwal, N.K., Mishra, I.M. (2005). Removal of Congo red from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon: kinetic study and equilibrium isotherm analyses, *Chemosphere*, 61, 492–501.
- Mane, V.S. and Vijay Babu, P.V. (2013). Kinetic and equilibrium studies on the removal of congo red from aqueous solution using *Eucalyptus* wood (*Eucalyptus globulus*) saw dust. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 44, 81-88.
- Marco-Urrea E., García-Romera I. and Aranda E. (2015). Potential of non-ligninolytic fungi in bioremediation of chlorinated and polycyclic aromatic hydrocarbons. *New biotechnology*, 32(6), 620-628.
- Martins, M.R., Pereira, P., Lima, N., Cruz-Morais, J. (2013). Degradation of metalaxyl and folpet by filamentous fungi isolated from Portuguese (Alentejo) vineyard soils. *Archives of environmental contamination and toxicology*, 65(1), 67-77.
- Marykensa, V. (2011). Bioremediation-an overview. *J. Ind. Pollut. Contr.*, 27;161-168.
- Mata, Y.N., Blázquez, M.L., Ballester, A., González, F., and Muñoz, J.A., (2009). Biosorption of cadmium, lead, and copper with calcium alginate xerogels and immobilized *Fucus vesiculosus*. *Journal of Hazardous Materials*, 163, 555–562.

- Maurya, N.S., Mittal, A.K., Cornel, P., Rother, E. (2006). Biosorption of dyes using dead macro fungi: effect of dye structure, ionic strength and pH. *Bioresour. Technol.*, 97, 512–521.
- Mckay, G. and Al Duri, B. (1989). Prediction of multicomponent adsorption equilibrium data using empirical correlations. *Chem. Eng. J.*, 419-23.
- Meena, A.K., Kadirvelu, K., Mishra, G.K., Rajagopal, C., Nagar, P.N. (2008). Adsorptive removal of heavy metals from aqueous solution by treated sawdust (*Acacia arabica*). *J. Hazard. Mater.*, 150, 604–611.
- Megep. (2014). *Tekstil Teknolojisi, Doğal Lifler*. Ankara: MEB.
- Megharaj, M., Venkateswarlu, K. and Naidu, R. (2014). *Encyclopedia of Toxicology* (Third Edition); 485-489.
- Mehta, S.K. and J.P. Gaur. (2005). Use of algae for removing heavy metals ions from wastewater: progress and prospects. *Crit. Rev. Biotechnol.*, 25: 113-152.
- Meziti, C. and Boukerroui, A. (2012). *Procedia Eng.*, 33, 303-312.
- Michalak, I., Chojnacka, K. and Witek-Krowiak, A. (2013). State of the art for the biosorption process-a review. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 170, 1389-1416
- Mishra, G. and Tripathy, M. (1993). A critical review of the treatment for decolorization of textile effluent. *Colourage*, 40, 35-38.
- Modak, J.M. and Natarajan K.A. (1995). Biosorption of metals using nonliving biomass-a review. *Miner. Metall. Proc.*, 12: 189-196.
- Mona, S., Kaushik, A. and Kaushik, C.P. (2011). Biosorption of reactive dye by waste biomass of *Nostoc linckia*. *Ecological Engineering*, 37, 1589-1594.
- Mouhamadou, B., Faure, M., Sage, L., Marçais, J., Souard, F., Geremia, R.A. (2013). Potential of autochthonous fungal strains isolated from contaminated soils for degradation of polychlorinated biphenyls. *Fungal biology*, 117(4), 268-274.
- Mounia, L., Belkhir, L.I., Bollinger, J.C., Bouzaza, A., Assadi, A., Tirri, A., Dahmoune, F., Madani, K., Remini, H. (2018). Removal of Methylene Blue from aqueous solutions by adsorption on Kaolin: Kinetic and equilibrium studies. *Appl. Clay Sci.*, 153, 38-45.
- Mundra, P., Desai, K., Lele, S.S. (2007). Application of response surface methodology to cell immobilization for the production of palatinose. *Bioresource Technology*, 98, 2892-2896.
- Nagarethinam, K. and Mariappan, M. (2002). Adsorption of Congo Red on various activated carbons. *Water Air Soil Poll.*, 138, 289-305.

- Nagy, B. and Bradley, W.F. (1955). *Structure of sepiolite*. American Mineralogist 40, 885-892.
- Namal, O.Ö. (2017). Tekstil Endüstrisi Atıksularının Arıtımında Kullanılan Proseslerin Araştırılması. *Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi*, Cilt 6, 388-396 2017.
- Namasivayam, C., Jeyakumar, R. and Yamuna, R. T. (1994). Dye removal from wastewater by adsorption on 'waste' Fe(III)/Cr(III) hydroxide. *Waste Management*, 14, 643-648.
- Namasivayam, C., Muniasamy, N., Gayatri, K., Rani, M., Ranganathan, K. (1996). Removal of dyes from aqueous solutions by cellulosic waste orange peel. *Biore source Technology*, 57, 37-43.
- Namasivayam, C. and Arasi, D.J.S.E. (1997). Removal of Congo red from wastewater by adsorption onto waste red mud. *Chemosphere*, 34:401-17. [SEP]
- Namasivayam, C. and Kavitha, D. (2002). Removal of Congo red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste. *Dyes Pigments*, 54, 47-58.
- Nayak, V., Pai, P.V., Pai, A., Pai, S., Sushma, Y.D., Rao, C.V. (2013). A comparative study of caffeine degradation by four different fungi. *Bioremediation journal*, 17(2), 79-85.
- Negi, A.S. and Anand, S.C., (2004). *A Textbook of Physical Chemistry*, Reprint, New Age International (P) Limited, India.
- Nekouei, F., Nekouei, S., Tyagi, I., Gupta, V.K. (2015). Kinetic, thermodynamic and isotherm studies for acid blue 129 removal from liquids using copper oxide nanoparticle-modified activated carbon as a novel adsorbent. *J. Mol. Liq.*, 201,124-133.
- Ngah, W.S.W. and Hanafiah M.A. (2008). Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: a review. *Bioresource Technol.*, 99, 3935-3948.
- Noll, K.E., Gounaris V. and Hou W.S. (1992). *Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control*. Ed. Lewis Publishers. Chelsea, Mich, 1-20.
- O'Connell, D.W., Birkinshaw, C., T.F., O'Dwyer. (2008). Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: a review. *Bioresour. Technol.*, 99, 6709-6724.
- Oğuz, S., Omurtag, G.Z., Arıcıoğlu, F., Şardaş, S. (2013). Mutajenik Karsinojenik Etkinin Ames Testi ile Araştırılması. *Marmara Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 3,75-82.

- Okur, M. (2013). Tekstil atıksularındaki metal kompleks boyarmaddelerin yumurta kabukları ile giderimi. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, Cilt 28 (4), 777-785.
- O'Mahony, T., Guibal, E. and Tobin, J.M. (2002). Reactive dye biosorption by *Rhizopus arrhizus* biomass. *Enzyme Microbiol. Technol.*, 31, 456-463.
- O'Neill, C., Lopez, A., Esteves, S., Hawkes, F.R., Hawkes, D.L., Wilcox, S. (2000). Azo-dye degradation in an anaerobic-aerobic treatment system operating on simulated textile effluent. *Applied Microbiology Biotechnology*, 53, 249-254.
- Onyango, M.S., Kojima, Y., Aoyi, O., Bernardo, E.C. (2004). Matsuda, H. Adsorption equilibrium modeling and solution chemistry dependence of fluoride removal from water by trivalent-cation-exchanged zeolite F-9, *J. Colloid Interface Sci.*, 279, 341-350.
- Orbak, İ. (2009). *Aktif karbon ile çevre kirleticisi bazı unsurların giderilmesi*. Doktora Tezi. İstanbul: İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Otero, M., Rozada, F., Calvo, L.F., Garcia, A.I., Moran, A. (2003). Kinetic and equilibrium modelling of the methylene blue removal from solution by adsorbent materials produced from sewage sludges. *Biochem. Eng. J.*, 15, 59-68
- Othmer, K. (2008). *Seperation Technology*. John Wiley and Sons Inc, 2nd Ed, Vol.1, USA.
- Özcan, A.S., Erdem, B. and Özcan, A. (2004). Adsorption of acid blue 193 from aqueous solutions onto Na-bentonite and DTMA-bentonite. *J. Colloid Interface Sci.*, 280 (1), 44-54.
- Özcan, A., Ömeroğlu Ç., Erdoğan Y., Özcan A.S. (2007). Modification of bentonite with a cationic surfactant: an adsorption study of textile dye Reactive Blue 19, *J. Hazard. Mater.* 140, 173-179.
- Özeren, İ. (2019). *Reaktif Boyaların Biyogideriminde Fungal Biyokütle Kullanımı*. Yüksek Lisans Tezi. Ankara: Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Öztürk, M. (2004). Pamuklu örme kumaşların reaktif boyalarla boyanması, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Öztürk, T. (2017). Adsorpsiyon yöntemi ile reaktif boyamaddede gideriminde çeşitli adsorbentlerin etkinliğinin değerlendirilmesi. *NKUBAP.00.17.AR.14.16 nolu proje*, Namık Kemal Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı.
- Park, D., Yun, Y.S. and Park, J.M. (2010). The past, present, and future trends of biosorption. *Biotechnol. Bioproc. E.*, 15, 86-102.
- Panda, G.C., Das, S.K. and Guha, A.K. (2009). Jute stick powder as a potential biomass for the removal of Congo red and rhodamine B from their aqueous solution. *Journal Hazardous Materials*, 164, 374-379.

- Papinutti, V.L. and Forchiassin, F. (2004). Modification of malachite green by *Fomes sclerodermeus* and reduction of toxicity to *Phanerochaete chrysosporium*. *FEMS Microbiol Lett.*, 231, 205-9.
- Patel, R. and Suresh, S. (2008). Kinetic and equilibrium studies on the biosorption of Reactive Black 5 dye by *Aspergillus foetidus*. *Bioresour. Technol.*, 99, 51e58.
- Patterson, T.F. (2010). *Aspergillus* species. In: Mandell GL, Bennet JE, Dolin R editors, *Principles and Practice of Infectious Diseases*. 7. ed. Philadelphia. Churchill Livingstone, p. 3241-55.
- Pavan, F.A., Dias, S.L.P., Lima, E.C., Benvenutti, E.V. (2008). Removal of Congo red from aqueous solution by anilinepropyl silica xerogel. *Dyes and Pigments*, 76, 64-69.
- Pelosi, B.T., Lima, L.K.S. and Vieira, M.G.A. (2013). Acid orange 7 dye biosorption by *Salvinianatans* biomass. *Chem. Eng. Trans.*, 32, 1051-1056.
- Perlroth, J., Choi, B. and Spellberg, B. (2007). Nosocomial fungal infections: epidemiology, diagnosis, and treatment. *Med. Mycol.*, 45, 321-46.
- Polman, J.K. and Breckenridge, C.R. (1996). Biomass-mediated binding and recovery of textile dyes from waste effluents. *Text Chem. Colour.*, 28, 31-5.
- Prescott, L.M., Harley. J.P. and Klein, D.A. (2002). *Microbiology*, 5th Edition, McGrawHill, New York, pp 1014.
- Prigione, V., Varese, G.C., Casieri, L., Marchisio, V.F. (2008). Biosorption of simulated dyed effluents by inactivated fungal biomasses. *Bioresour. Technol.*, 99, 3559e3567.
- Procop, G.W., Church, D.L., Hall, G.S., Janda, W.M., Koneman, E.W., Schreckenberger, P.C., Woods, G.L. (2017). *Koneman's Color Atlas and Textbook of Diagnostic Microbiology*. 7 ed. Philadelphia: Wolters Kluwer.
- Purnomo, A.S., Mori, T., Putra, S.R., Kondo, R. (2013). Biotransformation of heptachlor and heptachlor epoxide by white-rot fungus *Pleurotus ostreatus*. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 82, 40-44.
- Reece, J. B., Urry, L. A., Cain, M. L., Wasserman, S. A., Minorsky, P. V., Jackson, R. B. (2011). *Campbell Biology* (9th ed.). San Francisco, CA: Pearson Benjamin Cummings.
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., Nigam, P. (2001). Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresour Technol.*, 77, 247–255.
- Rodarte-Morales, A.I., Feijoo, G., Moreira, M.T., Lema, J.M. (2011). Degradation of selected pharmaceutical and personal care products (PPCPs) by white-rot fungi. *World J. of Microbiology and Biotechnology*, 27(8), 1839-1846.

- Rodríguez Couto, S., (2009). Dye removal by immobilised fungi. *Biotechnol. Adv.* 27, 227–235.
- Royer, B., Cardoso, N.F., Lima, E.C., Vaggetti, J.C., Simon, N.M., Calvete, T., Veses, R.C. (2009). Applications of Brazilian pine-fruit shell in natural and carbonized forms as adsorbents to removal of methylene blue from aqueous solutions kinetic and equilibrium study. *J. Hazard. Mater.*, 164 (2), 1213-1222.
- Ryu, B.H. and Weon, Y.D. (1992). Decolorization of azo dyes by *Aspergillus sojae* B 10. *J. Microbiol. Biotechnol.*, 2, 215-219.
- Sabah, E. ve Çelik, M.S. (1999). Sepiyolit; özellikleri ve kullanım alanları. 3. *Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, İzmir: Bildiriler Kitabı, 132-146.
- Sadegh, H., Shahryari-ghoshekandi, R., Agarwal, S., Tyagi, I., Asif, M., Gupta, V.K. (2015). Microwave-assisted removal of malachite green by carboxylate functionalized multi-walled carbon nanotubes: kinetics and equilibrium study. *J. Mol. Liq.*, 206, 151-158, 16.
- Sadhasivam, S., Saritha, E. and Savitha, S. (2005). Comparison of the efficacy of live and autoclaved mycelium of *Trichoderma harzianum* on the removal of Trypan Blue. *Bull. Environ. Contamin. Toxicology.*, 75, 1046-1053.
- Sarıkaya, Y. (2011). *Fizikokimya*. (10. Baskı). Ankara: Gazi Kitabevi.
- Sarsık, B., Özsan, N. ve Şen, S. (2009). Renal Amiloidoz Tanısında Tioflavin T'nin Önemi. *Türk Patoloji Dergisi*, 25 (2), 6-12.
- Sawada, K. and Ueda, M. (2003). Adsorption behavior of direct dye on cotton in non aqueous media. *Dyes and Pigments*, 58, 37-40.
- Sen, S. K., Raut, S., Bandyopadhyay, P., Raut, S. (2016). Fungal decolouration and degradation of azo dyes: a review. *Fungal Biol. Rev.* 30, 112-133.
- Scheufele, F.B. (2014). *Study of the removal of 5G Blue Reactive dye using sugarcane bagasse as adsorbent*. DSc Thesis. Brazil: State University of Maringa.
- Schiewer, S. and Volesky, B. (1995). Modeling of the proton-metal ion exchange in biosorption. *Environ Sci Technol*, 29 (12), 3049-58.
- Shafey, E.I. (2005). Behaviour of Reduction–Sorption of Chromium (Vi) from an Aqueous Solution on a Modified Sorbent from Rice Husk. *Water, Air and Soil Pollution*, 163, (1-4), 81-102.
- Shen, Y.H. (2001). Preparations of organobentonite using nonionic surfactants. *Chemosphere*, 44 (5), 989-995.
- Sheshmani, S., Ashori, A. and Hasanzadeh, S. (2014). Removal of Acid Orange 7 from aqueous solution using magnetic graphene/chitosan: a promising nano adsorbent, *Int. J. Biol. Macromol.*, 68, 218-224.

- Silambarasan, S. and Abraham, J. (2013). Ecofriendly method for bioremediation of chlorpyrifos from agricultural soil by novel fungus *Aspergillus terreus* JAS1. *Water, Air and Soil Pollution*, 224 (1), 1369.
- Singh, H. (2006). *Mycoremediation: Fungal Bioremediation*. Wiley Interscience, New York, NY, USA.
- Suhani, N. (2017). *Kitchen wastewater treatment by adsorption process using banana trunk fibers (Musa Sapientum) and chitosan*. Master Thesis. Malaysia: Tun Hussein Onn University, Civil Engineering.
- Suhas, P., Carrott J.M. and Ribeiro Carrott M.M.L. (2007). Lignin-from natural adsorbent to activated carbon: a review. *Bioresour. Technol.*, 98: 2301-2312.
- Sumathi, S. and Manju, B.S. (2000). Uptake of reactive dyes by *Aspergillus foetidus*. *Enzyme Microb. Technol.*, 27, 347–55.
- Şahan, A., (2007). *Farmosetik Maddelerin Aktif Çamur Arıtma Prosesinde Abiyotik Gideriminin İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi. Adana: Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Taşyürek, M. (2016). Sıvı-sıvı arayüzey adsorpsiyonu ve kompleks oluşumunun gerekliliği ve yeterliliği üzerine tarama-inceleme. *Selçuk-Teknik Dergisi*, 15 (2).
- Tor, A. and Cengeloglu, Y. (2006). Removal of Congo Red from aqueous solution by adsorption onto acid activated red mud. *J. Hazard. Mater.*, 138, 409-415.
- Tsezos, M. (2001) Biosorption of metals: the experience accumulated and the outlook for technology development. *Hydrometallurgy*, 59, 241-243.
- Tyagi, M., Da Fonseca, M.R. and Carvalho, C.C.C.R. (2011). Bioaugmentation and biostimulation strategies to improve the effectiveness of bioremediation processes. *Biodegradation*, 22, 231-241.
- Turlo, J. (2014). The biotechnology of higher fungi-current state and perspectives. *Folia Biologica et Oecologica*, 10 (1), 49-65.
- Uğurlu, M. (2009). Adsorption of a textile dye onto activated sepiolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 119, 276-283.
- Veglio, F. and F. Beolchini (1997). Removal of metals by biosorption: a review. *Hydrometallurgy*, 44, 301-316.
- Verweij, P.E., Zhang, J., Debets, A.J., Meis, J.F., Veerdonk, F.L., Schoustra, S.E., Zwaan, B.J., Melchers, W.J. (2016). In-host adaptation and acquired triazole resistance in *Aspergillus fumigatus*: a dilemma for clinical management. *Lancet Infect Dis.*, 16 (11), e251-e260.
- Vesth, T.C., Nybo, J.L., Theobald, S., Frisvad, J.C., Larsen, T.O., Nielsen, K.F., Hoof, J.B., Brandl, J., Salamov, A., Riley, R., Gladden, J.M., Phatale, P., Nielsen,

- M.T., Lyhne, E.K., Kogle, M.E., Strasser, K., McDonnell, E., Barry, K., Clum, A., Chen, C., LaButti, K., Haridas, S., Nolan, M., Sandor, L., Kuo, A., Lipzen, A., Hainaut, M., Drula, E., Tsang, A., Magnuson, J.K., Henrissat, B., Wiebenga, A., Simmons, B.A., Mäkelä, M.R., de Vries, R.P., Grigoriev, I.V., Mortensen, U.H., Baker, S.E., Andersen, M.R. (2018). Investigation of inter- and intraspecies variation through genome sequencing of *Aspergillus* section Nigri. *Nat Genet.*, 50, 1688-1695.
- Vilar, V.J.P., Botelho, C. and Boaventura, R.A.R. (2007). Methylene blue adsorption by algal biomass based materials: biosorbents characterization and process behaviour. *J Hazard Mater*, 147 (1), 120-32.
- Vijayakumar, G., Dharmendirakumar, M., Renganathan, S., Sivanesan, S., Baskar, G., Elango, K.P. (2009). Removal of Congo Red from aqueous solutions by perlite. *Clean Soil Air Water*, 37, 355-364.
- Vijayaraghavan, K., Han, M.H., Choi, S.B., Yun, Y.S. (2007) Biosorption of Reactive Black 5 by *Corynebacterium glutamicum* biomass immobilized in alginate and polysulfone matrices. *Chemosphere*, 68, 1838-1845.
- Vijayaraghavan, K. and Yun, Y.S. (2007). Chemical modification and immobilization of *Corynebacterium glutamicum* for biosorption of Reactive Black 5 from aqueous solution. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46 (2), 608e617.
- Vijayaraghavan, K. and Yun, Y.S. (2008). Bacterial biosorbents and biosorption. *Biotechnology Advances*, 26, 266-291.
- Volesky, B. (1990). Biosorption of Heavy Metals. *CRC Press*, 372p.
- Volesky, B. (2003). Biosorption process simulation tools. *Hydrometallurgy*, 71, 179-90.
- Volesky, B. (2007). Biosorption and me. *Water Res.*, 41, 4017-4029.
- Yermiyahu, Z., Lapides, I. and Yariv, S. (2003). Visible absorption spectroscopy study of the adsorption of Congo Red by montmorillonite. *Clay Miner.*, 38, 483-500.
- Wang, L., and Wang, A. (2007). Adsorption characteristics of Congo red onto the chitosan/montmorillonite nanocomposite. *Journal of Hazardous Materials*, 147, 979-985.
- Wang, J. and Chen, C. (2009). Biosorbents for heavy metals removal and their future. *Biotechnology Advances*, 27, 195-226.
- Wang L., Zhang J., Zhao R., Li C., Li Y., Zhang C. (2010). Adsorption of basic dyes on activated carbon prepared from *Polygonum orientale* Linn: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Desalination*, 254, 68-74.
- Wang Y. and Chu W. (2011). Adsorption and removal of a xanthene dye from aqueous solution using two solid wastes as adsorbents. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 50, 8734-8741.

- Wang, Z., Huang, K., Xue, M., Liu, Z. (2011). Textile Dyeing Wastewater Treatment. Huazhong University of Science and Technology, *INTECH Open Access Publisher*, Rijeka.
- Wase, J., Forster C. (Eds.). (1997). *Biosorbents for Metal Ions*. Taylor and Francis.
- Weber, T.W. and Chakkravorti, P. (1974). Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers. *AIChE Journal*, 20 (2), 228-238.
- Wu, F.C., Tseng, R.L. and Juang, R.S. (2001). Adsorption of dyes and phenol from water on the activated carbons prepared from corncob wastes. *Environ. Technol.*, 22, 205-213.
- Wu, J., Zhao, Y., Liu, L., Fan, B., Li, M. (2013). Remediation of soil contaminated with decabrominated diphenyl ether using white rot fungi. *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management*, 21(3), 171-179.
- Xiong, X.-J., Meng, X.-J. and Zheng, T.-L. (2010). Biosorption of C.I. Direct Blue 199 from aqueous solution by nonviable *Aspergillus niger*. *J. Hazard. Mater.*, 175 (1e3), 241e246.
- Yamaç, M. (2010). *Mikoloji*. Eskişehir: Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Biyoloji Bölümü, Mikoloji ders notları.
- Yang, Y., Wang, G., Wang, B., Li, Z., Jia, X., Zhou, Q., Zhao, Y. (2011). Biosorption of Acid Black 172 and Congo Red from aqueous solution by nonviable *Penicillium* YW 01: Kinetic study, equilibrium isotherm and artificial neural network modelling. *Bioresource Technology*, 102(2), 828-834.
- Young, Y. and Yu, J. (1997). Ligninase-catalysed decolorization of synthetic dyes, *Water Research*, 31(5), 1187-1193.
- Yusan, S. and Erenturk, S. (2011). Adsorption characterisation of strontium on PAN/zeolite composite adsorbent. *World J Nucl Sci Technol.*, 1, 6-12.
- Yürüdü, C. (2005). *HDTABr / NaMMT Kompozitlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu*. Doktora Tezi. İstanbul: İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Zhao, Q., Wu, F., Xie, K., Singh, R., Zhao, J., Xiao, P., Webley, P.A. (2018). Synthesis of a novel hybrid adsorbent which combines activated carbon and zeolite nausy for CO₂ capture by Electric Swing Adsorption (ESA). *Chem. Eng. J.*, 336, 659-668.
- Zarezadeh-Mehrizi M. and Badiei A. (2014). Highly efficient removal of basic blue 41 with nanoporous silica. *Water Resour. Ind.*, 5, 49-57.
- ZDHC, Wastewater Treatment Technologies for the Textile Industry to roadmap to zero programme, 2018. ZDHC publishes Wastewater Treatment Technologies Document for the Apparel, Textile and Footwear Industry.

<https://www.roadmaptozero.com/post/zdhc-publishes-wastewater-treatment-technologies-document>

Zeroual, Y., Kim, B.S., Kim, C.S., Blaghen, M., Lee, K.M. (2006). A comparative study on biosorption characteristics of certain fungi for Bromophenol Blue dye. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 134 (1), 51e60.

Zhang, L.S., Wu, W.Z. and Wang, J.L. (2007). Immobilization of activated sludge using improved polyvinyl alcohol (PVA) gel. *Journal of Environmental Sciences*, 19, 1293-1297.

Zhang, Z., O'Hara, I.M., Kent, G.A., Doherty, O.S.W. (2013). Comparative study on adsorption of two cationic dyes by milled sugarcane bagasse. *Industrial Crops and Product*, 42, 41-49.

Zheng, Z., Levin, R.E., Pinkhm, J.L., Shetty, K. (1999). Decolourization of polymeric dyes by a novel *Penicillium* isolate. *Process Biochem.*, 34, 31-37.

Http-1 <https://acikders.ankara.edu.tr/mod/resource/view.php?id=29947>

Http-2 <http://www.molarkimya.com>

Http-3 <https://wellcomecollection.org/works/xpmvf84z?page=10&query=Blue>

Http-4

<https://www.sciencesource.com/CS.aspx?VP3=SearchResult&VBID=2OPESQIQBSN15&SMLS=1&RW=1402&RH=724&POPUPPN=41&POPUPIID=2OPEBMLS1JRS>

Http-5

<https://www.sciencesource.com/CS.aspx?VP3=SearchResult&VBID=2OPESQIQBSN15&SMLS=1&RW=1402&RH=724&POPUPPN=41&POPUPIID=2OPEBMLS1JRS#/SearchResult&VBID=2OPESQIQBSN15&SMLS=1&RW=1402&RH=724&POPUPPN=93&POPUPIID=2OPEBM3CIOMN>

Hptt-6 <http://www.abcdcatsvets.org/aspergillosis/>

Http-7 <https://wellcomecollection.org/works/hbcfz3zu#licenseInformation>

Http-8 <http://www.life-worldwide.org/fungal-diseases/aspergillus-terreus>

Http-9 <https://www.alibaba.com/showroom/congo-red-powder.html>

ÖZGEÇMİŞ

1988 Yılında Bursa’da doğan Betül Müjdecı, İlkokul, Ortaokul ve Lise Eğitimi’ni Bursa’da tamamlamıştır. 2011 yılında Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Biyoloji Bölümü’nden mezun olmuştur. Aynı yıl Eskişehir Teknik Üniversitesi İleri Teknolojiler Anabilim Dalı (İTAB), Biyoteknoloji Bölümü’nde yüksek öğrenimine başlamıştır.

Eğitim ve Mesleki Geçmişı:

- Temmuz 2017-Eylül 2017, Staj, The Lifeco, Phuket, Tayland.
- 2016-2017 Güz Dönemi, Göllerde ayrı termal rejimlerdeki Daphnia tür komünitelerinin mikrosatellitler kullanılarak tayini, Erasmus Programı, Adam Mickiewicz Üniversitesi Hidrobiyoloji Araştırma Projesi.
- 2013-2016, Metotreksat içeren nanotaşıyıcıların hazırlanması, karakterizasyonu ve hücre kültürü çalışmaları, Yüksek Lisans, İTAB.
- Haziran 2013-Haziran 2015, Pankreas kanseri için yeni bir teranostik: anti-mezotelin antikör bağlanmış nanolaktoferrin hazırlanması, karakterizasyonu ve apoptotik etkileri, Tübitak Araştırma Projesi, Anadolu Üniversitesi.
- 2011, Sıçanlarda renal iskemi/reperfüzyon sırasında oluşan oksidatif stres hasarına karşı Karvakrol’ün olası koruyucu etkilerinin incelenmesi, Lisans Bitirme Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi.