



**T.C.
AKSARAY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**TEKSTİL ATIKSULARINDAN TOKSİK AZO BOYALARIN
MİKROREAKTÖR JEL İLE GİDERİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ali ÖZCAN

DANIŞMAN

Doç. Dr. Fatma GÜRBÜZ

AKSARAY, 2016

Aksaray Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü’nün 132301416 numaralı Yüksek Lisans öğrencisi, “Ali ÖZCAN”, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı **“TEKSTİL ATIKSULARINDAN TOKSİK AZO BOYALARIN MİKROREAKTÖR JEL İLE GİDERİMİ”** başlıklı tezini, aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Aksaray Üniversitesi

Aksaray Üniversitesi

Kurum Adı**Kurum Adı****Kurum Adı****Kurum Adı****KurumAdı**

Savunma Tarihi:

DOĞRULUK BEYANI

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışmayı, bilimsel etik, ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yol ve yardıma başvurmaksızın yazdığımı, yararlandığım eserlerin kaynakçada gösterilenlerden oluştuğunu ve bu eserleri her kullanışımında alıntı yaparak yararlandığımı belirtir; bunu şerefimle doğrularım.

Enstitü tarafından belli bir zamana bağlı olmaksızın, tezimle ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara katlanacağımı bildiririm.

Ali ÖZCAN

İmza

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim ve tez çalışmamın her aşamasında bilgi ve deneyimleriyle bana yol gösteren; yardımını ve desteğini esirgemeyen değerli Danışman Hocam Sayın Doç. Dr. Fatma GÜRBÜZ hanımefendiye;

Tez çalışmamda bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım ikinci Danışman Hocam Sayın Doç.Dr. Mehmet ODABAŞI beyefendiye,

Aksaray Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümündeki Hocalarıma,

Yüksek Lisans Tez çalışmamı proje olarak destekleyen Aksaray Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimine,

Hayatım boyunca hep yanımda olan, ilgi desteklerini esirgemeyen canım annem Güler ÖZCAN'a, canım babam Vahap ÖZCAN'a ve sevgili kardeşlerime,

Varlıkları ile hayatıma anlam katan, sevgili eşim Zühal ÖZCAN'a ve biricik kızım Zeynebime,

Sonsuz Teşekkürler...

Haziran 2016

Ali ÖZCAN

İÇİNDEKİLER

İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	vii
SİMGELER DİZİNİ	viii
KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ÖZET.....	x
ABSTRACT	xii
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ	3
2.1 Tekstil Endüstrisinin Önemi	3
2.2 Tekstil Endüstrisi Üretim Proses ve İşlemleri.....	3
2.2.1 Terbiye	4
2.2.1.1 Ön terbiye.....	4
2.2.1.2 Renklendirme	5
2.2.1.3 Apre.....	6
2.3 Renk ve Boyarmadde	7
2.3.1 Renk	7
2.3.2 Boyar maddenin tanımı	8
2.3.3 Boyarmadde türleri ve kullanım alanları.....	9
2.3.4 Reaktif boyarmaddeler ve özellikleri	10
2.3.5 Azo boyaları	11
2.3.6 Azoboyarların toksik etkisi	11
2.4 Tekstil Atıksuları	12
2.4.1 Tekstil atıksularının karakteristiği	14
2.4.2 Tekstil endüstrisinden kaynaklanan atıksuların genel özellikleri	14
2.4.3 Tekstil atıksularının arıtımının önemi.....	15
2.4.4 Tekstil atıksularının alıcı ortam deşarj parametleri.....	16
2.5 Tekstil Sektöründen Kaynaklanan Çevresel Etkiler.....	19
2.5.1 Aşırı su kullanımı	19
2.5.2 Su kirliliği	20
2.5.3 Hava kirliliği	20
2.5.4 Katı atıklar.....	20
2.5.5 Koku.....	21
2.5.6 Gürültü	21
2.6 Boyarmadde İçeren Atıksuların Sağlık Riskleri ve Çevre Üzerine Etkileri	21
2.7 Boyarmadde İçeren Tekstil Atıksularının Arıtımında Kullanılan Bazı Yöntemler	24
2.7.1 Fiziksel arıtım	25
2.7.1.1 Adsorbsiyon.....	25
2.7.1.2 Membran filtrasyon	25
2.7.1.3 İyon değişimi	26
2.7.1.4 Radyasyon	26
2.7.2 Kimyasal arıtım.....	27
2.7.2.1 Oksidasyon	27
2.7.2.2 Kimyasal flokleştırma ve çöktürme yöntemi	29
2.7.2.3 Cucurbituril ile arıtım	30
2.7.3 Biyolojik arıtım.....	30

2.7.3.1 Aerobik arıtım	31
2.7.3.2 Anaerobik arıtım.....	32
2.7.3.3 Biyosorpsiyon.....	32
2.7.3.4 Biyobirikim.....	33
2.8 Atıksu Arıtımında Fungusların Kullanımı	33
2.8.1 Funguslar.....	34
2.8.2 Funguslarda üreme	34
2.8.3 Fungusların sınıflandırılması	35
2.8.4 Fungusların boya gideriminde kullanımı	35
2.9 Mikrobiyal İyileştirme ve Enkapsülasyon.....	37
2.9.1 Polymer/hücre enkapsülasyonu.....	38
3. MATERİYAL VE YÖNTEM.....	40
3.1 Fungus Üretimi ve Kültür Koşulları	40
3.2 Kullanılan Boyalar	41
3.3 Renk Giderimi Deneylerinde Sukroz Konsantrasyonu Etkisi.....	41
3.4 Boya Konsantrasyonu Denemeleri.....	42
3.5 Atıksu Kalite Değerlerinin Belirlenmesi.....	42
3.6 Hücrenin İmmobilize Edilmesi: Hücre-Enkapsülasyon İşlemi.....	43
3.7 İmmobilize Hücre ile Renk Giderimi.....	44
3.8 SEM Görüntüleme	44
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	45
4.1 Renk Absorbans Değerleri:	45
4.2 Aspergillus Niger Üretimi.....	48
4.3 Renk Gideriminde Sukroz Konsantrasyonunun Etkisi	49
4.3.1 Farklı sukroz konsantrasyonlarında pH değişimi.....	55
4.4 Renk Gideriminde Boya Konsantrasyonunun Etkisi	61
4.5 Tekstil Atıksu Kalite Değerlerinin Belirlenmesi ve Mikro Jel Kolon Deneyi	64
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	69
KAYNAKLAR	71
ÖZGEÇMİŞ.....	79

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 : Reactive Black 5 Molekül Yapısı	22
Şekil 2.2 : Reactive Blue molekül Yapısı	22
Şekil 2.3 : Funguslarda Eşeysiz Üreme Sporları.....	35
Şekil 3.1 : Boya Numune Miktarları	41
Şekil 3.2 : Kontrol Numuneleri	42
Şekil 3.3 : Boya İçermeyen Kontrol Numuneleri.....	42
Şekil 3.4: Hücre enkapsüle polimetrik yapılar	44
Şekil 4.1: Reactive Black absorbans grafiği	45
Şekil 4.2: Reactive Blue absorbans grafiği	46
Şekil 4.3: Acid orange absorbans grafiği	46
Şekil 4.4: Reactive red absorbans grafiği.....	47
Şekil 4.5: Reactive yellow absorbans grafiği.....	47
Şekil 4.6: <i>Aspergillus Niger</i> sıvı besi yerinde üretimleri	48
Şekil 4.7: <i>Aspergillus Niger</i> katı besi yerinde (PDA) üretimleri	48
Şekil 4.8: Renk giderimi çalışmaları	49
Şekil 4.9: %0 sukroz konsantrasyonunun renk giderimine etkisi	49
Şekil 4.10: %3 sukroz konsantrasyonunun renk giderimine etkisi	50
Şekil 4.11: %5 sukroz konsantrasyonunun renk giderimine etkisi	50
Şekil 4.12: %10 sukroz konsantrasyonunun renk giderimine etkisi	51
Şekil 4.13: %3 sukroz konsantrasyonunun <i>Aspergillus Niger</i> biyokütlesine etkisi... 53	
Şekil 4.14: %5 sukroz konsantrasyonunun <i>Aspergillus Niger</i> biyokütlesine etkisi... 53	
Şekil 4.15: %10 sukroz konsantrasyonunun <i>Aspergillus Niger</i> biyokütlesine etkisi. 54	
Şekil 4.16: Sukroz içermeyen ortamda test grubu pH değişimleri.....	56
Şekil 4.17: Sukroz içermeyen ortamda kontrol grubu pH değişimleri.....	56
Şekil 4.18: %3 sukroz konsantrasyonunda pH değişimleri.....	57
Şekil 4.19: Kontrol grubunda %3 sukroz konsantrasyonunda pH değişimleri	57
Şekil 4.20: %5 sukroz konsantrasyonunda pH değişimleri.....	58
Şekil 4.21: Kontrol grubunda %5 sukroz konsantrasyonunda pH değişimleri	59
Şekil 4.22: %10 sukroz konsantrasyonunda pH değişimleri.....	59
Şekil 4.23: Kontrol grubunda %10 sukroz konsantrasyonunda pH değişimleri	59
Şekil 4.24: Reactive Black için boya konsantrasyonunun renk gideriminde etkisi ... 61	
Şekil 4.25: Reactive Blue için boya konsantrasyonunun renk gideriminde etkisi..... 62	
Şekil 4.26: Acid orange için boya konsantrasyonunun renk gideriminde etkisi..... 62	
Şekil 4.27: Reactive yellow için boya konsantrasyonunun renk gideriminde etkisi.. 62	
Şekil 4.28: Reactive Red için boya konsantrasyonunun renk gideriminde etkisi	63
Şekil 4.29, 4.30: Boş ve <i>Aspergillus Niger</i> immobilize edilmiş PHEMA monolitik kriyojel membranların SEM görüntüleri.....	68

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1: Renk Dalga Boyları (URL-14).	7
Çizelge 2.2: Boyar madde karakteristikleri ve özellikleri (Geçgel, 2009).....	9
Çizelge 2.3: Tekstil Sanayii Atıksularının Alıcı Ortama Deşarj Standartları	16
Çizelge 2.4: Tekstil Sanayii Atıksularının Alıcı Ortama Deşarj Standartları	17
Çizelge 2.5: Tekstil Sanayii Atıksularının Alıcı Ortama Deşarj Standartları	17
Çizelge 2.6: Tekstil Sanayii Atıksularının Alıcı Ortama Deşarj Standartları	18
Çizelge 2.7: Tekstil Sanayii Atıksularının Alıcı Ortama Deşarj Standartları	18
Çizelge 2.8: Tekstil Sanayii Atıksularının Alıcı Ortama Deşarj Standartları	19
Çizelge 2.9: İndirgen Şartlarda Boyarmaddelerden Açığa Çıkabilecek karsinogenik / genotoksik Aminler (Brüschweiler vd, 2014).....	23
Çizelge 2.10: Atık sularda boya ingirgeme ve renk giderim yöntemleri (Pavko, 2011)	24
Çizelge 2.11: Genel olarak mikroenkapsülasyonunda kullanılan polimerler (Rathore vd., 2013)	39
Çizelge 3.1: Atık su kalite parametreleri.....	43
Çizelge 4.1: Tekstil işletmesinden alınan atık su numune sonuçları	65
Çizelge 4.2: Mikrojel kolonda ve batch deneyinde sentetik boya (100ppm) gideriminin karşılaştırılması.....	67

SİMGELER DİZİNİ

°C	Santigrat Derece
dB	Desibel
dk	Dakika
g	Gram
L	Litre
mg	Miligram
ml	Mililitre
nm	Işığın Dalga Boyu
ppm	mg Çözünen/Litre
s	Saat



KISALTMALAR DİZİNİ

AKM	Askıda Katı Madde
BOİ	Biyolojik Oksijen İhtiyacı
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
LiP	Lignin Peroksidaz
MnP	Manganez Peroksidaz
PDA	Besiyeri
PEG	Sentetik Poli(Etilen Glikol)
PHEMA	Poli (Hidroksletil Metackrilat)
PLGA	Poli(Laktik-Ko-Glicolik Acid)
PM	Partikül Madde
PVA	Poli(Vinil Alkol)
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SKKY	Su Kirliliği Ve Kontrolü Yönetmeliği
TÇK	Toplam Çözünmüş Katı
UOM	Uçuşu Organik Madde
UV	Mor Ötesi Spektroskopisi

ÖZET

TEKSTİL ATIK SULARINDAN TOKSİK AZO BOYALARIN MİKRO- REAKTÖR JEL ile GİDERİMİ

Boyalar gıda tekstil kozmetik deri ve ilaç sanayide geniş kullanıma sahiptir. Özellikle tekstil endüstrisinde boyama sırasında yüksek miktarda su kullanıldığı için çok büyük miktarda atık su üretmektedir. Böyle bir endüstri kolunda Dünya çapında yıllık 280.000 ton tekstil boyalarının alıcı ortama verildiği hesaplanmıştır. Tekstil endüstrisinde kullanılan boyar madde kaynaklı renk ve organik maddelerin nehirlerle veya karaya deşarj edildiklerinde oksijen konsantrasyonu düşmesine neden olurlar ve şartlar organizmalar anoksik hale gelir. Yüksek Boyar madde içeren atık sular doğal bir su ortamına karıştıkları zaman ışığın yansımaya neden oldukları için ışığın suya girişini engelleyerek su geçirgenliğini ve ekolojik dengeyi bozarlar. Daha da önemlisi bunların büyük bir kısmı kanserojenik ve toksik özelliğe sahiptir.

Geleneksel yöntemler ile renk ve boyar madde giderimi her zaman etkili ve çevreye dost uygulamalar değildir. Boyanın, tekstil atık sularından giderimi büyük zorluklar içermektedir. Farklı boya türlerinin giderimi için alternatif arıtma yöntemleri uygulanmaktadır. Mikroorganizmaların bu alanda atık sulardan renk gideriminde (boyaların parçalanması suretiyle) kullanımı alternatif, gelecek vaat eden uygulamalardan biridir. Özellikle immobilize hücre ile yapılan çalışmalar sürekli sistem arıtımına izin verdiğinden dolayı giderek önem kazanmaktadır.

Bu çalışmada tekstil sanayinde boyama işlemlerinde kullanılan azo boyaların (Reactive Red, Acid Orange, Reactive Yellow Reactive Black, Reactive Blue) neden olduğu renk kirliliğinin sulardan giderimi, çalışılmıştır. Bu amaçla, bir fungi olan *Aspergillus niger*, batch sistemle ve tekstil atık suyunda ise mikroenkapsülasyon yöntemiyle immobilize edilerek sulardan renk gideriminde etkinliği denemiştir.

Denim boyama endüstrisinden elde edilen tekstil atık suyunda, Kimyasal Oksijen İhtiyacı (COD), Biyolojik Oksijen İhtiyacı (BOD), Toplam Katı (TK), Toplam Çözünmüş Katı (TDK) Toplam organik karbon (TOC) gibi atık su kalite değerlerine de bakılıp, renk ve kirlilik giderimleri çalışılmıştır.

Bu çalışmada farklı sukroz konsantrasyonları ve boya konsantrasyonlarında denemeler yapılmıştır. Batch çalışmalarda, 24 saati geçen temas sürelerinde %90

zerinde renk giderimi sağlanmıştır. Özellikle mikrojel kolonda immobilize *Aspergillus niger* hücre ile yapılan tekstil atık suyu denemelerinde, daha iyi sonuçlar elde edilmiş, KOİ de %77,5 ve renk de %99,8 oranında giderilmiştir.

Anahtar kelime: Hücre-enkapsülasyonu, Azo boya, Kolon Reaktör, Renk giderimi



ABSTRACT

Removal of Some Azo Dyes Used in Textile Industry via Microgel Reactor

Dyes are widely used within the food, pharmaceutical, cosmetic, and printing, textile and leather industries. Especially textile industry is one of the greatest generators of liquid effluent pollutants, due to the high quantities of water used in the dyeing processes. It is estimated that 280,000 tonnes of textile dyes are discharged in such industrial effluent every year worldwide. Discharge of these coloured effluents into rivers and lakes results into reduced dissolved oxygen concentration, thus creating anoxic conditions that are lethal to resident organisms. Highly coloured effluents when reached to water bodies that affect water transparency, gas solubility in water bodies. More importantly they pose a problem because of their carcinogenicity and toxicity

Removal of such dyes before discharging them into natural water streams is essential. For this, appropriate treatment technologies are required. The treatment of recalcitrant and toxic dyes with traditional technologies is not always effective or may not be environmentally friendly. This has impelled the search for alternative technologies. Thus, the use of microorganism is becoming a promising alternative to replace or complement the current technologies for dye removal. Especially processes using immobilised growing cells seem to be more promising than those with free cells, since the immobilisation allows using the microbial cells repeatedly and continuously.

Objective of this study was to evaluate the decolourisation of reactive azo dyes (Reactive Red, Acid Orange, Reactive Yellow Reactive Black, Reactive Blue) that were used for colouring denim from an aqueous environment by microbial processes. For this purpose of a fungus *Aspergillus niger* was used for dye removal from synthetic and waste effluent via entrapping of microbial cells into polymer.

Waste water quality tests such as Chemical Oxygen Demand (COD), Biological Oxygen demand (BOD) total solids (TS) Total Dissolved Solids, Total organic carbon (TOC) were done as well as decolourisation test of textile effluents which was obtained after denim dye processes.

Various concentration of sucrose and dye were tested. Over %90 of decolourization was achieved over of period 24hours's reaction time in batch tests. Better results were obtained via immobilised culture of *Aspergillus niger* especially, the ratio of COD, and colour of textile effluents were decreased as 75% and 99,8% respectively.

Key words : Cell-encapsulation, Azo dye, Column Reactor, Colour removal



1. GİRİŞ

Dünyada ve ülkemizde hızla artan nüfusla birlikte, doğal kaynakların hoyratça kullanılması birçok çevre sorunu ve kirliliği beraberinde getirmektedir. En önemli çevre sorunlarının başında ise alıcı ortama deşarj edilen endüstriyel atıksular gelmektedir. Endüstriden kaynaklanan atıksuların büyük bir kısmını yüksek debisi ve kullanılan boyalardan kaynaklanan tekstil atıksuları oluşturmaktadır. Tekstil sektöründen kaynaklanan renkli atıksuların arıtılması ekolojikdenge, insan sağlığı ve su kaynaklarının korunması açısından büyük önem arz etmektedir. Renk, boyama işlemlerinin yapıldığı tekstil endüstrisi atıksularının en karakteristik parametrelerinden biridir. Alıcı ortamda hem estetik hem de ekolojik enge açısından ciddi problemler yaratmaktadır. Renkli sular güneş ışınlarının geçişini engelleyerek, fotosentez hızını yavaşlatmaktadır. Bu da ortamın çözünmüş oksijen değerinin azalmasına ve dolayısı ile doğal ekosistem içerisindeki biyolojik mekanizmaların olumsuz etkilenmesine neden olmaktadır. Bu tip atıksuların arıtımı, içeriğindeki kompleks yapılı boyar organik maddeler ve yüzey aktif maddeler nedeniyle oldukça zordur (Tübitak Kamag 2013). Bu yüzden boyarmadde içeren atıksuların arıtımı membran prosesler gibi ileri arıtma teknikleri kullanılarak yapılmaktadır.

Tekstil atıksularındaki önemli kirleticiler, temel olarak organikler, renk, toksik maddeler, inhibitör bileşikler, yüzey aktif maddeler, klorlu bileşikler (AOX), pH ve tuzların yanı sıra boyarmaddelerdir (URL-1).

Kimyasal strüktürü bakımından boyalar; azo, triaril methan, anthraquinon, heterosiklik ve ftalosiyenin boya olarak karakterize edilmektedir. Uygulama metodu bakımından boyalar; vat, reaktif, direkt, asidik, dispers ve katyonik boya olarak karakterize edilmektedir (Xu vd., 2004). Azo boyalar ticari anlamda en çok kullanılan boyalardır. Bu boyalar mikroorganizmalar tarafından kolayca indirgenemezler. Azo boyalar tekstil atıksularının %60-70'inde bulunurlar. Bu boyalar çözelti içerisinde çözünürler ve klasik arıtım teknikleriyle arıtılmaları oldukça zordur. Canlı renkleri, kolay kullanımları ve uygun enerji maliyetleri nedeni ile sanayide oldukça sık kullanılırlar. Çok düşük konsantrasyonlarda bile suyun estetik özelliğini değiştirmekte ve çözünürlüğünü düşürmektedirler. Fotosentetik aktiviteyi önemli ölçüde etkilemekte ve sucul ortamlarda ışığın penetrasyonunu azaltmaktadırlar. Yapılarındaki metaller, kloridler ve aromatikler nedeni ile sucul

yaşamı olumsuz yönde etkilemektedirler. Antrakinon yapılı boyalar ise aromatik halka yapıları nedeniyle degradasyona en dirençli boyalar gurubunda yer alırlar (Esther vd., 2004).

Tekstil atıksularındaki en önemli kirlilik kaynağı olan boyarmaddelerin mikrobiyal hücreler üzerinde adsorpsiyonu da son yıllarda çok araştırılan konular arasındadır. Bu amaçla bakteri, maya, mantar, alg gibi değişik tipte organizmalar boyarmaddelerin sulu ortamlardan giderimi için kullanılmaktadırlar (Kargı vd., 2004). Biyolojik arıtım yöntemleri, tekstil endüstrisi için daha çok önerilen fiziksel ve kimyasal yöntemlere kıyasla daha az çamur üretmesi, maliyetinin düşük olması ve deşarj edilen ortamlar için daha az zararlı olması gibi özelliklerinden dolayı tekstil endüstrisinden kaynaklanan atıksuların arıtılmasında ideal çözüm olarak kabul edilmektedir (Kocaer ve Alkan, 2002). Biyolojik arıtmıdan önce kimyasal arıtımın kullanılması boyarmaddelerin arıtımı için biyolojik ya da biyolojik arıtmıdan sonra kimyasal arıtımın kullanılmasıyla karşılaştırıldığında daha olumlu neticeler vermektedir (Fongsatitkul vd., 2004).

2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1 Tekstil Endüstrisinin Önemi

Tekstil endüstrisi Türkiye’de çok önemli bir endüstriyel sektördür ve aynı zamanda ihracatta en büyük payı almaktadır. Sadece 2004 yılında, Türk tekstil endüstrisi 20 milyar ABD doları (2003'e göre %25 daha fazla) değerinde tekstil ürünü ihraç etmiştir. Türkiye’nin dünyadaki altıncı büyük pamuk üreticisi olması Türk tekstil endüstrisine güçlü bir uluslararası pozisyon kazandırmaktadır. İplik ihracatında, onuncu ve konfeksiyon ihracatında dördüncü sıradadır. Avrupa Birliği pazarında, Türkiye iplik ihracatında altıncı ve konfeksiyon ihracatı ile ikinci sırada yer almaktadır. Almanya, ABD, İngiltere, Hollanda ve Rusya Federasyonu en önemli ihracat pazarlarıdır. Tekstil endüstrisinin merkezleri genellikle İstanbul ve Denizli ve bunların yanı sıra ülkenin doğusunda Adana, Gaziantep, Kahramanmaraş ve Kayseri’de yoğunlaşmıştır (Rieter, Türkiye Raporu)

2.2 Tekstil Endüstrisi Üretim Proses ve İşlemleri

Tekstil endüstrisinde yer alan proses ve işlemler işlenen elyafla bazı farklılıklar göstermekle birlikte çoğunlukla benzerdir. Tekstil endüstrisi kullanılan elyaf cinsine göre incelendiğinde pamuklu, yünlü ve sentetik olmak üzere başlıca üç ana gruba ayrılmaktadır. Elyafın işlenerek hazır kumaş haline getirilmesinde üç grupta da iplik, dokuma ve terbiye prosesleri şeklinde aynı temel işlemler uygulanmaktadır. Pamuk ve sentetik elyaflarda, başlangıçta yıkamayı gerektirecek bir kirlilik bulunmamaktadır. Buna karşılık çok kirli olmasından dolayı, yün elyafın iplik haline getirilebilmesi için önceden bir yıkama işlemine tabii tutulması gerekmektedir. Bu durum yünlü dokuma endüstrisini kirleticilik bakımından diğer tekstil gruplarından ayıran en önemli özelliktir. Tekstil endüstrisinde pamuklu, yünlü ve sentetik elyaflar şeklinde yapılmış sınıflandırmaya göre üretim aşamaları düzenlenmektedir (Turan, 2007).

2.2.1 Terbiye

Ham tekstil ürünleri görünüm ve kullanım açısından satılabilir durumda değildirler. Bunların çekiciliğini ve kullanışlılığını arttırarak satışa hazır duruma getirme işlemlerinin tümüne terbiye denir. Terbiye işlemlerini kısaca şöyle sınıflandırabiliriz (URL-3).

- 1- Ön Terbiye
- 2- Renklendirme
- 3- Boyama
- 4- Baskı
- 5- Apre (= Bitim)
- 6- Mekanik Apre (= Kuru Apre)
- 7- Kimyasal Apre (= Yaş Apre) (URL-3).

2.2.1.1 Ön terbiye

Ön terbiye; diğer terbiye işlemlerine hazırlık olarak ve mamulün görünümünü güzelleştirmek için yapılan, mamuldeki yabancı maddeleri uzaklaştırma işlemlerinin tümüne denir. Bu işlemlerle tekstil materyalinin aşağıdaki özellikleri geliştirilir:

- Görünümü (boyama, basma, parlaklaştırma, matlaştırma vb.)
- Tutumu (yumuşatma, sertleştirme, dirileştirme, kayganlaştırma vb.)
- Kullanım özellikleri (kolay ütülenir, güç tutuşur, su itici, çekmez vb.)

Bu işlemler sonucunda mamulün hidrofilliği artar. Boyama, baskı, apre gibi sonraki işlemlere hazır hale gelir (URL-2).

Bir ön terbiye işlemi standart üç ana proses aşamasından oluşur. Bu aşamalar,

Haşıl sökme

Kumaşların dokunması sırasında çözgü iplikleri, mekiğin gidip gelmesi ve diğer mekanik zorlamalarla karşı karşıya kalır. Bu iplikleri belirli bir derecede koruyabilmek ve kopmalarını azaltabilmek için haşılama işlemi uygulanır. Haşıl maddeleri hidrofob (su itici = su sevmeyen) özelliğe sahiptir. Ayrıca tekstil materyaline sert ve dökümü engelleyen bir tutum verir. Bu nedenlerle, pamuklu mamul üzerindeki haşılın giderilmesi gerekir. Haşıl sökme işleminin sonucunda liflere hidrofil özellik kazandırılır ve mamulün sertliği giderilmiş olur (URL-3).

Pişirme

İpliğın herhangi bir işlem (kasar veya boyama) görmemiş ham pamuktan dokunmuş kumaşların üzerindeki kirlerin, yağların, bit iklerin, yaprak ve  iğit kalıntılarının uzaklaştırılması amacıyla pişirme işlemi yapılır (URL-4).

Özellikle koyu tonlara boyanacak kumaşlar için önemli prosestir. Açık tonlara boyanacak, beyaz olarak satışa sunulacak veya baskı altı olarak kullanılacak kumaşlarda pişirme prosesi biraz daha ağırlaştırılmaktadır. Etki derecesi yükseltilmiş pişirme prosesini de, ağıartma işlemi olarak tanımlamak mümkündür (URL-4).

Kumaştan bu yabancı maddelerin uzaklaştırılması ile kumaşın su, kimyasal ve boyarmadde alma yeteneğii daha da artacağı için, pişirme işleminde sonraki proseslerde daha iyi neticeler elde edilecektir. Ayrıca pişirme işlemi ile, polyester içeren kumaşlarda polyesterin üzerindeki, iplik üretim aşamalarından gelen spinfinish (eğirme) yağları da uzaklaştırılmış olacaktır (URL-4).

Pişirme işleminin ana kimyasal maddesi sodyumhidroksittir (NaOH), piyasa da bilinen adı ile kostiktir. Yardımcı madde olarak; ıslatıcı, indirgen madde, kompleks yapıcı, sabun, tuz ve silikat kullanılabilir (URL-4).

Ağıartma

Ağıartma y n sektöründe pamuklularda olduğu kadar sık uygulanan ve önemli bir işlem değildir. Dünyada tüketilen y n n büyük bir kısmı koyu ve donuk renkte boyanmış mamullerin yapımında kullanıldığından, ağıartılmalarına gerek yoktur. Beyazlatma daha çok beyaz örme işleri, açık tonlarda boyanacak kumaş ile basılacak y nl  mamuller için gereklidir. Bu durumlarda y n n doğal sarımtırak rengi rahatsız edici olacağından ağıartma işlemi uygulanmasında fayda vardır (URL-3).

2.2.1.2 Renklendirme

Tekstil materyallerinde renklendirme işlemi, boyama ya da baskı yöntemleri ile gerçekleştirilir. Tekstilde renklendirme işlemi, boyarmaddelerin tekstil materyali ile muamele edilmesidir. Bu işlemle tekstil materyali yalnız renk değiştirmekle kalmaz; aynı zamanda bu renk materyal üzerinde kalıcı olur. Tekstil materyallerini boyama ve baskı yoluyla renklendirme işleminde kullanılan organik moleküllere “BoyarMadde” denir. Tekstil materyalinin tek bir renge boyanması işlemine, “Düz

Boyama” ya da kısaca “Boyama” denir. Tekstil materyali üzerinde farklı yerlerde bir veya daha fazla renkle desen oluşturma işlemine “Baskı” denir (URL-5).

Boyama Yöntemleri; renklendirilecek tekstil yüzeylerine uygun boyama yönteminin ve boyama makinesinin seçimi şu kıstaslara göre olmalıdır: Tekstil yüzeylerinin hammaddesine göre, Tekstil yüzeylerinin yapısına göre, Boyanacak miktara göre. Boyama yöntemleri şunlardır: Kesintili yöntem, Yarı Kesintili yöntem ve Kesintisiz yöntem (URL-5).

Kesintili Boyama Yöntemi:

Kesintili boyama yönteminde kumaşa, boya eriyiğinin emdirilmesi için birkaç defa işlem yapılır. Boya eriyiğindeki boyarmadde, bütün kumaşa aynı oranda dağılıp sabitleşene kadar boyama işlemi tekrar edilir (URL-5).

Yarı Kesintili Boyama Yöntemi:

Yarı kesintili boyama yönteminde kumaşlar, sürekli olarak boya eriyiğine batırılır. Boya eriyiği, kesintili olarak lifler üzerinde belirginleşir veya fiksajlanır (sabitleştirilir) (URL-5).

Kesintisiz Boyama Yöntemi:

Kesintisiz boyama yöntemi, aralıksız bir çalışmayı mümkün kılar. Boya eriyiği ile doyurulmuş kumaş sıkılır ve fazla boya eriyiği fulartta (boya teknesinde) kalır. Boya maddesi, hiç ara vermeden buharla veya sıcak hava ile lif üzerine fiksajlanır. Bu boyama yöntemi, sadece büyük çaplı üretimde verimlidir (URL-5).

2.2.1.3 Apre

Tekstil materyalinin ön terbiye ve renklendirme işlemleri sonrası terbiye işletmesini terk etmeden önce, gördükleri mekanik ve kimyasal tüm işlemlere bitim işlemleri veya apre işlemleri denir. Tekstil ürününe, renklendirme sonrası yapılan apre işlemlerinde amaç; ürünün tutumunu, görünümünü değiştirmek ve geliştirmektir. Bu işlemleri yapan kişi ve işletmelere de apre denir. Kimyasal ve mekanik yollarla uygulanan apre işlemlerinin tamamı her ürüne uygulanmamaktadır. Apre işlemleri yapılırken bazı ölçütler göz önünde bulundurulur. Bunlar; ürünün formu, elyafın cinsi, kullanım amacı, kalıcılık derecesi, ürünün incelik ve kalınlığıdır. Örneğin

sentetik liflerde görülen statik elektriklenme, doğal liflerde meydana gelmez. Bu nedenle statik elektriklenmeyi önleyici apre, sadece sentetik esaslı liflerden üretilen mamullere uygulanabilir. Kimyasal ve mekanik yollarla apre işlemi yapılırken elyaf cinsi göz önünde bulundurulur. Bazı apre işlemleri, ortak her cins elyafa uygulanabilirken bazılarıysa uygulanmamaktadır (URL-6).

2.3 Renk ve Boyarmadde

2.3.1 Renk

Renk, ışık enerjisi kapsayan fiziksel bir optik görüntüye insan gözünün yanıtı olarak tanımlanır. Rengin gözlenebilmesi için ışığa gereksinim vardır ve ışık, belli dalga boyu ve frekanstaki elektromanyetik dalgadır. Bir maddeye çarpan ışınların hepsi hiçbir değişiklik olmadan refleksiyona (yansımaya) uğrarsa bu madde beyaz, hepsi absorbe (emilme) edilirse bu madde siyah olarak görünür (MEB, 2011).

Renk, doğal ve yapay ışıktan oluşur. Işıksız yerde renk var olamaz. Karanlıkta renkleri ayırmak olanaksızdır. Güneşten gelen ışınlar, ayrı hızlarda titreşerek değişik dalgalar oluşturur. Rengin zihinde oluşturduğu hisler, ışığın değişik dalga boylarının etkisinden başka bir şey değildir. Beyaz ışık bir prizmadan geçtiği esnada, ışık kırılır ve gökkuşağının renklerine ayrılır. Bu ışık bir cisimle karşılaştığında bir bölümü cismin üstüne yansır. Bizim nesnenin rengi olarak algıladığımız şey de işte bu yansımadır. Prizmadan geçirilen ışık demetinin, değişik açılarla kırılarak beyaz perde üzerine düşürülmesi sonucu değişik renklerden oluşan renk dizisi “TAYF ya da SPEKTRUM” olarak adlandırılır. Tayf içindeki renkler, fiziki olarak tekrar birleştirildiğinde beyaz ışığı verir (MEB, 2011).

Çizelge 2.1: Renk Dalga Boyları (URL-14).

Renk	Dalgaboyu	Frekans
kırmızı	~ 625-740 nm	~ 480-405 THz
sarı	~ 565-590 nm	~ 530-510 THz
yeşil	~ 500-565 nm	~ 600-530 THz
mavi	~ 450-485 nm	~ 680-620 THz
mor	~ 380-440 nm	~ 790-680 THz

2.3.2 Boyar maddenin tanımı

Cisimleri renklendirmek için kullanılan kimyasal maddeler boya olarak adlandırılır. Boya cisimlerin yüzeyinde kazınabilir bir film tabakası oluşturarak onları renklendirir. Boyanın cisimleri renklendirmesi tamamen fiziksel bir etkidir. Tekstil mamulünün renklendirilmesinde kullanılan ve mamule kimyasal bağlarla bağlanan bileşiklere ise boyar madde denir. Boyama sonucunda tekstil materyali (lif, iplik, kumaş vb.) ile boyar madde arasında kimyasal bir bağlanma oluşur. Boyanan lifin kazıma, silme, yıkama gibi fiziksel işlemlerle başlangıçtaki renksiz durumunu alması mümkün değildir. Boya ile renklendirilmiş cisimlerin rengi ise kazıma, silme, yıkama gibi etkilerle giderilebilir. Boyar maddeler boyadıkları tekstil liflerine, kimyasal yapılarına, uygulama yöntemlerine ve suda çözünürlüklerine göre sınıflandırılabilir. Tekstil liflerinin renklendirileceğini düşünürsek boyadıkları tekstil lifinin cinsine göre sınıflandırılmalarının öncelikle bilinmesi yararlı olacaktır. Çizelge 2.2’de boyar maddelerin boyadıkları lif türüne göre sınıflandırılması gösterilmiştir. Boyar maddeler değişik lif tiplerine karşı farklı afinite (kimyasal ilgi) gösterir. Bu nedenle bazı boyar maddeler sadece selülozik lifleri boyarken bazıları protein liflerini, bazıları ise sentetik liflerin boyanmasında kullanılır. Ayrıca bir boyar madde birden fazla lif çeşidini de boyayabilir (MEB, 2011).

Ön terbiye işlemlerinden sonra tekstil mamulüne renk kazandırmak için yapılan işlemlere renklendirme denir ve boyama bu işlemin ilk elemanıdır. Lif, kumaş gibi genel tekstil malzemelerini renkli hale getirmede kullanılan maddelere “boyarmaddeler” (BM) denir. Yani her renk veren madde aynı zamanda boyarmadde değildir. Çünkü boyarmaddeler genellikle sulu çözeltiler veya dispersiyonlar (dispers boyaları) halinde lifle temas ettirildiğinde kendi kristal yapılarını geçici olarak bile olsa bozarak renklerini bir başka materyale verebilirler. Lifler boyarmaddeyi ya adsorpsiyonla çözerek (direkt boyarmaddeler) ya mekanik olarak (dispers boyarmaddeler) ya da kimyasal bağlarla (iyonik ve kovalent bağlar, reaktif boyarmaddeler) tutar. Bu bakımdan boyarmaddelerle yapılan renklendirmeler boyalarla yapılan renklendirmelerden tamamen farklıdır. BM’nin, life aktarımı genelde sulu ortamdan difüzyon ile gerçekleşir. Bu nedenle boyarmaddelerin suda çözünmesi veya çözünür hale getirilmesi istenir (Öztürk, 2004).

2.3.3 Boyarmadde türleri ve kullanım alanları

Tekstil materyallerinin renklendirilmesinde dikkat edilecek en önemli nokta, kullanılacak boyarmaddenin, tekstil materyalinin hammaddesine uygun olmasıdır. Her boyarmadde her hammaddeye aynı oranda uygunluk göstermez. Eğer boyanmış bir kumaşın yüksek derecede haslık özelliklerine sahip olması gerekiyorsa, boyarmadde hammaddeye ve kullanım amacına uygun olmalıdır (URL-7).

Boyar maddeler çeşitli şekillerde sınıflandırılabilir. Sınıflandırmada kimyasal yapı, boyama özellikleri, çözünürlük, kullanılış yerleri gibi çeşitli karakteristikler göz önüne alınabilir (Akaya, 2005). Çizelge 2.2 de boyar madde karakteristikleri ve özellikleri özetlenmiştir.

Çizelge 2.2: Boyar madde karakteristikleri ve özellikleri (Geçgel, 2009).

Boyar Madde	Karakteristik	Lif	Fikse oranı %	Tipik kirleciteciler
Asidik	Suda Çözünebilir, Anyonik Bileşikler	Poliamid, yün	80-93	Renk, organik asitler
Bazik	Suda çözülebilir parlak renkli	Akrilik bazı polyesterler	97-98	Renk
Direkt	Suda Çözülebilir Anyonik Bileşikler	Selüloz rayon	70-95	Renk, katyonik fiksator, yüzey aktif madde, köpük kırıcı, egalizatör
Dispers	Suda çözünmez	Poliesterler Asetat Diğer sentetikler	80-92	Renk, organik asitler, keriye, egalizatör, köpük kırıcı, dispergatör
Reaktif	Suda Çözülebilir AnyonikBileşikler	Selüloz ve türevleri, yün	60-90	Renk, tuz, alkali, köpük kırıcı ve yüzey aktif maddeler
Kükürt	Kükürt içeren organik bileşikler	Selüloz ve türevleri	60-70	Renk, alkali, oksidatif ve redüktif maddeler
Küpe	Suda çözünmez, kompleks yapılar	Selüloz ve türevleri	80-95	Renk, alkali, oksidatif ve redüktif maddeler

2.3.4 Reaktif boyarmaddeler ve özellikleri

Reaktif boyarmaddeler ülkemizde en çok tüketilen boyarmaddelerdir. Reaktif grupların reaktifliklerine göre yüksek reaktifliğe sahip boyarmaddeler ve düşük reaktifliğe sahip boyarmaddeler olmak üzere iki sınıfta toplanırlar. Yüksek reaktifliğe sahip boyarmaddeler *vinilsülfon*, *diklorotriazin*, *difloroprimidin* gibi reaktif grup içeren boyarmaddelerdir. Bu tip boyarmaddelerle düşük sıcaklıklarda; düşük reaktifliğe sahip boyarmaddelerle yüksek sıcaklıklarda boyama işlemi gerçekleştirilir. Yüksek reaktifliğe sahip boyarmaddelerle düşük reaktifliğe sahip boyarmaddelere oranla daha hızlı boyama sağlanır ve aynı zamanda kimyasal madde ve enerji tüketimi daha azdır. Düşük reaktifliğe sahip boyarmaddelerle boyama işleminde ise hidroliz tehlikesinin daha az olması nedeniyle boyarmadde kaybı daha azdır (Sumathi ve Manju 2000, Aksu ve Tezer 2005).

Reaktif boyarmaddeler, tekstil boyalarının önemli sınıflarından biridir. Bu boyalar selüloz ile kimyasal bir bağ oluşturan ve suda çözülebilen boyalardır. Reaktif boyamanın avantajı, temiz ve parlak renk tonları ile iyi ışık ve yıkama mukavemeti sağlamasıdır. Dolayısıyla bu boyalar yüksek haslıklara sahiptirler. Boyabanyolarında sıvı içerisinde yaklaşık 1000 mg/L civarında boya konsantrasyonunda bulunurlar (Kocaer ve Alkan, 2002). Reaktif boyaların hidrolizi kolaydır, fakat kumaşa tutunamayan miktarları oldukça fazladır (Ertuğrul ve ark. 2009). Başlangıçtaki boya miktarının %40'ı kumaşa fıkse edilmeden kalmakta ve atık suya geçmektedir (Kocaer ve Alkan, 2002).

Günümüzde reaktif boyar maddelerin arıtımında kullanılan adsorpsiyon, koagülasyonflokülasyon, oksidasyon, filtrasyon, elektrokimyasal, ozonlama gibi fiziksel ve kimyasal yöntemlerin pahalı, yatırım ve işletme maliyeti yüksek, yeni kirlilik üreten yöntemler olması nedeniyle alternatif olarak ucuz, kullanımı kolay, çevreyi kirletmeyen yeni yöntemlerin geliştirilmesi önem kazanmaktadır. Ayrıca reaktif boyar maddeler Türkiye'de en fazla tüketilen boyar maddelerdir. Pamuklu dokuma örme kumaşların %80'i reaktif boyar maddelerle renklendirilmektedir. Türkiye'de reaktif boyar madde tüketimi yılda yaklaşık 5700 ton dolayındadır (Aksu ve Çağatay, 2006).

2.3.5 Azo boyaları

Bileşimlerinde kromojen olarak bu grubu ve iki aromatik kök bulunur. Azo boyaları metaloksitler ile moleküllerinde, başka hidroksil, karbonil veya azo grupları orto durumunda bulundukları takdirde, laklar teşkil edebilirler. Mesela alizarin sarısı R de olduğu gibi Azo boyalarında azo grubu bulunur. İki veya daha fazla aromatik kök ile bir defa monoazo boyaları veya birçok defa dis, tris veya poliazo boyaları bağlanmış bulunur. Sulfanil asidin diazotelenmesinden ve dimetil anilin eklenmesinden metil oranj elde edilir. Metil oranj kimya laboratuvarında indikatör olarak kullanılır (URL-8).

2.3.6 Azoboyarların toksik etkisi

İsveç Kimya Ajansı (KEMI) ChemSec SIN List, REACH Tüzüğü kapsamında kayıt altına alınan maddeler gibi veri tabanlarını araştırmak suretiyle tekstil ürünlerinde kullanılan kimyasalları belirlemek amacıyla yürüttüğü projenin raporunu yayımladı. Bu rapora göre, sektörde yaklaşık 2400 kimyasalın kullanıldığı, kullanılan kimyasalların %10'unun insan sağlığına, %5'inin de çevreye olumsuz etkilere sahip olabileceği belirtiliyor. Bu raporda, azo boyalar ve koku vericilere odaklanıldığı, ayrıca tehlike sınıflamaları temelinde sektörde kullanılan bir dizi alev geciktirici kimyasalların da tespit edildiği, diğer taraftan tekstildeki olası risklere açıklık getirilmesi gerektiğine dikkat çekiliyor (URL-9).

Günümüzde, endüstride kullanılan boyarmaddelerin %80'inde azo grubu bulunmaktadır. Azo grubu -N=N- içeren bileşikler, içerdikleri azo grubunun sayısına göre mono, bis, tris, tetrakis azo boyarmaddeleri olarak adlandırılırlar. Azo grubunun yan taraflarına çeşitli aromatik grupların girmesiyle veya farklı sayıda azo grubunun bulunmasıyla hemen hemen tüm renklerin oluşması sağlanabilir. Doğal boyalarda azo grubuna rastlanmaz, bu boyaların tümü sentetik olarak elde edilirler (Silva vd. 2004).

Örneğin Remazol Blue, çözünürlüğüne göre sınıflandırmada suda çözünen anyonik boyalar grubunda yer almaktadır. Suda çözünen boya molekülünde en az bir tane tuz oluşturabilen grup bulunur. Anyonik suda çözünen boyalar suda çözünen grup olarak en fazla sülfonik (-SO₃), az olarak da karboksilik (-COO⁻) asitlerin sodyum tuzlarını içerirler (-SO₃Na ve -COONa) (Hameed vd. 2007). Dünya çapında en çok kullanılan boya sınıflarından biridir, yaklaşık olarak 3500 kadar azo boyarmadde vardır.

Dünyadaki boyarmaddelerin %65'ini oluşturmaktadır ve Türkiye 'de poliamid boyama sektöründe en büyük pazar payına sahiptir (Arslan Alaton ve Teksoy 2007). Tekstil proses atıksuları genellikle 10-20 mg/L konsantrasyon aralığında boyarmadde içermektedirler (O'Neill vd., 2000) ve oldukça renkli atıksulardır. Ülkemiz mevzuatına renk parametresi 31.12.2004 tarih ve 25687 sayılı Resmi Gazete'de Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'nde 24.04.2011 tarihinde yapılan değişiklikle eklenmiştir. AB'ye üye ülkelerde endüstriyel atıksuların alıcı ortamlara deşarjlarında renk parametresi için deşarj limitleri mevcuttur. Avrupa Normu EN ISO 7887'ye göre belirlenen standartlar esas alınarak, RES (Renklilik Sayısı) deşarj standardı olarak uygulanmaktadır. EN ISO 7887'ye göre RES birimiyle renk ölçümleri 3 kategoriye (Remazol Yellow RR gran için 436 nm'de, Remazol Red RR gran için 525 nm'de, Remazol Blue RR gran için 620 nm'de) ayrılmaktadır. RES parametresi m⁻¹ birimiyle ifade edilmektedir (EPA, 2009).

Avrupa Birliği 2004/21/EC direktifi ile 24 amin grubu içeren azo boyarmaddenin kullanımı 30 ppm ile sınırlandırılmıştır. Bazı azo boyarmaddeleri, boyama sonucunda serbest amino gruplarının oluşmasına sebep olurlar. Oluşmuş bu serbest amino gruplarının 4 tanesi kesin kanserojen, diğer 20 tanesi ise muhtemelen kanserojen olarak adlandırılmaktadır. Bugün dünya üzerinde yaklaşık olarak 3500 kadar azo boyarmadde vardır. Azo boyarmaddeler, dünyadaki boyarmaddelerin %65'ini oluşturmaktadır. Türkiye'de 01.02.2009 tarihinden itibaren kontroller başlamıştır. Dış Ticaret Müsteşarlığı 31 Aralık 2008 tarihli, 27097 sayılı 2. Mükerrer R.G. (URL-10).

2.4 Tekstil Atıksuları

Tekstil endüstrisinde ortaya çıkan atıksuların büyük bir kısmı boyama işlemlerinden sonra oluşmaktadır. Dolayısıyla tekstil atıksularında, kumaşa sabitlenmemiş boyalarla pek çoğu yüzey aktif madde sınıfında yer alan yardımcı kimyasallar bulunmaktadır. Bu kirleticiler, tekstil atıksularında yüksek renk ve organik madde içeriğine neden olmaktadır. Boyama işlemleri genel olarak asidik veya bazik pH'larda gerçekleştirildiğinden, atıksuların pH'sı da genelde nötr olmamakta ve ortaya karmaşık karakterde atıksular çıkmaktadır. Bazı boyarmaddelerin indirgenerek parçalanması sonucu ortaya çıkan aromatik aminler ise sucul toksisite, karsinogenik ve alerjik etkilere neden olmaktadır. Tekstil atıksuları, kompleks

yapılarının yanı sıra yüksek hacimleri ile de problem yaratmaktadır (Şen ve Demirer, 2003). Tabi ki boyarmaddeler tamamen masum kirleticiler değildirler. Sucul ortamlara verilen renkli atıksular ortamdaki ışık geçirgenliğini azaltmakta ve fotosentetik aktiviteyi olumsuz yönde etkilemektedir. Ayrıca boyarmaddelerin bir takım sucul organizmalarda birikimi sonucu toksik ve kanserojen ürünlerin oluşma riskini de beraberinde getirmektedir. Bu sebeple boyarmadde içeren tekstil endüstrisi atıksularının renk giderim prosesleri ekolojik açıdan büyük önem taşımaktadır (Arslan, 2004).

Tekstil atıksuları yüksek oranda organik ve inorganik kirleticiler içerirler. Bu kirleticiler içerisinde en tehlikelisi olmasa da insanları en rahatsız edeni boyarmaddelerden gelen kirliliktir. Renkli bir atıksuyun doğal ortama salınması, renkli suyu görenler üzerinde zehirli bir maddenin suya karıştığı etkisini uyandırmaktadır. Oysaki çok daha fazla zehirli madde içeren tarımsal ilaçlar ya da endüstriyel atıklar doğal ortama karışmakta ama gözle görülebilir olmadığından insanlar üzerinde korku ya da endişeye neden olmamaktadırlar. Bu nedenle bu estetik olmayan kirleticinin giderilmesi, içerisine yeni kimyasallar eklenerek yapılsa da psikolojik olarak büyük önem taşımaktadır (URL-8).

Tekstil endüstrileri başta olmak üzere sentetik boyaların ve pigmentlerin kullanıldığı endüstrilerde, organik içerik ve rengin her ikisinin de yüksek olduğu atıksular oluşur. Ticari olarak üretilen boya sayısı 100.00 den fazladır ve Dünya çapında hesaplandığında yılda 7.107 ton boya üretildiği tespit edilmiştir (Akhtar vd., 2005; Gomez vd. 2007). Boyama işlemi sırasında boyanın yaklaşık %10-15'nin atıksu akımına geçtiği hesaplanmıştır. (Gomez vd. 2007). Tekstil endüstrisinde ürünlerin her kg'ı başına yaklaşık olarak 40-65 L atıksu meydana gelmektedir (Manu ve Chaudhari 2002). Dünyada her yıl yaklaşık 280.000 ton boyalı atıksu oluşturulmaktadır (Mass ve Chaudhari 2005). Boyalar su kirliliğinin en belirgin sinyalleridir ve bazı boyalar 0.005 mg/L gibi çok düşük konsantrasyonlarda bile gözle görülebilirler (O'Neill vd. 1999, Deveci vd 2004).

Son 20 yılda büyük atılımlar yapan tekstil sektörü, istihdam, ihracat ve gerekse sağladığı milli hasıla bakımından ülkemizin en önemli sanayi kollarından biri olmuştur. Tekstil sektörü hayatımızın her alanında kullanacağımız ürünleri, uzun ömürlü ve çevre şartlarına dayanıklı bir şekilde tüketiciye sunmaya çalışmaktadır. Tekstil ürünlerine renk kazandırmak için geçmişte bitki köklerinden elde edilen boyarmaddeler kullanılırken, günümüzde daha fazla boyama kapasiteli kimyasal

yapılı boyarmaddeler daha ucuza kullanılmaktadır. Renklerin solması ve diğer çevresel faktörlere dayanıklı boyarmaddeler elde etmek için kimyasal yapıları değiştirilmekte ve tekstil ürünlerinin renklendirilmesinde çoğunlukla bu boyarmaddeler kullanılmaktadır (Arslan, 2004).

Atıksularda renk ve organik maddelerin varlığı bir sorundur ve deşarj edilmeden önce giderilmesi gerekmektedir. Boya, tekstil atıksularında arıtımı en zor olan parametredir. Boyalı atıksuyun tipine bağlı olarak, renk çeşitlerinin giderimi için alternatif arıtma yöntemleri uygulanmaktadır (Şen ve Demirer, 2003).

2.4.1 Tekstil atıksularının karakteristiği

Tekstil endüstrisi tarafından oluşturulan atıksuların ana kaynağı, doğal liflerin yıkanması, ağartılması ve boyanması basamaklarıdır. Kullanılan liflerin, boyarmaddelerin işletim sırasında kullanılan kimyasalların ve son ürünlerin çok çeşitli olmasından dolayı meydana gelen atıksular kimyasal kompleksliğe ve farklılığa sahiptir. Bu nedenle, bu tür atıksular alışlagelen atıksu arıtım tesisleri ile yeterli derecede arıtılamamaktadır (Pagga ve Brown, 1986).

2.4.2 Tekstil endüstrisinden kaynaklanan atıksuların genel özellikleri

Tekstil endüstrisi çok büyük miktarda su tüketmekte ve atıksu üretmektedir. Su tüketiminin en çok olduğu üretim aşaması boyama işlemleridir. Üretim sonrasında oluşan çıkış suyunun hacim ve bileşimi düşünüldüğünde, tekstil endüstrisi atıksuyunun endüstri sektörleri içinde en çok kirleten atıksular olduğu ortaya çıkmaktadır (Şen ve Demirer, 2003).

Endüstride kullanılan süreçlerin çeşitliliği, atıksuyun hem kirletici bileşenlerinin hem de debisinin değişken olmasına sebep olmaktadır. Bu atıksularda, kimyasal süreçlerden kaynaklanan toksik bileşikler de bulunabilmektedir. Boyama ve yıkama işlemlerinden atıksu, yüksek derişimde çözünmemiş katı maddeler (organik ve inorganik) içerir ve kompleks, polar yapıdaki reaktif boyalardan dolayı yoğun renge sahiptir (Tang ve Chen 2002; Sevimli, 2000).

Tekstil atıksularındaki büyük pH dalgalanmaları önemli olumsuzluklardan bir diğeridir. pH değişimi, öncelikle boyama sürecinde farklı çeşitlerde boyarmadde kullanılmasından kaynaklanır. Atıksuyun pH değeri 2'den başlayıp 12'yi aşan

değerler aralığında değişebilir. Bu nedenle uygun pH ayarlaması tekstil atıksularının arıtılması sürecinde önemli bir yere sahiptir (Lin ve Peng, 1994).

Tekstil atıksuları genellikle gri renkli veya boyamada kullanılan esas boyanın rengindedir. Tekstil atıksuyundaki en önemli kirleticiler; zor ayrılan organik maddeler, klorlu bileşikler, boya, deterjan, pestisit, gres ve yağ, sülfid bileşikler, solventler, ağır metaller ve inorganik tuzlardır (Çevik 2006, Shu vd., 2005).

Boya üretimi süreci atıksularında en temel ilgilenilen parametreler KOİ, tuzluluk ve renktir. Boya bileşikler genellikle düşük BOİ değeri ve Yüksek KOİ/BOİ oranlarına sahiptir, bu durum bu bileşiklerin yapısal kompleksine bağlıdır (Kim vd., 2005).

2.4.3 Tekstil atıksularının arıtımının önemi

Tekstil endüstrisinde ortaya çıkan atıksuların büyük bir kısmı boyama işlemlerinden kaynaklanmaktadır. Dolayısıyla tekstil atıksularında, kumaşa sabitlenmemiş boyalarla pek çoğu yüzey aktif madde sınıfında yer alan yardımcı kimyasallar bulunmaktadır. Bu kirleticiler, tekstil atıksularında yüksek renk ve organik madde içeriğine neden olmaktadır. Boyama işlemleri genel olarak asidik veya bazik pH'larda gerçekleştirildiğinden, ortaya çıkan atıksuların pH'ı da genelde nötr olmamakta ve ortaya karmaşık karakterde atıksular çıkmaktadır. Yeterli arıtma sağlanamaması durumunda, söz konusu atıksularda bulunan boyalar alıcı ortamlarda renk ve toksisiteye neden olmaktadır. Renk; ilk etapta estetik açıdan sorun teşkil etmesine rağmen, yüksek seviyelere ulaştığında, doğal sularda ışık geçirgenliğini azaltarak fotosentezi engelleyebilmektedir. Tekstil atıksuları, kompleks yapılarının yanı sıra yüksek hacimleri ile de problem yaratmaktadır. Su tüketimi açısından ilk sıralarda yer alan bu endüstri, dünyanın giderek azalan su kaynaklarının korunması amacıyla son yıllarda hız kazanan atıksu geri kazanımı çalışmalarına en fazla konu olan endüstrilerden birisidir. Tekstil endüstrisi ile ilgili diğer bir sorun da, pek çok alt dalı olması nedeniyle oldukça değişken yapı ve hacimlerde atıksu üretilmesidir. Bu da arıtma yöntemleri seçiminde herhangi bir genellemeyi oldukça zorlaştırmakta, dolayısıyla her üretim tesisinin ayrı bir örnek olarak ele alınmasını zorunlu kılmaktadır (Çapar vd. 2004).

Tekstil sektörü atıksularının en göze çarpan özelliği, yüksek miktarda organik ve inorganik kimyasal madde içermesi ve yüksek TOK (toplam organik karbon), KOİ (kimyasal oksijen ihtiyacı) ve yoğun renk muhtevasıdır. Alıcı ortama deşarj edilen

boyarmaddeler organik yük olarak bu kirliliğin küçük bir bölümünü oluşturmaktadır. Ancak alıcı ortamda çok düşük konsantrasyonlarda bile boyarmadde bulunması, estetik açıdan istenmeyen bir durumdur. Bu nedenle boyarmadde içeren tekstil sektörü atıksularından renk giderim işlemleri ekolojik olarak önem taşımaktadır. Boya içeren atıksuların arıtılması için fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak birçok yöntem kullanılmaktadır (Mahramanlıoğlu ve Arkan, 2002).

2.4.4 Tekstil atıksularının alıcı ortam deşarj parametleri

Tekstil sanayi atıksularının alıcı ortama veriliyor ise deşarj standartları Su Kirliliği ve Kontrolü Yönetmeliği (SKKY) Tablo 10 (Çizelge 2.3-2.8)'da tüm detaylarıyla verilmektedir.

Çizelge 2.3: Tekstil Sanayii Atıksularının Alıcı Ortama Deşarj Standartları
[Sektör: Tekstil Sanayii (Açık Elyaf, İplik Üretimi ve Terbiye)]

PARAMETRE	BİRİM	KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI (KOİ)	(mg/L)	350	240
AMONYUM AZOTU (NH ₄ -N)	(mg/L)	5	
SERBEST KLOR	(mg/L)	0.3	
TOPLAM KROM	(mg/L)	2	1
SÜLFÜR (S ⁻²)	(mg/L)	0.1	-
SÜLFİT	(mg/L)	1	-
YAĞ VE GRES	(mg/L)	10	-
BALIK BİYODENEYİ (ZSF)	-	4	3
pH	-	6-9	6-9
(Ek satır: RG-24/4/2011-27914) Renk	(Pt-Co)	280	260

Çizelge 2.4: Tekstil Sanayii Atıksularının Alıcı Ortama Deşarj Standartları

[Sektör: Tekstil Sanayii (Dokunmuş Kumaş Terbiyesi ve Benzerleri)]

PARAMETRE	BİRİM	KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI (KOİ)	(mg/L)	400	300
ASKIDA KATI MADDE(AKM)	(mg/L)	140	100
AMONYUM AZOTU (NH ₄ -N)	(mg/L)	5	-
SERBEST KLOR	(mg/L)	0.3	-
TOPLAM KROM	(mg/L)	2	1
SÜLFÜR (S ⁻²)	(mg/L)	0.1	-
SÜLFİT	(mg/L)	1	-
FENOL	(mg/L)	1	0.5
BALIK BİYODENEYİ (ZSF)	-	4	3
pH	-	6-9	6-9
(Ek satır: RG-24/4/2011-27914)	(Pt-Co)	280	260
Renk			

Çizelge 2.5: Tekstil Sanayii Atıksularının Alıcı Ortama Deşarj Standartları

[Sektör: Tekstil Sanayii (Pamuklu Tekstil ve Benzerleri)]

PARAMETRE	BİRİM	KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI (KOİ)	(mg/L)	250	200
ASKIDA KATI MADDE(AKM)	(mg/L)	160	120
AMONYUM AZOTU (NH ₄ -N)	(mg/L)	5	-
SERBEST KLOR	(mg/L)	0.3	-
TOPLAM KROM	(mg/L)	2	1
SÜLFÜR (S ⁻²)	(mg/L)	0.1	-
SÜLFİT	(mg/L)	1	-
YAĞ VE GRES	(mg/L)	10	-
BALIK BİYODENEYİ (ZSF)	-	4	3
pH	-	6-9	6-9
(Ek satır: RG-24/4/2011-27914)	(Pt-Co)	280	260
Renk			

Çizelge 2.6: Tekstil Sanayii Atıksularının Alıcı Ortama Deşarj Standartları

[Sektör: Tekstil Sanayii (Yün Yıkama, Terbiye, Dokuma ve Benzerleri)]

PARAMETRE	BİRİM	KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI (KOİ)	(mg/L)	400	300
ASKIDA KATI MADDE(AKM)	(mg/L)	400	300
AMONYUM AZOTU (NH ₄ -N)	(mg/L)	5	-
SERBEST KLOR	(mg/L)	0.3	-
TOPLAM KROM	(mg/L)	2	1
SÜLFÜR (S ⁻²)	(mg/L)	0.1	-
SÜLFİT	(mg/L)	1	-
YAĞ VE GRES	(mg/L)	200	100
BALIK BİYODENEYİ (ZSF)		4	3
pH		6-9	6-9
(Ek satır: RG-24/4/2011-27914)	(Pt-Co)	280	260
Renk			

Çizelge 2.7: Tekstil Sanayii Atıksularının Alıcı Ortama Deşarj Standartları

[Sektör: Tekstil Sanayii (Örgü Kumaş Terbiyesi ve Benzerleri)]

PARAMETRE	BİRİM	KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI (KOİ)	(mg/L)	300	200
AMONYUM AZOTU (NH ₄ -N)	(mg/L)	5	-
SERBEST KLOR	(mg/L)	0.3	-
YAĞ VE GRES	(mg/L)	10	-
TOPLAM KROM	(mg/L)	2	1
SÜLFÜR (S ⁻²)	(mg/L)	0.1	-
SÜLFİT	(mg/L)	1	-
FENOL	(mg/L)	1	0.5
BALIK BİYODENEYİ (ZSF)	-	4	3
pH	-	6-9	6-9
(Ek satır: RG-24/4/2011-27914)	(Pt-Co)	280	260
Renk			

Çizelge 2.8: Tekstil Sanayii Atıksularının Alıcı Ortama Deşarj Standartları

[Sektör: Tekstil Sanayii (Sentetik Tekstil Terbiyesi ve Benzerleri)]

PARAMETRE	BİRİM	KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI (KOİ)	(mg/L)	400	300
SÜLFÜR (S ⁻²)	(mg/L)	0.1	-
FENOL	(mg/L)	1	0.5
ÇİNKO (Zn)	(mg/L)	12	10
BALIK BİYODENEYİ (ZSF)	-	3	2
pH		6-9	6-9
(Ek satır: RG-24/4/2011-27914)	(Pt-Co)	280	260
Renk			

2.5 Tekstil Sektöründen Kaynaklanan Çevresel Etkiler

Tekstil sektöründen kaynaklanan en temel çevresel etki alıcı ortama deşarj edilen miktarı ve kimyasal yükü fazla olan atıksulardır. Diğer önemli etkiler ise; aşırı su kullanımı, hava kirliliği, enerji tüketimi, katı atıklar ve kokudur (Arıtma sistemleri için önemli bir sorun olabilmektedir) (ÇED Rehberi, 2009).

2.5.1 Aşırı su kullanımı

Tekstil endüstrisinden kaynaklanan temel çevresel sorun, oluşturduğu atık su ile bu atık suda bulunan kimyasal yüküdür. Tekstil endüstrilerinde su tüketimi, yüksek miktarda olması ve üretim prosesi için gerekli olması nedeniyle dikkate alınması gereken en önemli etmenlerden biridir (MET kılavuzu, 2012). Tekstil sanayii için; suyun temini, kalitesi, maliyeti ve atıkların çevreye uyumlu şekilde bertaraf edilebilmeleri, önemli bir sorun olacaktır. Geçmişte, insanlar suyu maliyet ödemedi veya çok az maliyet ödeyerek, istedikleri gibi kullanmışlardır. Sanayi, suyun bedava veya ucuz olmasına dayanarak birçok işlem geliştirmiştir. Yüksek miktarda su kullanımı yüzeysel ve yeraltı su kaynaklarının azalmasına sebep olmaktadır (Anonim, 2014).

2.5.2 Su kirliliği

Tekstil sanayideki en önemli hususlardan biri oluşan atıksulardır. Atıksu yüksek düzeylerde askıda katı madde (AKM), kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ), TÇK (toplam çözünmüş katılar) ve organik halojenler gibi kimyasal parametrelere sahiptir. Yüksek KOİ ve BOİ alıcı ortamlarda suyun çözünmüş oksijen seviyesini düşürmekte, sucul yaşamı tehdit etmekte ve mansabın su kullanım kalitesinin azalmasına sebep olmaktadır. Sülfür, sülfid ve yüksek KOİ nedeniyle rahatsız edici kokuya neden olmaktadır. Ayrıca, atıksu genellikle sıcak, bazik, kötü kokulu ve boyama işleminde kullanılan kimyasal maddeler sebebiyle renklidir. Kimyasal içeriği yüksek bu atıksuyun alıcı ortama deşarj edilmeden önce uygun arıtmadan geçirilmesi gerekmektedir (ÇED Rehberi, 2009).

2.5.3 Hava kirliliği

Isıtma faaliyetleri için gaz ve kömürün birlikte kullanımı sonucu; CO, CO₂, NO_x, O₃, toz ve PM (partikül madde) emisyonları yüksek miktarlarda oluşmaktadır. Diğer hava kirleticisi unsurlar, yağ ve asit buharı, koku ve boyler gazlarıdır. Bunlara ek olarak prosesler ve çözücülerin kullanımı sonucu uçucu organik madde (UOM) emisyonlarının oluşmasına neden olmaktadır. Tekstil fabrikalarından kaynaklanması muhtemel emisyonların sınır değerleri Sanayi Kaynaklı Hava Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'nde ilgili tablolarda tüm detaylarıyla verilmektedir (ÇED Rehberi, 2009).

2.5.4 Katı atıklar

Tekstil sektöründen kaynaklanan katı atıklar, evsel ve tehlikeli atıklar olmak üzere iki grupta sınıflandırılabilir. Evsel atıklar içerisinde; tekstil atıklarından oluşan katı atıklar, proses aşamasında oluşan hatalı ürünler ve paketleme sonucu oluşan atıklar sayılabilir. Kimyasal madde, boya kutularından kontamine olmuş ambalaj atıkları, pil, atık yağ, arıtma çamuru, akümülatör, plastikler gibi yan ürünler ise tehlikeli katı atıkları oluşturmaktadır (ÇED Rehberi, 2009). Oluşan tehlikeli atıklar çevre mevzuatı çerçevesinde uygun şekilde bertaraf edilmelidir.

2.5.5 Koku

Dikkate alınması gereken bir diğer sorun da, kasar, boyama ve baskı işlemleri sırasında oldukça rahatsız edici olabilen koku emisyonlarıdır. Proses sırasında ortaya çıkan kötü kokuların azaltılmasına yönelik önlemlerden biri, madeni yağlar yerine, biyobozunurluğu daha yüksek olup uçuculuğu daha az olan başka maddeler kullanmaktır. Kükürt ve klor gibi kimyasalların kullanılması koku emisyonlarının artmasına neden olmaktadır (ÇED Rehberi 2009, MET kılavuzu 2012).

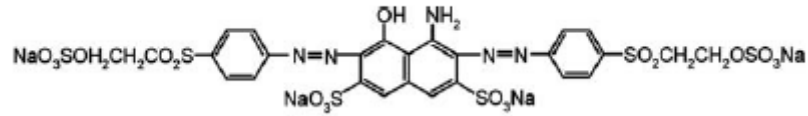
2.5.6 Gürültü

Tekstil fabrikalarında gürültü genellikle üretim esnasında çalışan makine ve ekipmandan kaynaklanan iç ortam gürültüsü şeklinde oluşmaktadır. Bu durum gerekli ekipman ve teçhizatın kullanılması durumunda sıkıntı yaratan bir husus olmaktan çıkmaktadır. Tesislerde modern teknolojiler kullanılmadığında istenmeyen etkilere neden olabilmektedir. Tekstil prosesinde ortaya çıkan gürültü emisyonunun odağında eğirme ve dokuma aşamalarında kullanılan makineler yer alır. Eğirmeye ayrılan (iç mekan) çalışma alanlarında eğirme ses seviyesi 70 ila 100 dB(A)'ya kadar çıkabilmektedir. Dokumada ise ses düzeyi 85 ve 108 dB(A) arasındadır. Kullanılan makinelere göre, gürültü seviyeleri bundan daha yüksek veya daha düşük olabilmektedir (MET kılavuzu, 2012).

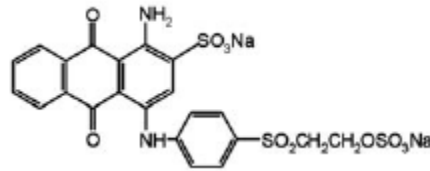
2.6 Boyarmadde İçeren Atıksuların Sağlık Riskleri ve Çevre Üzerine Etkileri

Tekstil liflerinin boyanmasında kullanılan bu boyarmadde gruplarından bazıları indirgenerek parçalanıp sucul toksisite, alerjik ve karsinojenik etkilere yol açabileceklerinden bazı azo boyarmaddeleri (Şekil 2.1 ve Şekil 2.2) sağlık açısından tehlike yaratabilmektedir (Çizelge 2.5) (Silva vd. 2004, Bae vd 2006, Vanhulle vd, 2008, Platzek 2010). Özellikle bu boyaların bazıları kanserojenik olan aromatik aminleri üretirler (Silva vd. 2004). Bunun bir sonucu olarak boya ilgili endüstri kollarında çalışanlarda böbrek, idrar yolları ve karaciğerde ortaya çıkan kanser

vakalarına rastlanmıştır (Morikawa vd,1997). Yapılan araştırmalar sonucu aromatik aminlere parçalanabilen azo boyarmaddelerinde bulunan fenilendiamin alerjik reaksiyonlara neden olduğu da tespit edilmiştir (Anonim 2001, Platzek 2010). Yeni tekstillerde yapılan araştırmalar, özellikle pamuklu mamullerde, dioksinin varlığını ortaya koymuş (klorlanmış dibenzodioksin ve dibenzofuran) ve kimyasal yasaklı sınırları aştıkları bulunmuştur. Bu yüksek klorlu bileşiklerin toksik eşdeğerlik faktörleri 0.001 olarak ölçülmüştür. Bu sonuç giyim tekstillerinde bir kısım dioksin bileşiğinin deriye geçebileceğini gösterir. Bu yolla zarar görmüş kullanıcı sayısı az olmakla beraber, bu konuda fazla araştırma yapılmamıştır. Bu grup içerisinde klorlu organik taşıyıcılar, bazı boyarmaddeler, bazı pestisit ve pentaklorofenol yer almaktadır. Bu durum da konunun önemini artırmaktadır (Anonim, 2001).



Şekil 2.1 : Reactive Black 5 Molekül Yapısı



Şekil 2.2 : Reactive Blue molekül Yapısı

Çizelge 2.9: İndirgen Şartlarda Boyarmaddelerden Açığa Çıkabilecek karsinojenik / genotoksik Aminler (Brüschweiler vd, 2014)

Aromatic Aminler	CAS RN	Azo boya (bazıları)
2,6-Xylidine; 2,6- Dimethylaniline	87-62-7	Acid Orange 134
2,4-Xylidine; 2,4-Dimethylaniline	95-68-1	Acid Red 8, 26, 40, Acid orange 17, direct red 126,168, Solvent yellow 18
3,4-Dichloroaniline	95-76-1	
2-Methoxy-4-nitroaniline; 4-Nitro-o-anisidine	97-52-9	Disperse Red 41
2-Amino-4-nitrophenol	99-57-0	Acid brown 349 Acid yellow 119
2-Amino-4-nitroanisol; 5-Nitro-o-anisidine	99-59-2	Pigment red
4-Nitroaniline	100-01-6	Acid Black 1, 210, acid Brown 75, 123, 106, 348, Disperse Orange 1, 3, 25, 29, Disperse red
2-Amino-5-nitrothiazol	121-66-4	Disperse Blue 102, 106
2-Amino-5-nitrophenol	121-88-0	Disperse Red 16
4-Aminophenol	123-30-8	Acid Orange 33, Disperse Orange29
2-Amino-6- methoxybenzothiazol	1747-60-0	Disperse red 379
4-Nitro-1,3-phenylenediamine	5131-58-8	Acid Brown 83
2-Amino-6-nitrobenzothiazol	6285-57-0	Disperse red 177, 179
3-Amino-5-nitro-2,1-benzisothiazol	14346-19-1	Disperse Blue 148

Tekstil endüstrisinde kullanılan boyarmaddeden kaynaklanan renkli atıksular tanımlanmış ilk kirleticidir. Alıcı ortama deşarj edilmeden önce atıksudan uzaklaştırılmalıdır. Boyarmadde içeren atıksular, doğal bir sucul ortamına karıştıkları zaman ışığın geçirgenliğine engel oldukları için sudaki doğal ekolojik ve fotosentez solunum dengesini bozmaktadırlar (Banat vd., 1996).

Endüstride kullanılan süreçlerin çeşitliliği, atıksuyun hem kirletici bileşenlerinin hem de debisinin değişken olmasına sebep olmaktadır. Bu atıksularda, kimyasal işlemlerden kaynaklanan toksik bileşikler de bulunabilmektedir. Boyama ve yıkama işlemlerinden sonra oluşan atıksu, yüksek derişimde çözünmemiş katı maddeler (organik ve inorganik) içerir ve kompleks, polar yapıdaki reaktif boyalardan dolayı yoğun renge sahiptir (Tang ve Chen 2002, Sevimli 2000). Organik maddelerden biri olan boyalar, kimyasal ve biyolojik değişimler sırasında bulunduğu suyun oksijenini

azaltırlar. Ortofosfatların doğal ortama karışması ötrofikasyonu hızlandırır. Alglerin aşırı büyümesi, su yüzeyini tamamen kaplayarak ışık-fotosentez olayının gerçekleşmesini engeller. Atıksularının yüksek konsantrasyonlarda alkali oluşu nedeniyle, bu suların atıldığı ortamlardaki çözünmüş oksijen çok çabuk kullanılır, bu ortamların fiziksel özellikleri, renk ve kokusu değişir (Büyükdere, 2008).

Tekstil endüstrileri; boyama, bitirme, apreleme proseslerini ve birden fazla yıkama ve durulama döngüsünü içerdiklerinden; yüksek su ve kimyasal tüketimine ve yüksek KOİ içeren, renkli atıksulara sahiplerdir (Zylla vd., 2006).

2.7 Boyarmadde İçeren Tekstil Atıksularının Arıtımında Kullanılan Bazı Yöntemler

Boyarmadde içeren atıksulardan renk giderimi için kullanılan kesin bir metot bulunmamaktadır. Atıksuyun özelliğine göre kullanılacak yöntemler değişmektedir (Robinson vd., 2001). Atıksu arıtımı, çeşitli kullanımlar sonucu oluşan atık suların deşarj edildikleri alıcı ortamın fiziksel, kimyasal, bakteriyolojik ve ekolojik özelliklerini değiştirmeyecek hale getirmek için uygulanan fiziksel, kimyasal ve biyolojik proseslerin birini ya da bir kaçını kapsamaktadır. Atık su içindeki kirleticilerin uzaklaştırılması amacı ile atık su karakterine göre çeşitli arıtma yöntemleri kullanılır (URL-11).

Çizelge 2.10: Atık sularda boya ingirgeme ve renk giderim yöntemleri (Pavko, 2011)

Fiziksel	Kimyasal	Elektrokimyasal	Biyolojik
Adsorbsiyon	H_2O_2 oksidasyonu	Elektrokoaülasyon	Aerobik Bakteri
Sedimentasyon	Fenton Oksidasyonu	Elektroflotasyon	Anaerobik Bakteri
Flotasyon	Ozonlama	Elektrooksidasyon	Alg
Koagülasyon	Klorlama	Elektroindirgeme	Mantar
Membran Filtrasyon	Fotokimyasal Oksidasyon		Yosun
Radyasyon	Islak Hava Oksidasyonu		
	İndirgeme		

2.7.1 Fiziksel arıtım

2.7.1.1 Adsorbsiyon

Adsorbsiyon renk giderimi açısından oldukça etkili bir metottur. Aktif karbon en yaygın kullanılan adsorban olmakla birlikte, aktif kömür, silikajel, boksit, odun, selüloz türevleri, zeolit, bentonit ve odun külü gibi kolay elde edilen ve ucuz olan adsorban maddeler de renk giderimi için uygun malzemelerdir. Ancak ilk yatırım maliyeti yüksek olan adsorbsiyon prosesinde, adsorbanın periyodik olarak yenilenmesi gerekmektedir. Bu da prosesin işletme maliyetinin yükselmesine sebep olmaktadır. Renk gideriminde doğal kil, mısır koçanı ve pirinç kabuğu gibi maddeler de kullanılabilir. Bu maddeler rejenerasyon gerektirmeyecek kadar ucuzdur (Gönder, 2004).

Proseste düşük maliyetli adsorbanların seçimi önemlidir. Kitin gibi amino nitrojen içeren adsorbanların asit boyalar üzerinde adsorpsiyon kapasitesi daha yüksektir. Ancak adsorpsiyonda ilk yatırım maliyetinin yüksek olması ve adsorbanın periyodik olarak yenilenmesi gerekliliği işletim maliyetini arttırmaktadır (Cırık, 2010).

Adsorpsiyon, su ve atıksu arıtımında fizikokimyasal metotlar arasında en etkin metotlardan biri olarak düşünülmektedir. Adsorpsiyon ile renk giderim prosesi adsorpsiyon ve iyon değişimi mekanizmalarının bir sonucu olarak gerçekleşmekte olup, boya/adsorban etkileşimi, adsorban yüzey alanı, partikül büyüklüğü, sıcaklık, pH ve temas süresi gibi birçok parametreden etkilenmektedir (Anjaneyulu vd., 2005).

2.7.1.2 Membran filtrasyon

Membranlar, seçici bir şekilde ayırmanın ve taşınımın gerçekleştirildiği engeller olarak tanımlanabilir. Ayırma işlemi membranın hem kimyasal, hem de fiziksel doğasıyla belirlenmekte ve basınç farkı, derişim (kimyasal potansiyel) farkı, elektriksel potansiyel farkı ve sıcaklık farkının biri veya kombinasyonlarıyla oluşturulan itici kuvvetle gerçekleşmektedir. Ayırma işlemini gözenekli membranlar boyut, şekil ve yük ayırımına göre, gözeneksiz membranlar ise sorpsiyon ve difüzyon modeline göre kontrol ederler. Membran performansı seçicilik ve akı parametreleriyle belirlenir (Singh, 1998; Salt vd. 2006). Membran prosesleri destilasyon gibi geleneksel ayırma prosesleriyle yarışabilen veya onlarla birlikte hibrid olarak kullanılabilen, genellikle düşük enerji gerektiren ayırma prosesleridir.

Membran kullanımının genel olarak saflaştırma, derişiklendirme ve fraksiyonlara ayırma gibi 3 farklı amacı vardır ve sanayinin birçok kolunda genişleyen bir kullanım alanına sahiptir. Bir membran ayırma sistemi girdi akımını permeat ve retentat olarak adlandırılan iki akıma ayırır. Permeat yarı geçirgen membrandan geçen akışkan kısımdır. Retentat akımı ise membrandan geçemeyen kısmı oluşturur. Kullanılan membranın kalınlığı mikron seviyesinden birkaç milimetreye kadar değişebilir (Cardew vd. 1998, El-Halwagi 2006, Salt vd. 2006).

Membran kullanılarak uygulanan ayırma teknikleri; mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, ters ozmoz ve elektrodializ olarak 4'e ayrılmaktadır (Gökkuş, 2006).

Membran filtrasyonun arıtmadan çıkan suyun yeniden kullanımı ve bazı boyarmaddelerin geri kazanımı gibi avantajları vardır. Ancak membran sistemi kullanıldığında ortaya membranlarda yoğunlaşan maddenin uzaklaştırılması problemi ortaya çıkmaktadır. Bundan dolayı renk gideriminde tek başına kullanılamamaktadır (Cing, 2001).

2.7.1.3 İyon değişimi

Boya içeren atıksuların arıtılmasında iyon değıştiricilerin kullanılması henüz yeterince yaygın değildir. Adsorpsiyon ile iyon değışimi arasındaki temel fark sudur; adsorpsiyonun tersine iyon değışimi stokiyometrik bir işlemdir. İyon değışimi metodu, kullanılmış boya çözeltisinin suda çözünmeyen organik solvent ve amin ile asidik pH' larda muamele edilmesidir. Atık su ile ekstraksiyon maddelerinin muamelesi sonucu faz ayrımı gerçekleşmektedir. Atık sudaki su fazı renksiz hale gelirken, boyar maddeler üstteki organik fazda tutunmaktadır. En büyük dezavantaj ise kuskusuz yöntemin maliyetidir. Organik çözücüler oldukça pahalıdır. Ayrıca iyon değışimi metodu dispers boyalar için pek etkili değildir. Renk gideriminin gerçekleşmesi için iki ön koşulun sağlanması gerekmektedir. Bunlar;

- Boyarmadde en azından bir tane sülfonik asit grubu içermeli.
- Çözelti asidik hale getirilmeli (Robinson vd. 2001, Akkaya 2005, Dimile 2005).

2.7.1.4 Radyasyon

Radyasyonla etkili bir şekilde organik maddelerin giderilebilmesi için uygun miktarda çözünmüş oksijen gereklidir. İşlem esnasında çözünmüş oksijen hızla tüketilir ve ortama yeniden oksijen sağlanması gereklidir. Bazı boyar maddelerin ve

fenolik bileşiklerin oksitlenebilmesini sağlayan bu yöntem yalnızca laboratuvar ölçeğinde etkili olabilmektedir (Hosono vd., 1993).

2.7.2 Kimyasal arıtım

Kimyasal arıtım atık sudaki bileşiklerin kimyasal yapısını değiştirerek onları arıtmaya yarar. Bu yöntemde mekanik arıtmada çöktürülmesi ve giderilmesi mümkün olmayan maddelerin çeşitli kimyasal maddelerle çökmeleri sağlanır. Kimyasal çöktürme, klorlama, adsorpsiyon ve ozonlama başlıca kullanılan kimyasal yöntemlerdir. Organik kirleticilerin atık sulardan uzaklaştırılması için sayılan bu çeşitli geleneksel fiziksel ve/veya kimyasal yöntemler, hem maliyet açısından pahalı hem de yetersiz kalmaktadır (Schwartz 1967, Shelton vd., 1996).

2.7.2.1 Oksidasyon

Kimyasal yöntemler içinde uygulamasının basit olması nedeniyle en yaygın olarak kullanılan renk giderim yöntemidir. Kimyasal oksidasyon sonucu boya molekülündeki aromatik halka kırılarak atıksudaki boyarmadde giderilir (Robinson, vd., 2001).

H₂O₂ -Fe(II) tuzları (Fenton ayıracı)

Fe⁺² ve hidrojen peroksit (H₂O₂) arasındaki zincirleme reaksiyonlar sonucu hidroksil radikallerinin meydana gelmesi olayına fenton prosesi denir. Fenton ayıracı biyolojik arıtmaya dirençli veya canlıya zararlı olan atık suların arıtımında kullanılmaktadır (Skolar vd., 1997). Bu işlemde atık suda bulunan, suda çözünebilir veya çözünemeyen boyar maddeleri birbirine bağlar ve çökmesine neden olur (Skolar vd., 1999). Bu yöntemin temel dezavantajlarından birisi, sistemde oluşan çamurdur. Konsantre kimyasal ve boyar madde içeren bu çamurun gideriminde de yeni işlemler gerekmektedir. Bunun yanında sistemin performansı flok oluşumuna ve çökelebilen kalitesine bağlıdır. Asit, direkt, vat, mordan ve reaktif boyar madde içeren atık sulara uygulandıklarında boyar maddeler çökelebilmektedir, ancak oluşan floklar zayıftır ve iyi bir çökme sağlanamamaktadır (Raghavacharya vd., 1997). Fe(II)/H₂O₂ uygulamasında U.V. kullanıldığında boyar madde giderim verimi artmaktadır (Balcioglu vd., 2001). Proses flokleşme işlemini de içerdiği için atıksudaki

kirleticiler çamura transfer olurlar ve çamur problemi ortaya çıkar (Robinson vd., 2001).

Ozon

Renk, koku, tat ve organik madde giderimine yönelik olarak kullanılan güçlü bir oksidanttır. Kararlı bir yapısı yoktur. Birkaç dakika içerisinde bozunmaktadır. Sudaki çözünürlüğü azdır. Havanın veya saf oksijenin yüksek voltajdan geçirilmesi ile elde edilir ve bu yönüyle pahalıdır (Kurt, 2007).

Ozon tekstil atık sularının arıtılmasında kullanılan kimyasal oksidasyon yöntemlerinden biridir. Ozonlama ile suda çözünmeyen dispers boyalar dışındaki bütün boyaların rengi giderilebilir. Fakat ham tekstil atık suyunda ozonlama yeterince verimli olmadığından dolayı son uygulama olarak veya en azından kimyasal koagülasyonu takiben kullanımı daha verimli olur. Ozonlama sonucunda kimyasal oksijen ihtiyacı (KOI) çok azalır ve BOI artar. Diğer bir problem ise boyar maddeleri ozon tarafından parçalama ürünlerinin özellikle omurgasız sucul canlılar üzerinde olumsuz etkilerinin olduğu yöndedir. Pek çok boyar madde kükürt klorür ve klor içeriğinden dolayı parçalanma ürünleri bazen oldukça toksik olabilmektedir (Robinson vd., 2001).

Fotokimyasal yöntem

Bu yöntem boya moleküllerini, hidrojen peroksit varlığında UV radyasyonu ile CO₂ ve H₂O'a dönüştürür. Parçalanma yüksek konsantrasyonlardaki hidroksil radikallerinin oluşmasıyla meydana gelmektedir. Yani, UV ısıgı hidrojen peroksiti aktive ederek iki hidroksil radikale parçalanmasını sağlamaktadır. Böylece organik maddenin fotokimyasal oksidasyonu gerçekleşmektedir (Kocaer ve Alkan, 2002).

Sodyum hipoklorit (NaOCl)

Güçlü bir oksidasyon ajanı olan hidrojen peroksit tekstil boyahanelerinde ağartma amacı ile sık sık kullanılır. Boyahanelerde halihazırda olduğu için de kolayca bulunabilecek bir maddedir (Anis vd., 1998).

Hidrojen peroksitle renk giderimi üzerine yapılan çalışmalar sonucunda azo ve antrakınon boyarmaddelerinin bulunduğu atık suların katalist kullanılmadığı ve sadece peroksit kullanıldığı durumlarda renk giderimine karşı dayanıklı olduğu görülmüştür. Bir azo direkt ya da antrakınon asit boyarmaddesiyle birlikte bakır ftalosiyanın bulunması halinde renk giderme prosesi etkin bir şekilde katalize edilmektedir (Anis vd., 1998).

Ara ürünlere dönüşen bazı bileşiklerin hipokloritle klorlu organik bileşikler meydana getirmesi mümkündür. Klorlu organik bileşikler çok zor ayrışan kanserojen bileşiklerdir (Dimile, 2005).

Renkli atıksuların kimyasal oksidasyonu klorlu bileşiklerle de mümkündür. Bu metotta, Cl^+ boya molekülünün amino grubuna etki eder ve azo bağının kırılmasını sağlar. Klor konsantrasyonundaki artışla birlikte renk giderimi de artar. Sodyum hipoklorit ile renk giderimi asit ve direkt boyalar için tatmin edici sonuçlar vermektedir. Reaktif boyaların arıtımı için ise daha uzun zamana ihtiyaç vardır. Metal kompleks boya çözeltileri arıtmadan sonra kısmen renkli kalırken, dispers boya çözeltilerinde NaOCl ile renk giderimi gerçekleşmez (Slokar ve Marechal, 1998).

Elektrokimyasal yöntem

Bu yöntem 1990'ların ortalarında geliştirilen yeni bir yöntemdir. Asidik boyaların gideriminde kullanılan bu yöntem alüminyum ya da demir bileşiklerin oluşturmada bir demir ya da alüminyum elektrot kullanılmasını temeline dayanmaktadır. Bu oluşan floklar kendiliğinden çökebileceği gibi ortama inorganik maddelerin eklenmesiyle elde edilen çökeltiden daha iyi bir çökeltme verimi sağlanabilir (Cing, 2001).

Bu teknoloji renk, KOI, toplam organik karbon, askıdaki katı ve ağır metallerin tekstil atık sularından uzaklaştırılmasında kullanılmakla birlikte elektrokimyasal arıtım sürecinde oluşan kloroorganik bileşiklerinin miktarının çok yüksek olması gibi dezavantajları tespit edilmiştir (Naumczyk vd., 1996).

2.7.2.2 Kimyasal flokleştirme ve çöktürme yöntemi

Koagülasyon ve flokülasyon; flok oluşturan kimyasal bir reaktifi, çökelemeyen katılarla birleştirmek ve yavaş çökelen askıda katıları hızlı çöktürmek için su ve atık suya bu kimyasal reaktifin ilavesini içeren bir süreçtir. Kolloidal süspansiyon içindeki yüklü partiküllerin zıt yüklü iyonlarla karşılıklı çarpışması ile nötralize edilip bir araya toplanarak çökelmeleri sağlanır. Sularda katı maddeler; çözünmüş halde bulunan maddeler (çapları $0,001 \mu m$ 'den küçük), kolloidal maddeler (çapları $0,001 \mu m$ - $1 \mu m$ arasında) ve askıda katı maddeler (çapları $1 \mu m$ 'den büyük) olarak bulunurlar (Şanlı, 2006).

En çok kullanılan kimyasallar $Al_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$, $FeSO_4$, Mg ve kireç sayılabilir (Kocaer ve Alkan, 2002). Ancak son zamanlarda boyar maddelerin yapılarında

meydana gelen değişimler boyar maddelerin bu kimyasallarla arıtılmasını güçleştirmektedir. Katyonik boyalar kimyasal yapılarından dolayı son derece zayıf veya hiç koagüle olamamaktadır. Asit, direkt ve reaktif boyalar ise koagüle olmakla birlikte oluşan flokların kalitesi çok zayıf olup ortama flokülant ilavesi bile çökeltme verimini pek arttıramamaktadır. Dispers boyalarda ise koagülasyon ve flokülasyon yöntemleriyle tam bir renk giderimi sağlanamaktadır (Robinson vd., 2001).

2.7.2.3 Cucurbituril ile arıtım

Cucurbituril glikoluril ve formaldehitten oluşan bir polimerdir. Şeklinin, Cucurbitaceae bitki sınıfının bir üyesi olan balkabağına benzemesinden dolayı bu şekilde isimlendirilmiştir. İsimdeki uril, bu bileşiğin üre monomerini de içerdiğini ifade etmektedir. Yapılan çalışmalar bileşiğin çeşitli tipteki tekstil boyaları için oldukça iyi bir sorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu göstermiştir. Cucurbiturilin aromatik bileşiklerle kompleks oluşturduğu bilinmektedir ve reaktif boyaların adsorbsiyonu için bu mekanizmanın geçerli olabileceği düşünülmektedir. Diğer bir yaklaşım ise giderim mekanizmasının hidrofobik etkileşimlere veya çözünemez cucurbituril-boya-kasyon agregatlarının oluşumuna dayandığı doğrultusundadır (Robinson vd., 2001). Endüstriyel açıdan uygulanabilir bir proses için sabit yataklı sorpsiyon filtrelerine ihtiyaç vardır. Böylece adsorbanın fiziksel kuvvetlerle yıkanması ve cucurbiturilin kasyonların varlığıyla bozunması engellenebilir. Son yıllarda yapılan çalışmalar kimyasal mekanizmaların anlaşılması üzerinde yoğunlaşmakta ve proses üzerine pH' ın, sıcaklığın ve hidrolizin etkileri araştırılmaktadır (Karcher vd., 1999).

2.7.3 Biyolojik arıtım

Günümüzde biyoteknoloji alanında özellikle atık suların arıtılması konusunda pek çok çalışmalar yapılmaktadır. Atık ve çevre biyoteknolojisinin en önemli amaçlarından birisi atıkların içeriğini doğanın özümleyeceği düzeye indirmektedir. Normalde kullanılan arıtım sistemleri doğadakilerin modifiye şeklidir. Biyolojik olarak arıtım da bunu hedeflemektedir. Çünkü doğada mikroorganizmalar belirli bir hızda organik molekülleri yıkar. Biyoteknoloji bu modelleri erlenlere, havuzlara, fermentörlere uygular. Yürütülen çalışmalar arasında tekstil boya fabrikası atıklarının arıtılması ve renginin giderilmesi sayılabilir (Yesilada, 1995)

Atıksuda gelişen ve arıtımda önemli olan başlıca organizmalar; bakteriler, mantarlar, algler, protozoalar, rotiferler, kabuklular ve virüslerdir. Atıksudaki organik maddeler biyolojik arıtımda, organizmalar tarafından besin ve enerji kaynağı olarak kullanılır. Organizmalar oksijen kullanımına göre, buna bağlı olarak arıtma ikiye ayrılır. İlki moleküler oksijen kullanan ve oksijenli ortamda yaşayabilen organizmalar, diğeri ise oksijenin bulunmadığı yerlerde yaşayabilen organizmalardır. Mikroorganizmaların gelişmesi bulundukları çevreye bağlı olup, yaşamalarına etki eden başlıca faktörler; pH, sıcaklık, gerekli besi maddelerinin, eser elementlerin, yeterli oksijenin bulunması ve uygun karıştırma (Gürel, 2006).

Klasik aktif çamur sistemleri tekstil endüstrisi atıksularının arıtılmasında yaygın olarak kullanılmakta ve yüksek organik madde giderimi sağlamaktadır. Ancak evsel ve endüstriyel atıksuların arıtılmasında çok yaygın olarak kullanılan klasik aktif çamur sistemleri için tekstil endüstrisinde kullanılan birçok boya bileşikler ya biyolojik olarak çok zor indirgenebilmekte ya da hiç bozunmamaktadırlar. Atıksuda, bazik, direk ve azo boya atıkları varsa, mikroorganizmalar bunları biyolojik olarak indirgeyememekte, ancak bir kısmını adsorbe ederek ortamdan uzaklaştırmaktadırlar (Sevimli, 2000).

Biyolojik yöntemler hem maliyet hem de çevre açısından daha uygun arıtma teknikleri olarak karşımıza çıkmakta ancak boyaların kolay parçalanabilir olmamalarından dolayı arıtımdaki etkinlikleri düşük olmaktadır. Bu sebeple biyolojik arıtma uygun mikroorganizma türlerinin bulunması ve bunları kullanan yeni arıtım süreçlerinin araştırılması son yıllarda büyük önem kazanmıştır (Acuner, 2001).

2.7.3.1 Aerobik arıtım

Aerobik sistemlerde renk giderimi boyarmaddenin bakteri üzerine adsorpsiyonuna dayandığından dolayı etkili bir yöntem değildir. Suda iyi çözünen bazik, direkt ve bazı azo boyarmadde atıklarının olması durumunda mikroorganizmalar bu tür bileşikler biyolojik olarak indirgeyememekte ve boyanın bir kısmını adsorbe ederek atıksuyun rengini almakta ve renk giderimi sağlanabilmektedir. Azo, diazo ve reaktif boyarmadde içeren bir tekstil atık suyu renginin aerobik yöntemle renk giderimi gerçekleşmemektedir. Reaktif boyarmaddelerin ortalama %10'unun aerobik biokütleye transfer olup, geri kalanının ise aktif çamur tesisinden herhangi bir değişime uğramamaktadır (URL-2).

2.7.3.2 Anaerobik arıtım

Anaerobik arıtmada ilk aşama, katı organik maddelerin, sistemdeki bakterilerin hücre dışı enzim salgılarıyla, hidrolize edilerek basit, çözünebilir organik maddeler haline getirilmeleridir. Bu fermentasyon ürünleri daha sonra asidojenik bakteriler tarafından kullanılır ve asetik asit, karbon dioksit ve moleküler hidrojen açığa çıkar. Son olarak metanojenik bakteriler tarafından asetik asit ve karbondioksit metana dönüştürülerek gaz olarak ortamdan uzaklaştırılır. Bu arıtma, genelde organik kirliliği yüksek olan atıksuların arıtılmasında kullanılmaktadır (Filibeli vd., 2000).

2.7.3.3 Biyosorpsiyon

Biyosorpsiyon işlemi; metabolizmadan bağımsız pasif birleşme (topaklaşma) proseslerinin ve fiziksel ve/veya kimyasal adsorpsiyon, iyon değişimi, koordinasyon, kompleksleştirme, şelat oluşumu ve mikroçökelme proseslerinin birleştirilmiş bir yöntemi olarak düşünülebilir (Göksungur vd. 2003, Breierova vd. 2002). Kimyasal maddelerin mikrobiyal kütle tarafından adsorpsiyonu veya kütlede birikimi biyosorpsiyon olarak adlandırılmaktadır. Ölü bakteriler, maya ve mantarlar boyar madde içeren atık suların renginin giderilmesinde kullanılabilmektedir. Tekstil boyalarının kimyası geniş bir yelpazede değişiklik gösterdiği için mikroorganizmalarla olan etkileşimler boyanın kimyasına ve mikrobiyal kütlenin spesifik kimyasına dayanmaktadır. Bu nedenle kullanılan mikroorganizmanın cinsine ve boyaya bağlı olarak farklı bağlanma hızları ve kapasiteleri söz konusudur. Boyar madde içeren atıksu çok toksik olduğunda biyosorpsiyon avantajlı olmaktadır (Robinson vd., 2001). Bazı boyar maddeler biyokütle tarafından %40-80 adsorblanmaktadır. Sülfonik asit gruplarının sayısına bağlı olarak çözünürlüğü yüksek olan asid boyaların adsorpsiyonu düşüktür. Reaktif boyalar da düşük adsorpsiyon göstermektedirler. Buna rağmen, reaktif boyaların adsorpsiyonu hidrolizin kolaylığına veya üzerindeki sülfon gruplarına bağlı değildir. Direkt ve bazik boyalar yüksek adsorpsiyon özelliğine sahiptir. Dispers boyalar ise yüksek ile orta arası adsorpsiyon özelliği gösterirler (Barclay vd., 2000).

2.7.3.4 Biyobirikim

Biyobirikim sadece canlı hücrelerle gerçekleşen adsorbsiyon işlemidir. Biyobirikimde metaller membran içinde veya dışında çökelme, kompleksleşme gibi bir takım yüzey reaksiyonları ile tutunurlar. Canlı hücrelerin kullanılması biyosorbsiyonda uygulanan bazı yöntemlerin kullanılmasını gerektirmez, dolayısıyla daha pratik bir yöntemdir. Ancak hücrelerin devamlı gelişmesi sağlanmalıdır (Preetha ve Viruthagari, 2006). Atıksularda yer alan ve klasik yöntemlerle arıtilamayan maddelere karşı direnci fazla olan mikroorganizmaların bu kirleticileri hücre yapısına alarak biriktirme yeteneğinden yararlanması temeline dayanan bir yöntemdir. Genellikle arıtım yapay besin ortamlarında gerçekleşir. Böylelikle bu tür atıksularda gelişip üreyebilen mikroorganizmaların üreme verimi artırılır, dolayısıyla bünyelerinde biriktirdikleri kirletici derişimi artar (Aksu, 2003).

2.8 Atıksu Arıtımında Fungusların Kullanımı

Bugüne kadar boyarmaddelerinin biyolojik ayrışması ile ilgili yapılan bilimsel araştırmalarda, en yaygın olarak kullanılan saf mikroorganizma kültürleri beyaz çürükçül mantarlardır. Beyaz çürükçül mantarlar, ligninin yanı sıra, zor biyolojik ayrışmaya uğrayan geniş bir spektruma sahip organik kirleticilerin biyolojik ayrışmasında da rol oynarlar. Bu mikroorganizmalar, spesifik olmayan lignin peroksidaz (LiP), mangan peroksidaz (MnP) ve lakkaz enzimleri yardımıyla bu geniş spektruma sahip organik kirleticileri biyolojik olarak ayrıştırırlar. LiP aromatik olmayan bileşikleri katalize etmesine rağmen MnP ve bakır içeren lakkaz (benzendiol:oksijen oksidoredüktaz) birçok aromatik bileşikleri katalize eder (Glenn ve Gold 1983, Edens vd., 1999). Beyaz çürükçül mantarlar tarafından boyar madde içeren atıksularda gerçekleştirilen renk giderimi, ilk olarak *Phanerochaete chrysosporium* türünde, ligninolitik aktiviteyi ölçen metodu geliştiren Glenn ve Gold (1983) tarafından rapor edilmiştir. *Phanerochaete chrysosporium* üzerinde en çok çalışılan mantar türü olmasına rağmen, *Trametes (Coriolus) versicolor*, *Bjerkandera adusta*, *Pleurotus* ve *Phlebia* türleri üzerinde de çalışılmıştır (Heinfling vd. 1998, Conneely vd. 1999, Swamy ve Ramsay 1999, Kirby vd. 2000, Pointing vd. 2000). Boyar maddelerin ve bunların biyolojik ayrışmalarında kullanılan enzimlerin kompleks yapısı nedeniyle, *Phanerochaete chrysosporium* dışındaki beyaz çürükçül mantarların hangi biyolojik ayrışma yollarını kullandığı tam kesinlik kazanmamıştır

(Smyth vd., 1999). Ayrıca, beyaz çürükçül mantarların, ligninolitik enzimlerin düşük pH değerlerinde (pH = 4,5-5) aktif olması ve atıksularda bulunma ihtimali düşük olan tiamin ile veratril alkol maddelerine ihtiyaç duyması gibi dezavantajları bulunmaktadır (Kapdan ve Kargı, 2000).

2.8.1 Funguslar

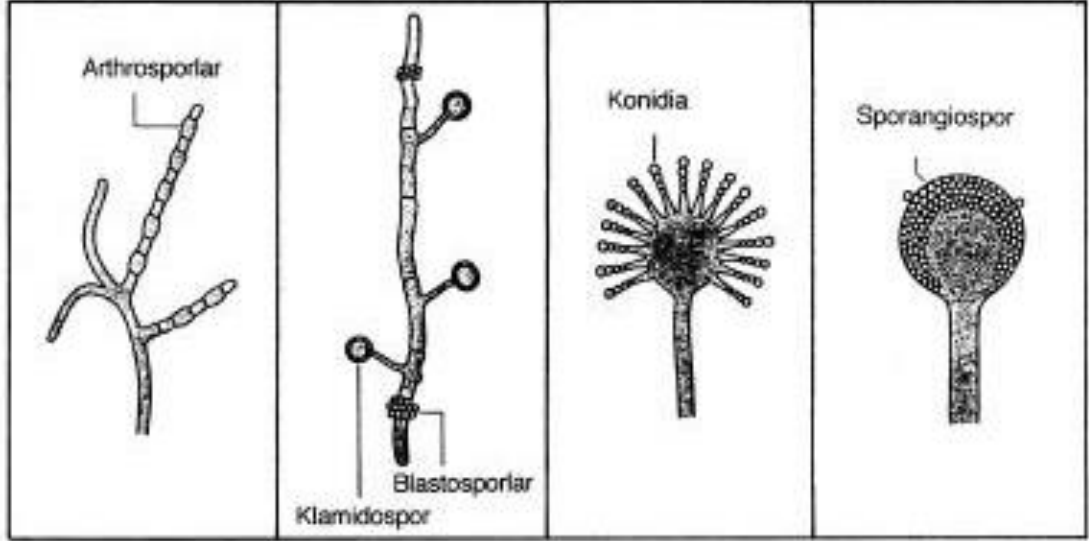
Funguslar; ökaryotik, tipik olarak filamentli (ipliksi) yapıda olan canlılardır. Bitkiler gibi hücre duvarına sahiptirler ve hemen hemen tümü hareketsizdir. Fotosentetik pigment içermezler, bu nedenle besinlerini diğer canlıların hazırladığı organik maddelerden genellikle absorpsiyonla alırlar. Aerobik olarak gelişirler ve enerjiyi organik maddelerin oksidasyonundan temin ederler (URL-12).

Tüm mantarlar heterotrof organizmalardır. Ölü organizmaları ve canlı atıklarını inorganik maddelere parçalayarak beslenir. Bu şekilde madde döngülerinde önemli rol oynarlar. Mantarların bir kısmı ise bitkiler ve algler'le karşılıklı faydalanma esasına dayanan simbiyotik ilişki içindedir (URL-13).

Günümüze kadar seksen bin fungus türü tanımlanmıştır. Fungusların habitatları oldukça büyük farklılıklar gösterir. Bir kısmı suculdur, özellikle tatlı sularda yaşar. Denizlerde yaşayan birkaç fungus türü de vardır. Ancak büyük bir çoğunluğu toprakta ve ölü bitkisel atıklarda yaşar. Bunun yanında insan, hayvan ve bitkilerde parazit olanları da mevcuttur (URL-12).

2.8.2 Funguslarda üreme

Mantarların çoğunda hem eşeyli hemde eşeysiz üreme görülür. Hem eşeyli hem de eşeysiz üremelerinde farklı yollarla sporlar oluşturulup serbest bırakılır. Sporlar su, rüzgar gibi etkenlerle taşınır. Besinin ve uygun koşulların bulunduğu ortama ulaşan sporlar gelişerek mantarı oluşturur. Mantarların çoğu *hif* adı verilen ince ipliksi yapılardan oluşur. Hifler üzerinde yaşadığı organik maddenin içine doğru gelişirken dallanıp birleşerek *misel* adı verilen yapıları oluşturur. Mantarlar miselleri aracılığıyla bulunduğu ortama tutunur. Buraya salgıladığı enzimler ile büyük organik molekülleri sindirir. Sindirilmiş besinleri emerek beslenir. Bilim insanları mantarları üreme şekillerine ve yapılarına göre sınıflandırır (URL-13).



Şekil 2.3 : Funguslarda Eşeysiz Üreme Sporları

2.8.3 Fungusların sınıflandırılması

Funguslar çok çeşitlidir. Yaklaşık 100.000 tür mantar tanımlanmıştır. Fakat her sene yeni mantar türleri keşfedilip tanımlanmaktadır ve mikolojistler tanımlanamayan mantar türlerinin 1 milyonun üzerinde olduğunu söylemektedirler. Mantar türleri dört ana dala ayrılır; *Chytridiomycota*, *Zygomycota*, *Ascomycota*, *Basidiomycota* (Audesirk vd., 2008).

2.8.4 Fungusların boya gideriminde kullanımı

Bazı anaerobik mikroorganizmaların boyarmaddeleri azot bağlarını indirgeyerek parçaladığı ancak biyolojik parçalanma sonunda son ürünler olarak toksik ve kanserojen bileşiklerin oluşabileceği literatürde yer almıştır (Demir vd., 2006). Bununla beraber, anaerobik parçalanma ürünlerinin oksijenle teması ile renk geri dönebilir (Demir vd., 2006). Bu problemler bakterilerle renk gideriminin büyük boyutlarda uygulanmasını sınırlamaktadır. Beyaz çürükçül mantarların, lignin, klorlu aromatik ve alifatik hidrokarbonlar, boyarmaddeler gibi parçalanması güç olan birçok maddeyi hücre dışı enzim sistemi ile parçalayabilme yeteneğine sahip oldukları bilinmektedir (Demir vd., 2006). En yaygın kullanılan beyaz çürükçül mantar türleri, *Phanerochaete chrysosporium*'un yanında *Coriolus versicolor* ve *Trametes versicolor*' dır. Mantarlar fotosentetik olmayan bitkiler olarak tanımlanır.

Fotosentetik pigmentlerinin olmayışı, mantarları karbon ve enerji kaynağı olarak organik maddeyi kullanmaya zorunlu kılmıştır (Demir vd., 2006). Organik maddeyi metabolize etme özelliği, çevre mühendisliği açısından mantarları, bakteriler kadar önemli kılar (Demir vd., 2006). Mantarların bakterilere göre iki temel farklılığı, çok daha az rutubetli ortamlarda ve düşük pH değerlerinde gelişebilmeleridir. Bu nedenle mantarlar, çevre mühendisliği açısından kompostlaştırma tesislerinde ve bazı endüstriyel atıkların arıtımında çok önemli bir rol oynarlar. Bir beyaz çürükçül fungus olan “*Phanerochaete chrysosporium*” un toksik ve kanserojen bileşiklerin transformasyonunu katalizlediği, *Basidiomycete* gurubu olan bu mantarların odunsu bitkilerde bulunan yapısal polimer lignini yıkma yeteneğine sahip organizmalar oldukları ve bu tür kompleks organik bileşiklerin birçoğunu da, çoğunlukla yıkabildikleri kanıtlanmıştır (Demir vd., 2006).

Beyaz çürükçül fungusların kullanıldığı ve fungusların kontrollü büyütülmesiyle daha sonrasında inkübasyonun ilerleyen zamanlarında lignolitik enzimlerin yüksek seviyede üretilmesinin uygun olduğu bir biyoreaktörün yokluğu endüstriyel ölçekte arıtımı sürüncemede bırakmıştır. Laboratuvar ölçeğinde kurulan reaktörler genel olarak tam karışımli veya havalandırmalı, akışkan yataklı, sabit yataklı, döner disk biyoreaktör veya membran biyoreaktörlerdir. Bu reaktörlerle ilgili birçok çalışma bulunmaktadır (Yang vd., 1996). Sabit film biyoreaktörde disperse bir boyayı 10-20 günlük alıkonma süresince renk giderim incelenmiş ve rengin %80 oranında giderildiği rapor edilmiştir (Zhang vd., 1999). Sürekli dolgulu yatak biyoreaktörde bir azo boyanın %97 oranında giderildiği tespit edilmiştir. Burada yaşanan en büyük sıkıntı ki bu durum membran biyoreaktörler içinde geçerlidir, misel yapısının bozulması, kolon kirliliği, oluşan pıhtıların kısa süre sonrasında yüzeye çıkması ve kabuk oluşturmalarıdır. Bu yüzden oluşan fazla fungal biyokütle düzenli olarak ortamdan alınmalıdır. Mielgo vd., (2001) yaptıkları çalışmada tutuklanmış fungusların olduğu yukarı akışlı bir biyoreaktör kullanmışlardır ve yapılan çalışma sonucunda yüklenen boyanın %90 nın giderildiği ve yüksek verimlilikle çalıştığı bulunmuştur.

Boya gideriminde kullanılacak fungusların kullanılan boya ve ortama bağlı olarak renk gideriminde farklılık gösterebilir. Çünkü kullanılan boyanın yapısı ve fungusun kendine özgü enzim sistemleri farklılığın temel taşıdır.

Beyaz çürükçül funguslar ile renk giderim çalışmaları 1980’li yılların başlarında başlamıştır. Lignin içeren kağıt ve kağıt hamuru atık sularının renginin

Phanerochaete chrysosporium ve *Tinctoporia* sp. tarafından giderilebildiği rapor edilmiştir. Bu güne kadar *P. chrysosporium*'un kağıt fabrikaları ve çeşitli boyarmaddelerin rengini giderebildiği bildirilmiştir (Young vd., 1997). *P. chrysosporium*'a ek olarak *Trametes versicolor*, *Coriolus versicolor* ve *Funalia trogii* gibi diğer beyaz çürükçül fungusların boyarmaddelerin rengini giderebildikleri rapor edilmiştir (Wong vd. 1999, Young vd. 1997). Beyaz çürükçül funguslar dışında *Aspergillus niger*, *Rhizopus arrhizus*, *Rhizopus oryzae*, gibi diğer fungus türlerinin de renk giderimi ve biyosorbsiyon üzerine etkileri araştırılmıştır.

Fungal renk giderimi çalışmalarını fungusun yaşam durumuna göre iki gruba ayırabiliriz. Bunlardan birincisi biyolojik yıkımı ve biyosorbsiyonu gerçekleştiren canlı hücrelerle ve ikincisi adsorbsiyonda kullanılan ölü hücrelerle (fungal biyokütle) yapılan çalışmalardır. Bunun yanında funguslardan elde edilen enzimlerle de boyarmadde giderim çalışmaları yapılmaktadır (Fu vd., 2001).

2.9 Mikrobiyal İyileştirme ve Enkapsülasyon

Mikrobiyal enzimler toksik kimyasalların daha az zararlı formlara dönüştürülmesinde görev yapmaktadır. Pek çok çalışmada kompleks organik maddelerin oksijenaz Ren vd., (2006) lakkaz Hatvani ve Mecs, (2001) lignin peroksidaz Shanmugam vd., (1999) vb. enzimler ile indirgenmesi rapor edilmiştir. Bakteri, fungi, aktinomiset ve alglerin dahil olduğu farklı taksonomik gruplara ait mikroorganizmalar azo boyalarda renk giderimi sağladıkları rapor edilmiştir. Örneğin *Shewanella strain J18 143*, *Rhizopus arrhizus*, *Aspergillus niger*, *Aspergillus foetidus*, *Phlebia tremellosa*, *Trametes versicolor*, *Bjerkandera* sp. BOS55, *P. chrysosporium*, *Chlorella vulgaris*, *Candida tropicalis*, *Saccharomyces cerevisiae*, *Kluyveromyces marxianus* IMB3, *P. mirabilis*, *P. luteola*, *Pseudomonas* sp. ve *K. Rosea*, (Chang vd. 2001, Mohorčić vd. 2006, Wafaa vd. 2009).

Anaerobik şartlarda karışık bakteri kültürleri boyalardan renk giderimi en çok kullanılan uygulamalardan birisidir (Kapdan ve Oztekin 2003, Libra vd. 2004). Ancak bu yolla renk giderimi, toksik aromatik amin oluşmasına yol açtığı çalışmalar ile gösterilmiştir (Gottlieb vd. 2003, Kariminiaae vd. 2007). Bu nedenle daha ileri derece indirgenme sağlayan aerobik uygulamalar anaerobik uygulamaların yerine geçmiş veya en azından kombine sistemler geliştirilmiştir (O'Neill vd. 2000, Libra vd. 2004).

İmmobilize mikrobiyal hücrelerin çeşitli biyoteknolojik uygulamalarda kullanımı kesikli sistemlere göre pek çok avantaja sahip olduğu bulunmuştur (Cassidy vd. 1996, Qureshi vd. 2004). Bu avantajların bazıları üründen hücreleri kolay ayırma, yüksek hücre konsantrasyonundan dolayı yüksek verim, sert çevre şartlarına karşı hücrenin korunması, kolon sistemlere uygulanabilir olması, tekrar kullanımlarının mümkün olması ve hücre kaybının önlenmesi olarak verilmiştir (Tripathi vd., 2010). Mikro-enkapsülasyon ilaç, zirai, gıda ve tedavi gibi alanlarda uygulamalara sahiptir (Byrd vd. 2005, Rubilar vd. 2012). Mikrobiyal hücre immobilizasyonu için dayanıklı, doğru enkapsülasyon polimeri seçilmelidir. Hem sentetik hem de doğal polimerler mikrobiyal hücre enkapsülasyonunda kullanılmıştır (John vd., 2011). (Doğal polimerler işlem kolaylığı açısından tercih edilseler de, mekaniksel dayanıklılık ve kimyasal ajanlara karşı kararlılıklarından dolayı sentetik polimerler daha geniş alanlarda kullanılmaktadır (Rosevear, 1984).

2.9.1 Polymer/hücre enkapsülasyonu

Hidrojeller biyolojik materyallerin bioenkapsülasyonunda yüksek derecede biyoyumluluk gösterirler (Lee vd., 2001). Hidrojeller üç boyutlu polimerik bir ağ yapısına sahiptir. Polimerik yapıdaki hidrojellerde, suyun afinitesi -OH, -CONH₂, -SO₃H, gruplarından kaynaklanır ve buda yapıya polimer bileşimine göre daha sulu bir yapı kazandırır (Hoffman, 2002).

Hidrojellerin sınıflandırılması çeşitli kriterlere bağlıdır. Bunlar hazırlamada kullanılan materyaller, hazırlama yöntemi, net yükü ve mekanik yapısı olarak başlıklandırılabilir. Kullanılan materyallere göre doğal (agoroz, alginat, jelatin vb) veya sentetik (poli(etilen glikol) (PEG), poli(vinil alkol) (PVA), poli(laktik-ko-glicolik acid (PLGA) ve poli (hidroksletil metackrilat) (PHEMA)) polimerler bunlardan bazılarıdır (Peppas vd. 2000, Ahmed 2007). Çizelge 2.6' da mikroenkapsülasyon da kullanılan bazı polimerleri verilmiştir.

Çizelge 2.11: Genel olarak mikroenkapsülasyonunda kullanılan polimerler (Rathore vd., 2013)

Polimer	Kaynak	Kaynaklar
Agar	Kırmızı alg	Olguin (2012)
K-Carrageenan	Kırmızı alg	Olguín (2012)
Nişasta	Patates, bugday,	Mortazavian vd (2007)
Kitosan	Kabuklular	Chávarri 2010
Aljinat	Kahverengi alg	Olguin vd 2012
jelatin	Collegen	da Silva and pinto 2012
Xanthan gum	Xanthomonas campestris	Muthukumarasamy vd (2006)
Milk proteins (ör, kasein, whey protein)	Süt	De Castro Cislighi (2012)
Poliakrilamid	Akrilamide alt birimleri	Calvet vd 2004
Polivinil alkol (PVA)	Vinil alkol alt birimleri	Gao vd (2004)

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Fungus Üretimi ve Kültür Koşulları

Bir fungus olan *Aspergillus Niger* Süleyman Demirel Üniversiteden temin edilmiştir. *Aspergillus Niger* haploid ipliksi mantarlar ve biyoloji alanında çok önemli bir mikroorganizmadır. Hücre dışı enzimler, sitrik asit üretiminin yanı sıra *Aspergillus Niger* atık yönetimi ve Biyotransformasyon için kullanılmaktadır.

Aspergillus Niger daha önce yapılan bir çalışmada direct violet boyasının gideriminde çalışılmış ve %90 üzerinde bu boyanın neden olduğu renk giderimi sağlanmıştır (Wafaa vd., 2009). *Aspergillus Niger* üretimde PDA kullanılarak üretimleri yapılmış ve spor süspansiyonu hazırlanarak sıvı besiyerine ekim yapılarak üretimi yapılmıştır.

Spor süspansiyonunun hazırlanması: 100 mL %0,85'luk NaCl (Fizyolojik Tuz Solüsyonu) çözeltisi hazırlanıp ayrı steril edilmiştir. Spor süspansiyonunun mL'deki spor sayısını belirlemek için hazırlanan farklı seyreltmelerdeki spor süspansiyonlarında Thoma Lamı ile spor sayımı yapılmıştır.

Besi yeri bileşimi

Kimyasal madde miktarı	(gr/L)
KH ₂ PO ₄	0,5
MgSO ₄ .7H ₂ O	0,025
KCl	0,025
NaNO ₃	1,5
Maya özü	1,6
Sukroz	100

1 litre için 39 gr kullanılarak PDA hazırlanmıştır. Sıvı besi yeri, PDA ve izotonik solüsyon (%0,85 NaCl) otoklavda 121 °C de steril hale getirilmiştir. Petri kutularına dökülen PDA üzerine sürme yöntemiyle *Aspergillus Niger* ekimi yapıp ve inkübatörde 30 °C de 3 gün inkübe edilmiştir. Elde edilen sporlar steril ortamda izotonik solüsyon içine öze yardımıyla konulmuş ve izotonik solüsyon içine konulan sporların homojen olarak karışmasına dikkat edilmiştir. Otomatik pipetle yardımıyla alınan 1 ml. Solüsyon içindeki spor miktarı Thoma lamı kullanılarak sayılmıştır. Sayımlar her deneme için yapılmıştır. 300 ml'lik sıvı besi yerine 1 ml. izotonik solüsyon steril uçlu pipetle konularak 30 °C sabit sıcaklıkta sporlardan aktif kültürün oluşması beklenmiştir. 3. gün azo boyalarla renk giderimi çalışmaları yapılmıştır.

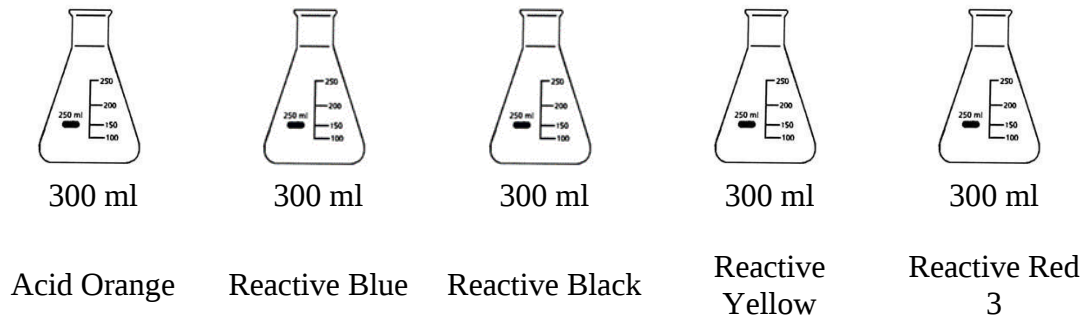
3.2 Kullanılan Boyalar

Çalışmamızda kullanılan boyalar Sigma-Aldrich temin edilmiştir. Bu boyalar, Reactive Black (306452- Sigma-Aldrich); Reactive Blue (244813- Sigma-Aldrich); Acid Orange (201812- Sigma-Aldrich); Reactive Yellow (S472301- Aldrich chem); Reactive Red (S477818- Aldrich chem)

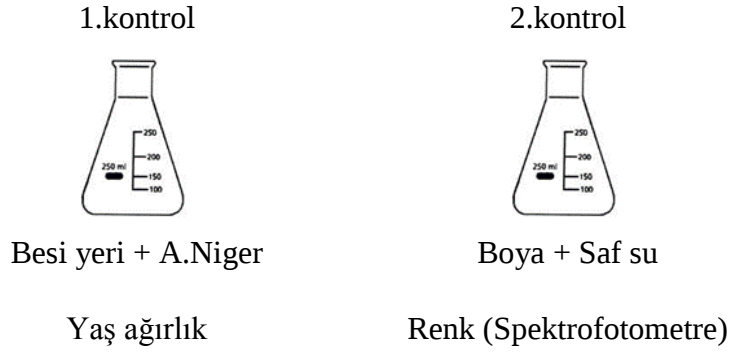
3.3 Renk Giderimi Deneylerinde Sukroz Konsantrasyonu Etkisi

Renk giderimi deneylerinde %0, %3, %5 ve %10 sukroz konsantrasyonlarında deneyler yapılmıştır.

Petri kutusundan 3-4 öze dolusu alınan *Aspergillus Niger* izotonik solüsyonda karıştırıldı. 300 ml.'lik sıvı besi yerine 1 ml.'lik izotonik solüsyon ilave edildi. 2 gün inkübasyon sonrasında boya ilave edildi ve belli aralıklarla (30 dk. - 24 s. – 48 s. – 72 s. – 96 s. - 120. s. - 144.s. - 168. s. ve 192. saatlerinde) çözeltiden 5 ml. Numune alınıp santrifüj edildikten sonra spektrofotometrik okumalar yapılmıştır.



Şekil 3.1 : Boya Numune Miktarları



Şekil 3.2 : Kontrol Numuneleri

3.4 Boya Konsatrasyonu Denemeleri

Boya konsantrasyonu denemelerinde, 20 ppm, 50 ppm, 100 ppm ve 150 ppm konsantrasyonlarında boyalar test edilmiş ve denemelerde boya içermeyen kontroller grupları da test edilmiştir.



Şekil 3.3 : Boya İçermeyen Kontrol Numuneleri

3.5 Atıksu Kalite Değerlerinin Belirlenmesi

Tekstil atık suları, kumaş ve örme boyama yapan Karagözlüler Tekstil Sanayi ve Ticaret A.Ş. ve kot boyama yapan GAP Güneydoğu Tekstil işletmelerinden temin edilmiştir. Bu atık suların kalite parametreleri ASÜ Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümünde Çizelge 3.1' de parametreleri ve standart metotlar kullanılarak yapılmıştır.

Çizelge 3.1: Atık su kalite parametreleri

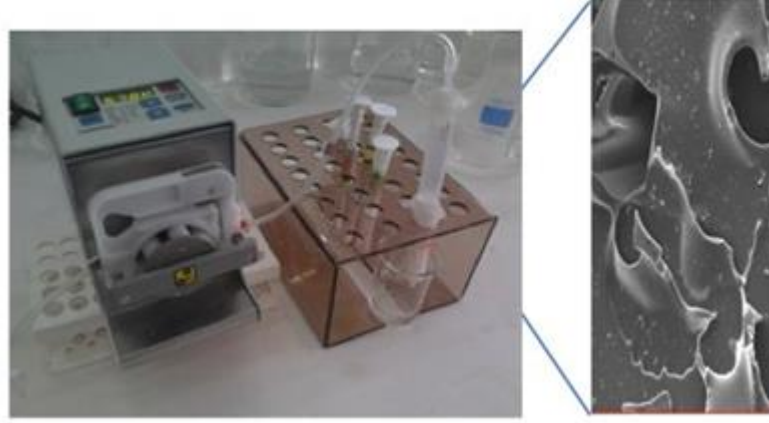
Parametre	Metod	Referans
Renk	Spektrofotometrik Metot	SM 2120 C
BOİ 5	5 günlük BOİ Test Metodu	SM 5210 B
KOİ	Kapalı Refluks, Titrimetrik Metot	SM 5220 C
Toplam Askıda Katı Madde	Gravimetrik Metot	SM 2540 D
Toplam Çözünmüş Madde	Gravimetrik Metot	SM 2540 C
Toplam Organik Karbon	Toplam Organik Karbon Tayini	EN 1484

3.6 Hücrenin İmmobilize Edilmesi: Hücre-Enkapsülasyon İşlemi

Hücrelerin enkapsülasyon işlemi öncesinde hücreler santrifüj veya filtre ile vakum altında ayrılıp renk giderimi için hücre canlılığı korunacak şekilde uygun çözücü ve pH'da çalışılacaktır.

Poli-akrilamid ve Bis-akrilamid polimerleri bir sonikatör yardımıyla suda çözüldükten ve uygun viskoz çözelti elde edildikten sonra, viskoz halde uygun kolona doldurularak kolon ön çalışmaları için hazırlanmıştır

Hücre enkapsülasyonu için laboratuvarlarımızda oluşturulan sistem Şekil 3.4' de verilmiştir.



Şekil 3.4: Hücre enkapsüle polimetrik yapılar

3.7 İmmobilize Hücre ile Renk Giderimi

Renk giderimi deneyleri Zimmermann vd. (1982), göre yapılacaktır. Boyalar için spektral tarama yapılarak maksimum absorbands değerleri belirlenecek. Renk giderimi spektrofotometrik olarak başlangıç ve son absorbands farkından aşağıdaki formülde Eq1 % olarak hesaplanacaktır.

$$\text{Renk Giderimi (\%)} = \frac{\text{Başlangıç Boya Kons Abs} - \text{Mikroor Aktivitesi sonrası Boya Kons Abs}}{\text{Başlangıç Boya Kons Abs}} \times 100 \quad (3.1)$$

İmmobilize hücrelerde renk giderimi için Eq 2

m =İmmobilize hücre +polimer ağırlığı (mg)

$$q_e = \frac{(C_0 - C_{eq}) V}{m} \quad (3.2)$$

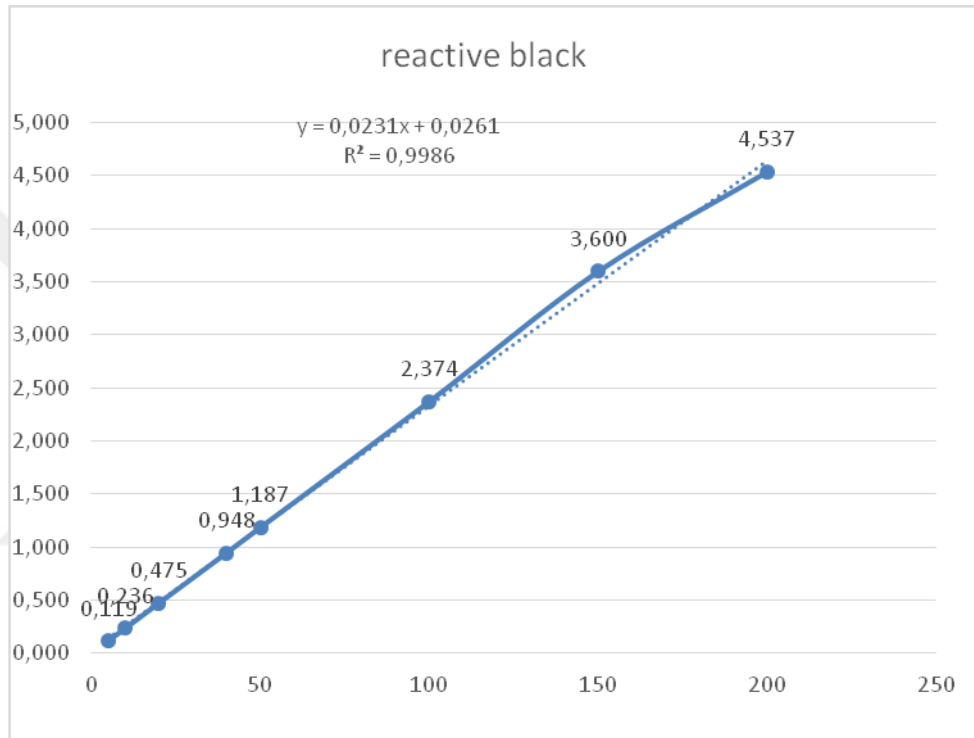
3.8 SEM Görüntüleme

Polimerik yapıların karakterizasyonu Taramalı Elektron Mikroskopi (SEM) ile yapılacaktır. Bunun için, küçük bir polimerik kesit, etil alkolde bekletilerek, alkolün polimerik yapıdaki su ile yer değiştirmesi sağlanacaktır. Daha sonra alkol ortamdan uzaklaştırıldığında polimerik yapının üç boyutlu şekli ortaya çıkartılacak ve bu yapının görüntüsü alınacaktır.

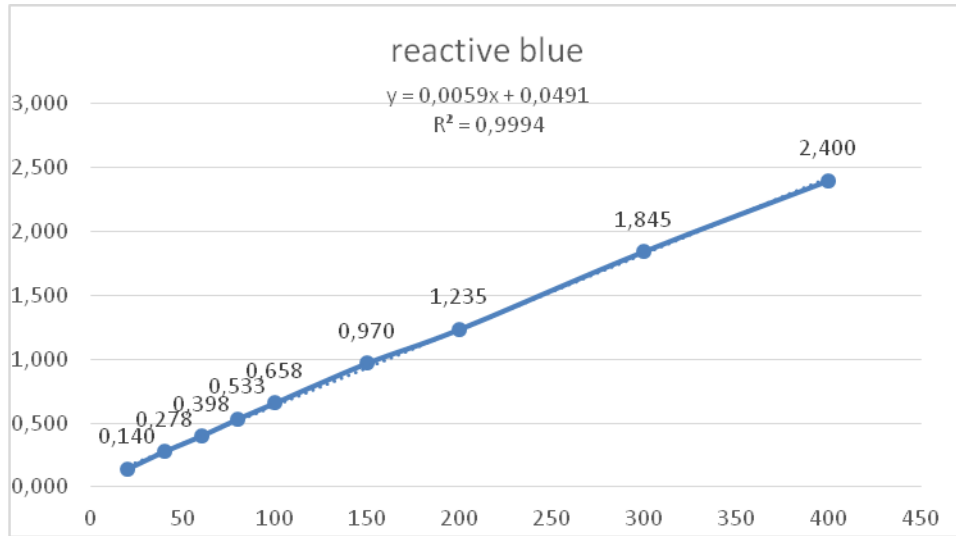
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Renk Absorbans Değerleri:

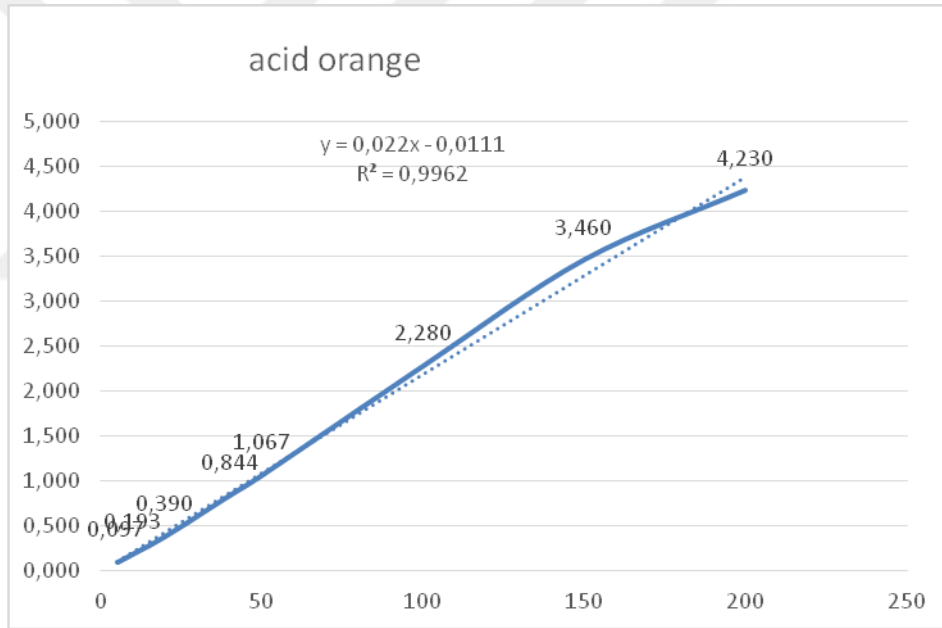
Reaktive black, 598 nm; reaktive blue, 598 nm; acid orange, 471 nm; reaktive red, 534 nm; reaktive yellow, 416 nm de maksimum absorbans değerleri belirlenmiştir. Kalibrasyon eğrileri verilmiştir. (Şekil 4.1, 4.2, 4.3, 4.4, 4.5)



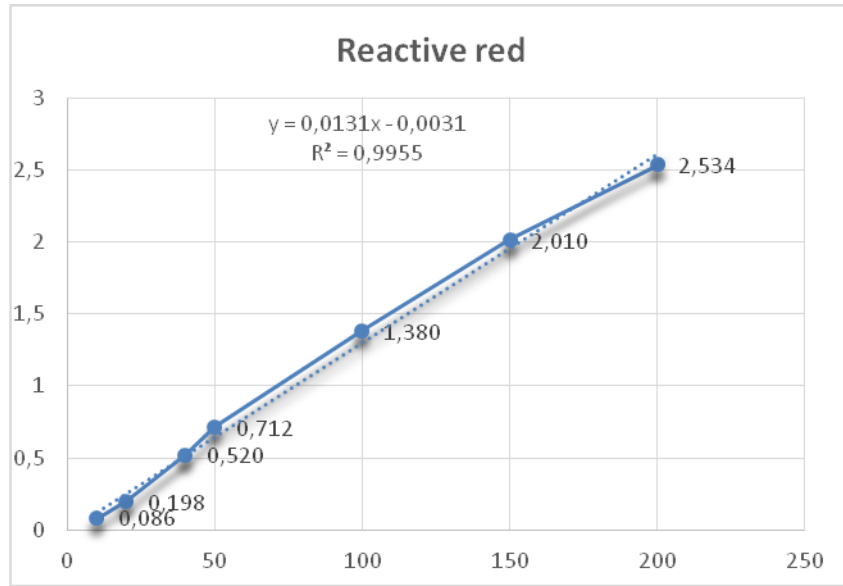
Şekil 4.1: Reactive Black absorbans grafiği



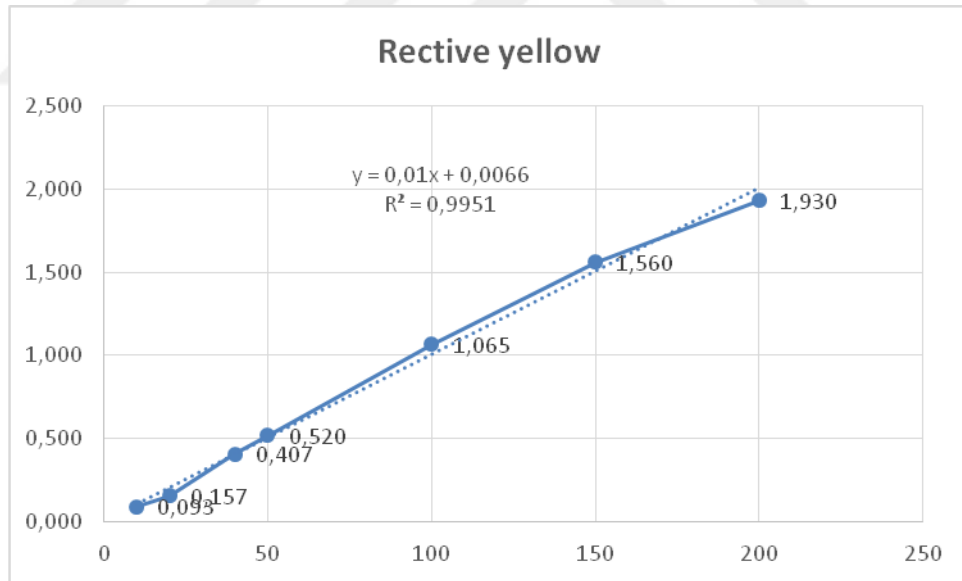
Şekil 4.2: Reactive Blue absorbans grafiği



Şekil 4.3: Acid orange absorbans grafiği



Şekil 4.4: Reactive red absorbans grafiği



Şekil 4.5: Reactive yelllow absorbans grafiği

4.2 *Aspergillus Niger* Üretimi

Bu denemeler için *Aspergillus Niger* spor hücrelerinden ekim yapılmış ve hücre sayısı Thoma lamı sayılarak, $1.94 \cdot 10^5$ - $2 \cdot 10^5$ olarak belirlenmiştir. Şekil 4.6' da sıvı besi yerinde ve Şekil 4.7'de katı besi yerinde *Aspergillus Niger* üretimleri verilmiştir.



Şekil 4.6: *Aspergillus Niger* sıvı besi yerinde üretimleri



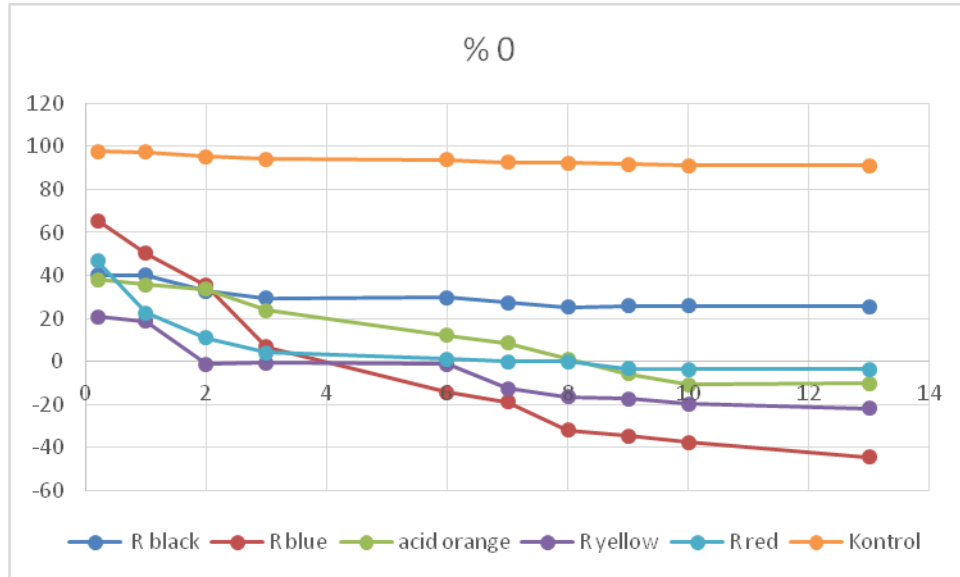
Şekil 4.7: *Aspergillus Niger* katı besi yerinde (PDA) üretimleri



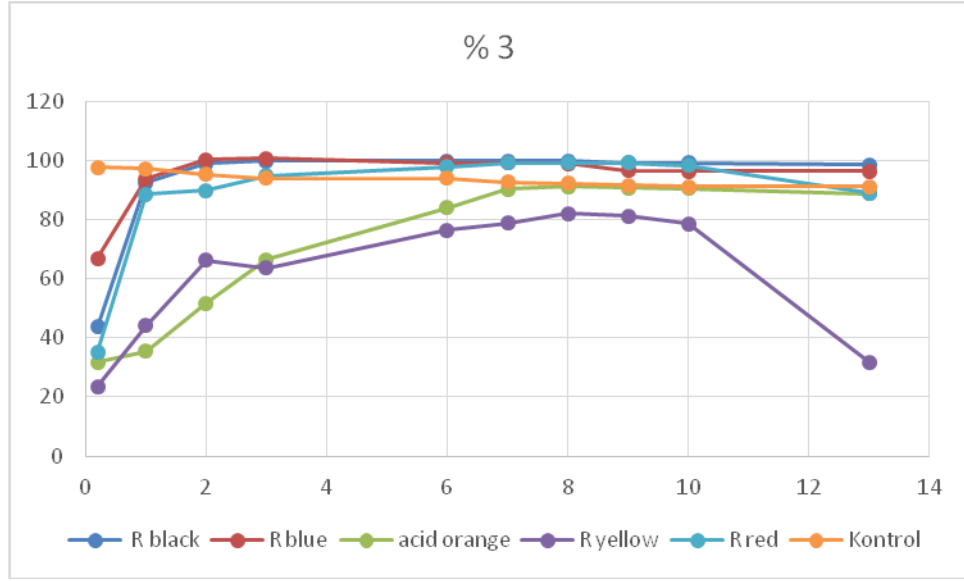
Şekil 4.8: Renk giderimi çalışmaları

4.3 Renk Gideriminde Sukroz Konsantrasyonunun Etkisi

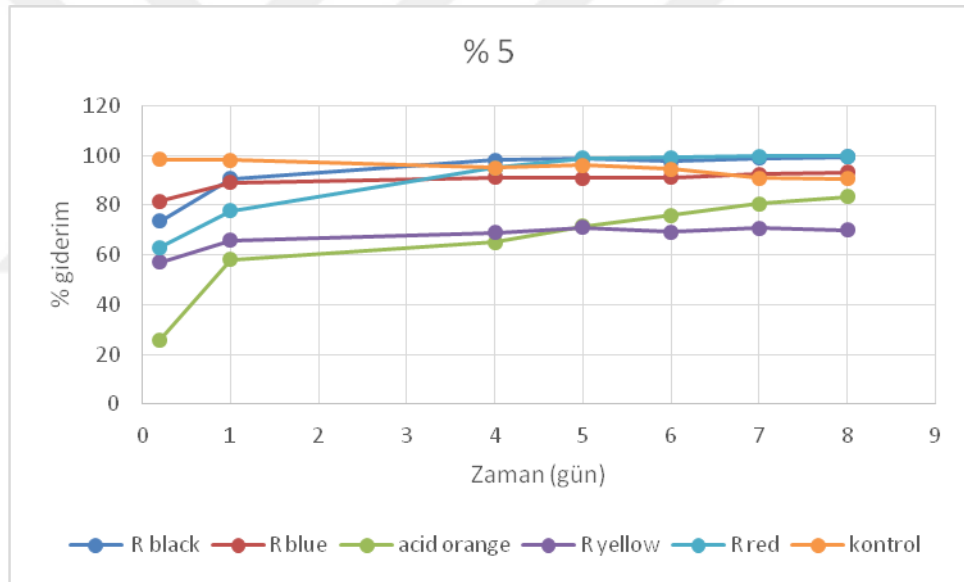
Aspergillus Niger ile farklı sukroz oranlarında yapılan renk giderim işlemlerinde, 0 g/L ile 100 g/L aralığında sukroz içeren ortamlarda deneyler uygulanmıştır. Farklı sukroz oranlarındaki sıcaklık 27 °C, karıştırma hızı 130 devir/dakika, başlangıç *Aspergillus Niger* kuru ağırlığı 0,6 g/L ve başlangıç pH'ı 6,5 değerinde deneyler uygulanmıştır. Yapılan deneylerde elde edilen boya giderimi verimleri Şekil 4.9, 4.10, 4.11, ve 4.12'de gösterilmiştir.



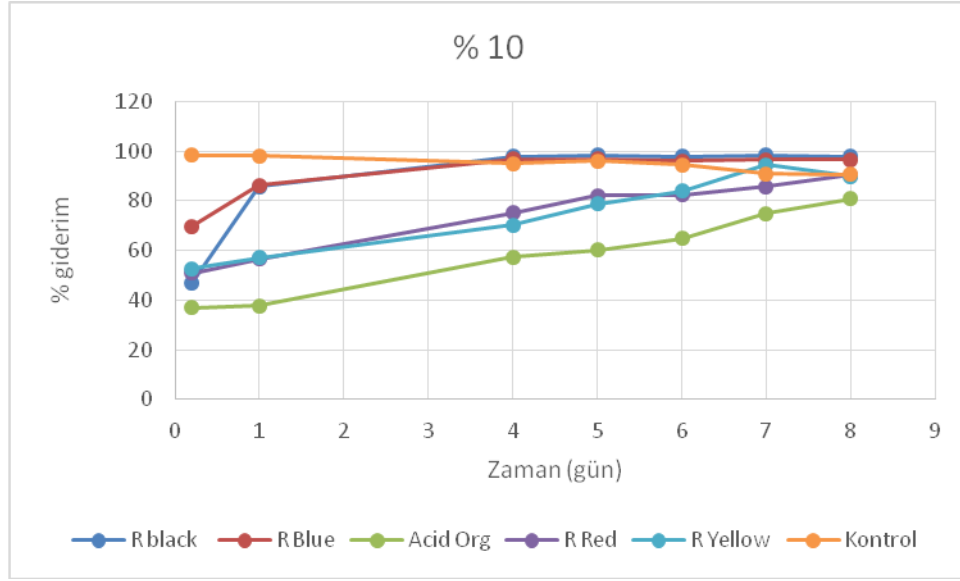
Şekil 4.9: %0 sukroz konsantrasyonunun renk giderimine etkisi



Şekil 4.10: %3 sukroz konsantrasyonunun renk giderimine etkisi



Şekil 4.11: %5 sukroz konsantrasyonunun renk giderimine etkisi



Şekil 4.12: %10 sukroz konsantrasyonunun renk giderimine etkisi

Castro vd., (2000) tarafından yapılan bir çalışmada, %15 sukroz oranına kadar yapılan deneylerde ortamda sukroz miktarının artmasıyla *Aspergillus Niger*'in gelişiminin arttığı, oksalik asit ve sitrik asit miktarlarının arttığı ve buna paralel olarak biyoliç işleminin daha verimli ve etkin şekilde gerçekleştirildiği ifade edilmiştir. Biyolojik giderim işleminde sukroz oranının %10-25 arasında artışı ile metal çözünme verimlerinin arttığı belirlenmiştir. Deveci ve Özyurtun, (2011) tarafından yapılan çalışmada; sukroz oranının artışı ile *Aspergillus Niger*'in ürettiği sitrik asit miktarının azaldığı vurgulanmıştır. Bunun nedenin substrat inhibisyonu olduğu belirtilmiştir. Substrat inhibisyonu, mikroorganizmanın enzimatik reaksiyonlarının dengesizleşmesi ile ilgili olduğu ifade edilmektedir (Muhtar, 2000).

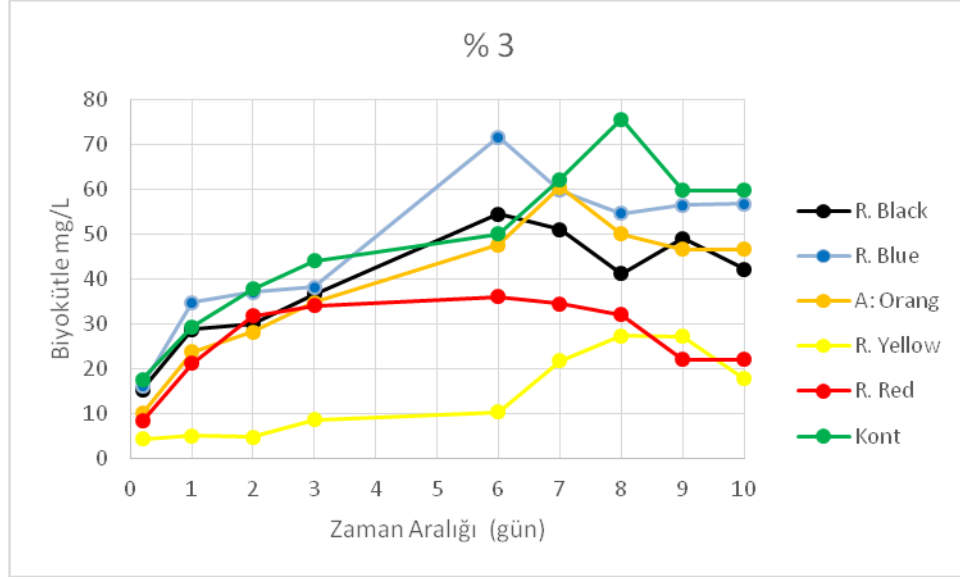
Kapdan vd., (2000) yılında yaptıkları bir çalışmada; beyaz çürüklük mantarlar için en kullanışlı karbon kaynağının glikoz olduğunu belirtmişlerdir. Bununla birlikte, glukozun pahalı bir karbon kaynağı olduğu; ucuz ve daha uygun bir karbon kaynağı bulmak için, nişasta, sukroz kamışı ve fruktoz gibi farklı karbon kaynaklarını giderim deneylerinde kullandıklarını ifade etmişlerdir. Renk gideriminde fruktoz, karbon kaynağı olarak kullanıldığı zaman, glukoz ile elde edilen kadar etkili olmadığı; inkübasyondan 5 gün sonra, renk giderme veriminin sadece %41 olduğu ve fruktozun deneme süresinden 9 gün sonra %92 olarak gerçekleştiği belirtilmektedir. Başka bir çalışmada Renk giderme oranı, %2 glikoz ile desteklenmiş ortam için 24

saat içinde %95; olarak tespit edilmiştir. Glikoz konsantrasyonu %0.5 ve %1 iken %13 ve %34 azalma görüldüğü belirtilmiştir (Sumatri ve Manju 2000).

Glikoz artışına bağlı olarak biyomas artışı da gerçekleşmekte ve giderim oranı artmakta olduğu belirtilmiştir. %0.5, %1 ve %2 glikoz ile biyokütle sırasıyla 1.4 mg/l, 3.0 mg/l ve 7.4 mg/l olarak bulunmuştur (Sumathi ve Manju, 2000). Renk gideriminin fungal büyümeye bağlı olduğunu, ancak farklı *Aspergillus* türleri için kuru misel ağırlığı ve renk giderimi arasında bir ilişki saptanamadığını belirtmişlerdir (El-Rahim vd., 2003).

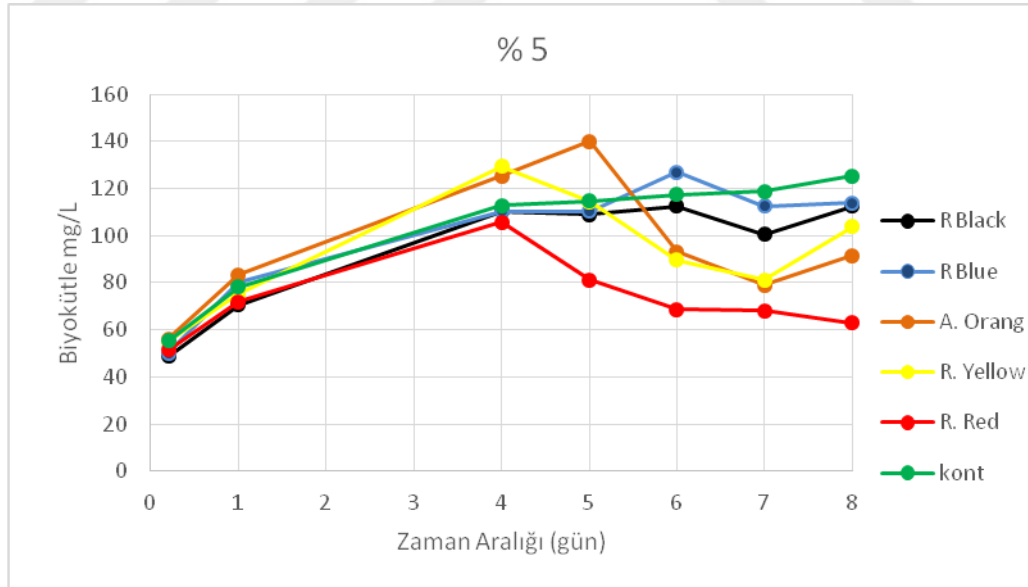
Bu çalışmada en iyi renk giderimi %3 ve %5 sukroz konsantrasyonlarında olmuştur. Ancak renk giderimindeki farklılığın istatistiksel açıdan önemli olmadığı ($p < 0,05$) tespit edilmiştir. %3 sukrozda optimum giderim 24 saatte R black R blue ve R red de %90 üzerinde olmuştur. İlk ölçümün alındığı 1. saat içinde %5 sukrozde renk giderimi acid orange hariç diğer boyalarda %52- 84 arasında olmuştur. Halbuki %3 sukrozde ilk bir saatte renk giderimi %24- 65 arasında tespit edilmiştir. %3 sukrozde biyokütle ölçümleri değerlendirildiğinde %5 ve %10 sukroz konsantrasyonlara göre düşük olmuştur.

Aspergillus Niger biyokütlesi farklı sukroz konsantrasyonlarında gelişimi farklılık göstermiştir. %0 sukrozda fungus 24 saat içinde maksimuma ulaşmış takip eden günlerde biyoküttele artış kaydedilmemiştir. %3 sukrozda biyokütle artışı şekil 4.13 de verilmiştir. Buna göre 6. güne kadar artış gözlenmiş ve sonrasında biyokütle azalma meydana gelmiştir. Acid Orange da ise biyokütle artışı 8. güne kadar sürmüştür. Renk giderimi ilk 48 saatte A. orange ve R. Yellow hariç diğerlerinde dengeye ulaşmıştır. Bu boyalarda maksimum giderim 8 gün elde edilmiştir. Biyokütle artışı, A. orange da 7 güne kadar R. Yellow da 8 güne kadar devam etmektedir.

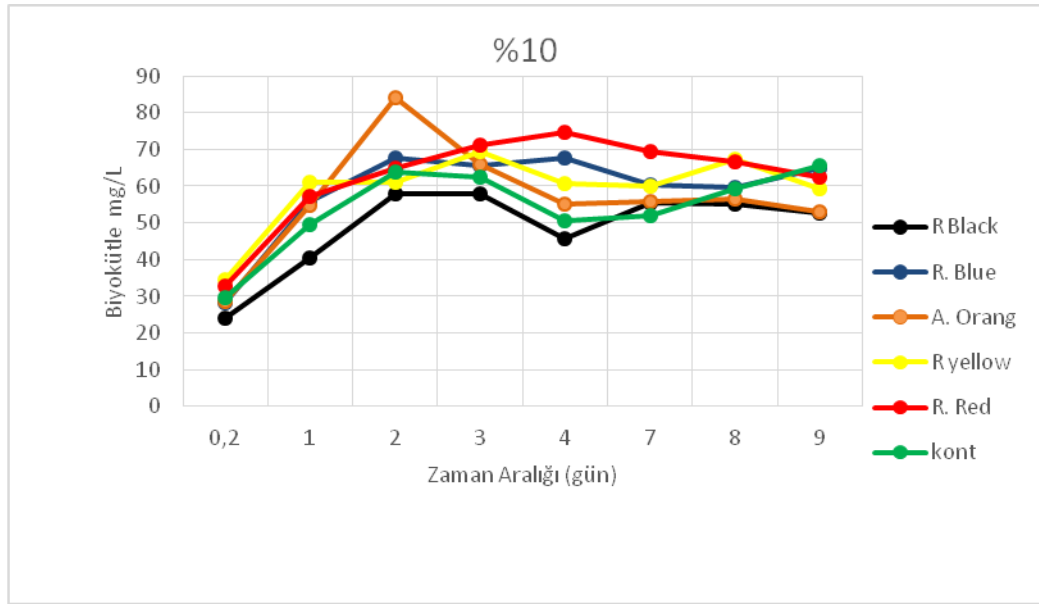


Şekil 4.13: %3 sukroz konsantrasyonunun *Aspergillus Niger* biyokütlesine etkisi

Şekil 4.14' de %5 sukrozde biyokütlerde artış verilmiştir. %5 sukroz konsantrasyonunda, A. Orange hariç 4.güne kadar belirgin artış olmuştur. A. orange da 5. güne artış devam etmiştir. Biyokütle artışı (140mg/L) kontrol grubundan (114mg/L) daha yüksek olmuştur.



Şekil 4.14: %5 sukroz konsantrasyonunun *Aspergillus Niger* biyokütlesine etkisi



Şekil 4.15: %10 sukroz konsantrasyonunun *Aspergillus Niger* biyokütlesine etkisi

%10 sukroz konsantrasyonunda 1 boya dışında (R. Red) maksimum artış 48 saatte olmuştur. Acid orange (84,0 mg/L) da artış yine kontrol grubundan (63,8 mg/L) daha yüksek olmuştur. 4. gün biyokütle azalma kaydedilmiştir (Şekil 4.15). Renk giderimi açısından bakıldığında R. Black ve R blue dengeye 4. gün ulaşılmıştır. Bundan sonra renk giderimi sabit kalmıştır. Ancak A. orange, R red ve R. Yellow da 7. güne kadar renk gideriminde artış gözlenmiştir.

Belli bir süreye kadar, (sukroz konsantrasyonuna göre) biyokütlerde artış renk giderimini etkilemektedir. Ancak 4. günden sonra gerçekleşen renk gideriminin biyokütle artışından çok üretilen organik asitle ilgisi olabilir bkz şekil 4.16, 4.17, 4.18, 4.19, 4.20, 4.21, 4.22, 4.23.

Akyol (2008) yılında yapılan bir çalışmada *L. concinnus* fungal biyokütlesi ve aljinat kürelere *L. concinnus* immobilize edilmiş fungal biyokütleri ile sulu ortamlardan Reaktif Yellow 86 boyar maddesinin uzaklaştırılması işleminde 200 mg/L başlangıç boya konsantrasyonuna sahip sulu ortamdan maksimum uzaklaştırma kapasitelerinin sırasıyla 190.16 ve 134.31 mg/g biyosorbent olduğu görülmüştür.

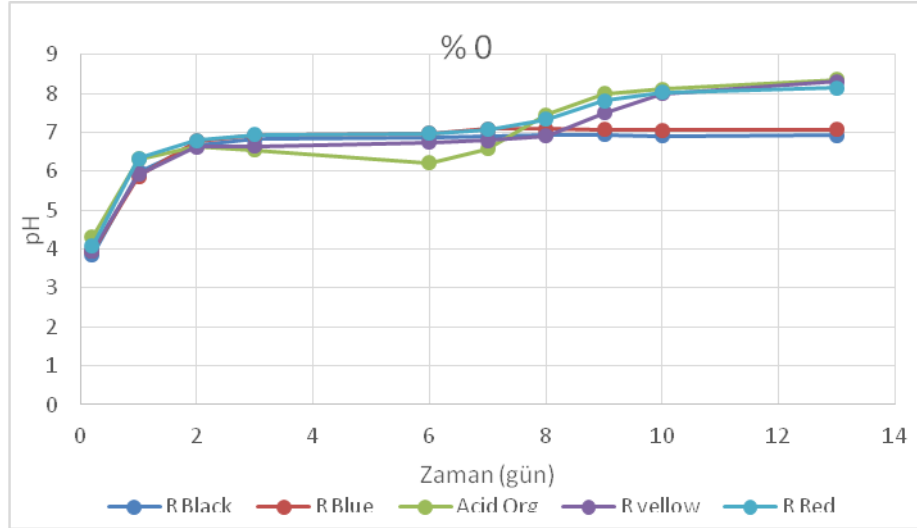
Metabolik renk gideriminde sorumlu enzimlerin azot ve/veya karbon sınırlı koşullarda sentezlendiği literatürde belirtilmektedir (Zhen ve Yu, 1998). Sıvı renk giderim ortamındaki azot seviyesinin yüksek oluşunun ligninolitik enzim aktivitesini ve dolayısıyla renk giderimini baskıladığından, ligninolitik enzim aktivitesi ile renk gideriminin sağlandığı belirtilen çalışmada, azot kaynağı olarak 0,03 g/L sodyum

nitrat kullanıldığı rapor edilmiştir (Santos vd., 2004). Artan azot miktarında renk giderimi önemli ölçüde azalmıştır. Fungusun yüksek azot kaynağı varlığında boyar maddeyi azot kaynağı olarak kullanmadığı rapor edilmiştir (Cing ve Yeşilada, 2004). Kağıt ve kağıt hamuru atık suyunun renk gideriminde lakkaz ve MnP enzimlerinin rol aldığı belirtilen çalışmada, ortama azot kaynağı ilave edilmesinin renk giderimini etkilemediği belirtilmiştir (Sahoo ve Gupta, 2005).

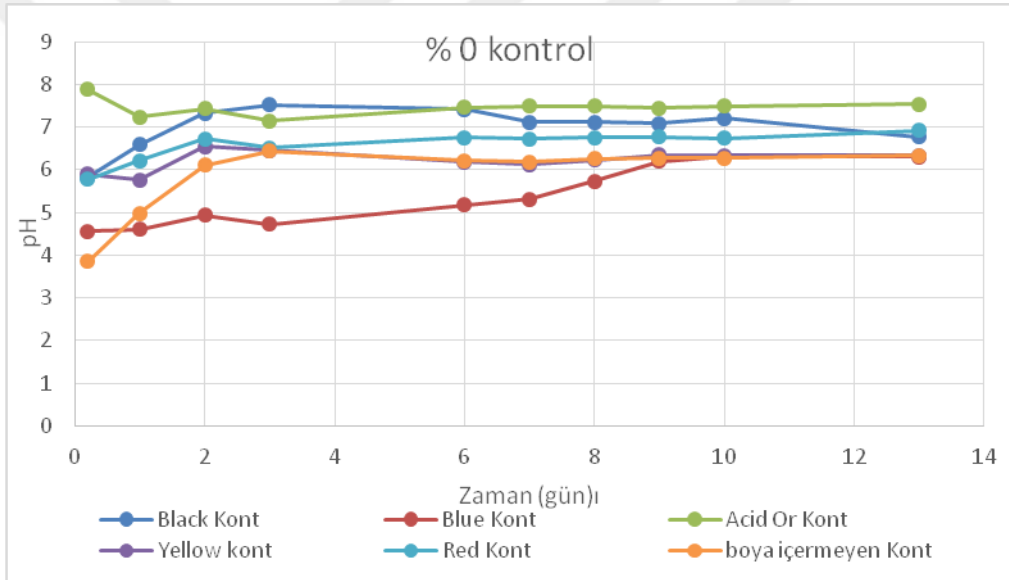
4.3.1 Farklı sukroz konsantrasyonlarında pH değişimi

Şekil 4.16 ve 4.17’de *Aspergillus Niger* ile farklı sukroz konsantrasyonlarında uygulanan renk giderim işlemlerinde pH değişimleri verilmiştir. İşlem süresi boyunca farklı sukroz oranlarında pH düşmektedir. Deney sonunda pH değerleri 2,4 ile 3,35 arasında değişmektedir. Sukroz içermeyen ortamda hem kontrol gruplarında hem de test grubunda pH da düşme gerçekleşmiştir *Aspergillus Niger* içeren test grubu ve kontrolde birinci saat ölçümlerinde pH 3,8-4,30 arasında bulunmuş *Aspergillus Niger* içermeyen kontrol gruplarında birinci saat ölçümü 4,5-7,8 arasında olmuştur. Tüm sukroz oranlarında 7. güne kadar pH birbirine yakın değerlerde gerçekleşmesine karşın, bu süreden sonra farklılıklar ortaya çıkmıştır. Sukroz oranının artması ile pH değerinde azalma meydana gelmiştir. Fungus içermeyen kontrol testlerinde deney süresi boyunca pH’da bir azalma gözlenmiştir

Sukroz içermeyen ortamda, test grubunda başlangıç pH’ı 3,85 ve 4,31 arasında ölçülmüştür. 1. gün ölçümlerinde artış gerçekleşerek pH 5,87-6,31 arasında kaydedilmiştir. pH değerindeki artış 10. güne kadar devam etmiştir. 10 gün ölçümlerinde 6,91-8,12 arasında tespit edilmiştir. Kontrol grubu başlangıç pH ları her boya için farklılık göstermiştir. R black 5,82; R blue 4,56; A Orange 7,88; R Yellow 5,9; R Red 5,77 (Şekil 4.16 ve 4.17)



Şekil 4.16: Sukroz içermeyen ortamda test grubu pH değişimleri

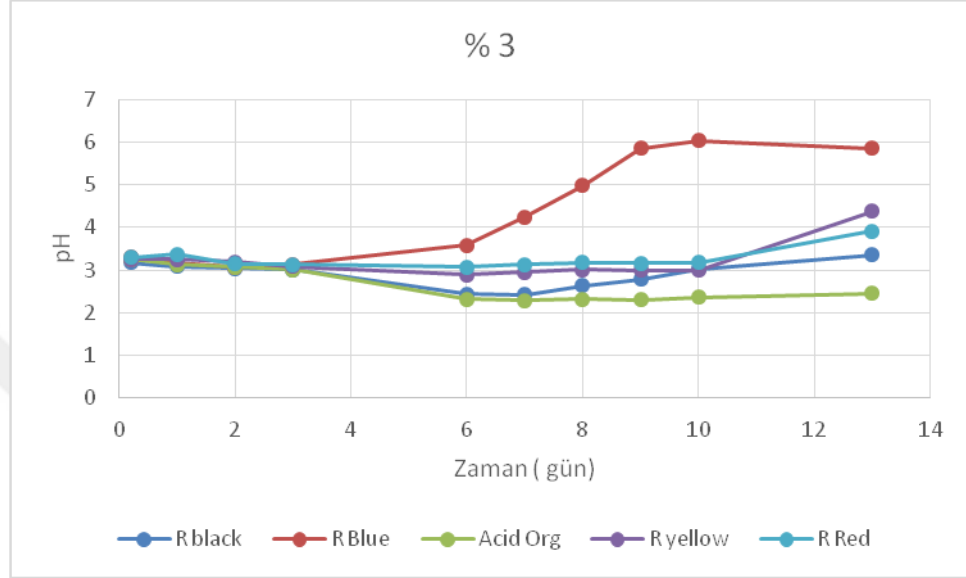


Şekil 4.17: Sukroz içermeyen ortamda kontrol grubu pH değişimleri

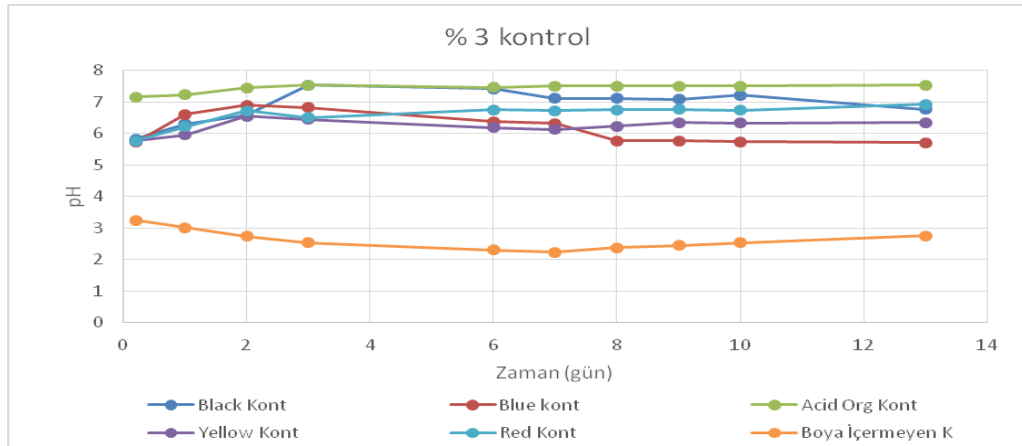
%3 sukroz konsantrasyonunda pH değişimleri Şekil 4.18 ve Şekil 4.19 da verilmiştir. pH değişimleri kontrol gruplarında birinci saatte boya ile gerçekleşen tepkimede pH 5,73- 7,15 arasında ölçülmüştür. Deney süresince pH artış göstermiştir. *Aspergillus Niger* içeren kontrol grubunda pH ilk ölçüm 3,25 iken bu değer 2,76 düşmüştür. Test gruplarında pH farklı boyalarda farklı ölçülse de ilk saat tepkimelerinde pH 3,18-3,3 olarak kaydedilmiştir

%3 sukroz içeren ortamda, R Black de 3,18 olan pH 7. güne kadar düşüş kaydetmiş 2,42 sonra ki takip eden örneklemelerde azda olsa artış göstermiştir. R blue pH, ilk saatte 3,3 ile ve 7. Günde pH 4,25 olarak ölçülmüştür. Bundan sonraki ölçümlerde

pH artış göstermiştir. Acid orange da pH 3,25 olarak kaydedilmiş ve 7. günde 2,25 olmuştur. Sonraki ölçümlerde pH 2,3 de kalmıştır. Acid Orange'ın *Aspergillus Niger* büyümesi üzerindeki etkisinin olmadığını gösterebilir. Boya içermeyen kontrol grubunda ise, 7. gün ölçümlerinde pH 2,23 olmuştur.

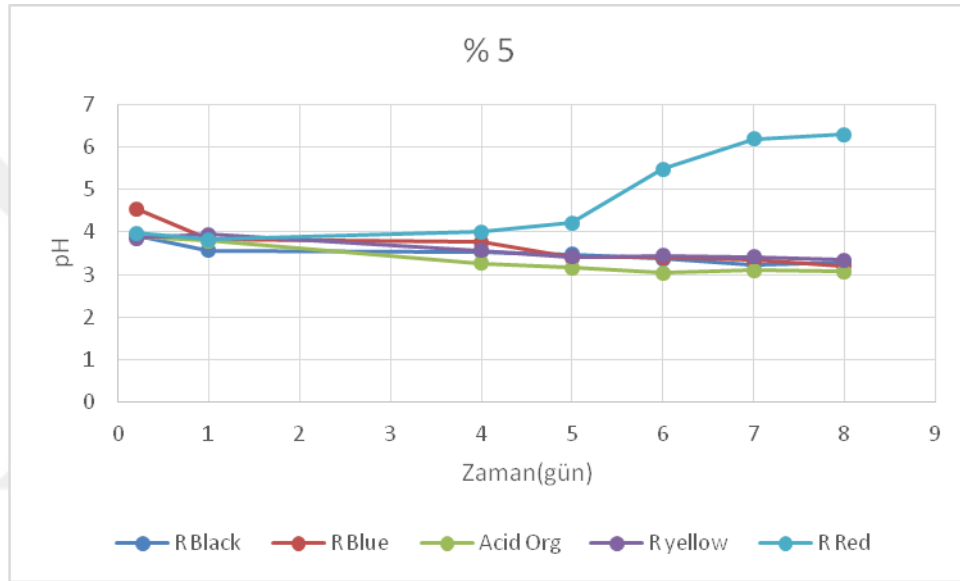


Şekil 4.18: %3 sukroz konsantrasyonunda pH değişimleri

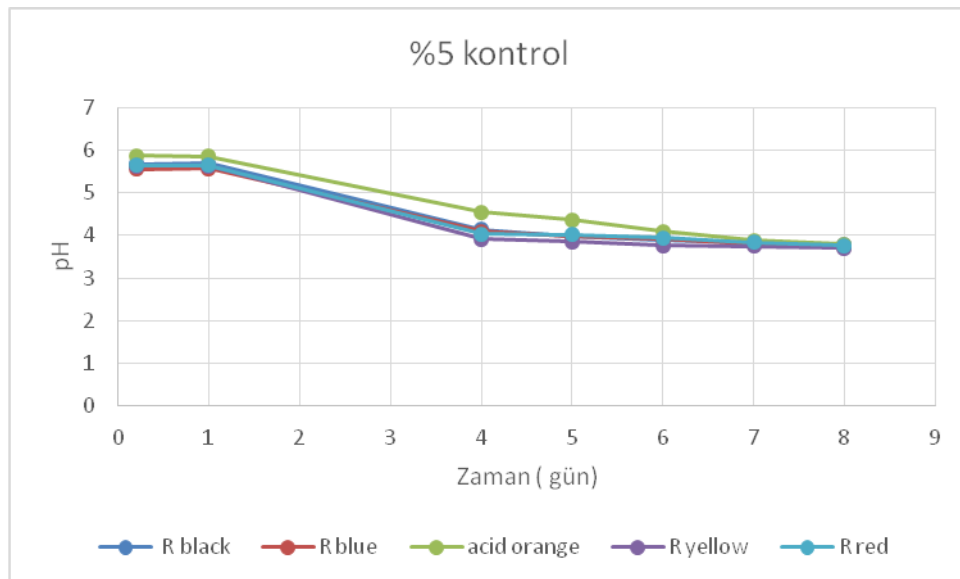


Şekil 4.19: Kontrol grubunda %3 sukroz konsantrasyonunda pH değişimleri

%5 sukroz içeren ortam da pH değışimleri Şekil 4.20 ve 4.21 de verilmiştir. Test grubunda başlangıç pH'ı R black hariç 3,8-3,92 arasında tespit edilmiştir. R Black de başlangıç pH'ı 4,55 olarak okunmuştur. 6. gün okumasında R.Red de ani bir artış olmuş ve deney sonuna kadar artış devam etmiştir. Halbuki kontrol grubunda böyle bir durum gözlenmemiştir. 8. gün test sonu ölçümlelerinde pH 3,07-3,34 arasında bulunmuştur. Kontrol grubunda son gün deneylerinde pH 3,7-3,78 arasında okunmuştur.

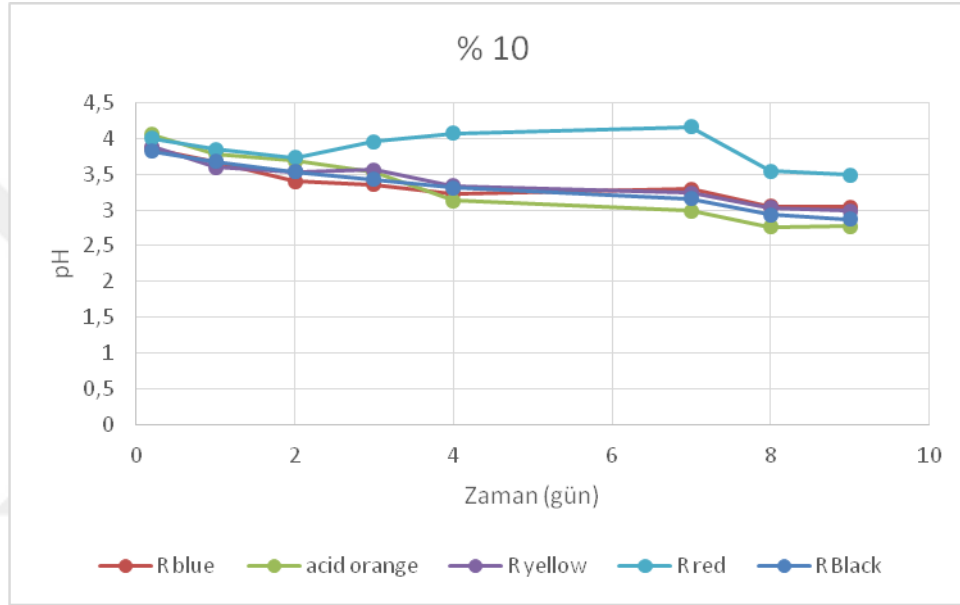


Şekil 4.20: %5 sukroz konsantrasyonunda pH değışimleri

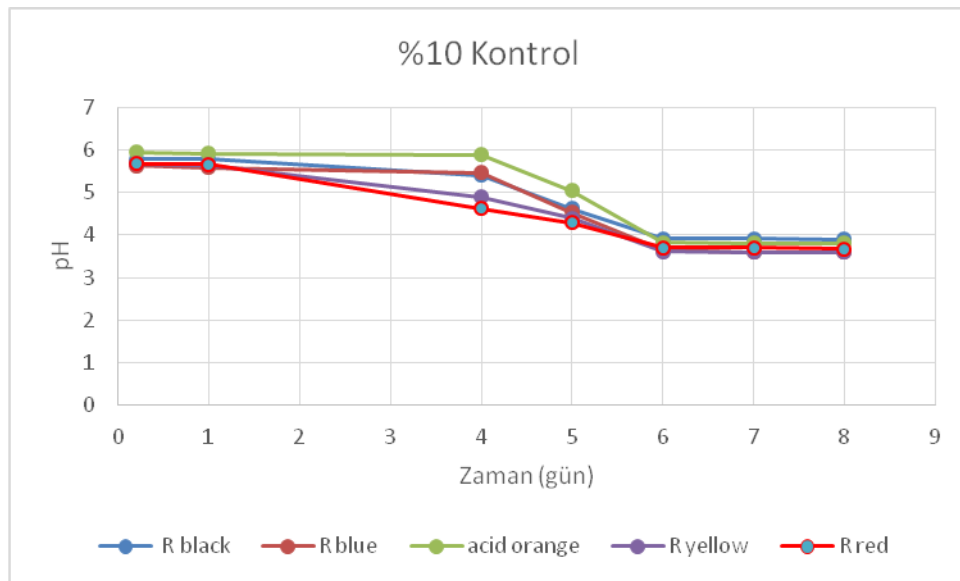


Şekil 4.21: Kontrol grubunda %5 sukroz konsantrasyonunda pH değişimleri

%10 sukroz konsantrasyonun ilk saat ölçümlerde pH 3,82-4,0 arasında okunmuştur (Şekil 4.22) test süresince düşmeye devam etmiştir. pH değeri 2,77 – 3,44 arasında olmuştur. R red boyasında 2. gün sonrası pH değerlerinde artış olmuş 7. günde tekrar düşüş göstermiştir. Bu durum son gün deneylerinde ki değer ile yaklaşık aynı tespit edilmiştir. (pH, 3,49; 3,68). Kontrol grubunda başlangıç pH 'ı 5,95-5,63 ve test sonunda 3,6-3,9 arasında tespit edilmiştir (Şekil 4.23)



Şekil 4.22: %10 sukroz konsantrasyonunda pH değişimleri



Şekil 4.23: Kontrol grubunda %10 sukroz konsantrasyonunda pH değişimleri

Fungus büyümesi sırasında meydana gelen, organik asitlerin birikimi ile ortam pH'sının 3,00'ün altına düşmesi sonucu renk gideriminin sağlandığı saptanmıştır (O'Mahony vd., 2002).

Kapdan vd., (2000) fungusun ligninolitik enzimleri, düşük pH' ta maksimum aktivite gösterdiklerini tespit etmiştir. Etkili boya renksizleştirilmesi düşük pH değerinde gözlemlenmiştir. Yeşilada vd., (2002) *A. ochraceus* ile yaptıkları bir çalışmada Reaktif Mavi 25 NCIM-1146 (başlangıç konsantrasyonu 100 mg/L) kullanarak tam renk giderimini 7 gün pH 5.0 elde etmişlerdir. Bununla birlikte, %87, %81 ve %70 renk giderimi sırasıyla pH 3, 7 ve 9 gerçekleştiğini tespit etmişlerdir. Kapdan vd., (2000) yılında yaptıkları bir çalışmada *C. versicolor* MUCL optimum büyüme ve renk giderimi pH 4,5 da olduğunu bulmuşlardır. Bu pH da giderim %99 olarak tespit edilmiştir. Bununla birlikte, bu kadar düşük bir pH değeri, pratik atık su arıtma işlemleri için uygun olmadığı için nötr pH değerlerinde çalışmışlar ve pH, pH 7'de %50 iken pH 5 de %80 giderim kaydetmişlerdir. Akyol, (2008) yılında yapılan bir çalışmada düşük pH (2,0) değerlerinde *L. concinnus* fungal hücrenin yüzeyindeki yük dağılımı pozitif hale geldiğini ve Reaktif Yellow 86 boya molekülünün iyonize olarak eksi yüklü hale gelen grupları arasında elektrostatik etkileşimler sonucunda boya biyosorpsiyonunun daha etkin olduğunu bulmuştur. Ancak adsorpsiyon mekanizması; iyon değişim, hidrofobik etkileşim, kompleks oluşumu ve fizikokimyasal kuvvetlerin bir karışımıdır ve test sonuçları ortamın artan pH değerleri ile biyosorpsiyonda önemli derecede azalma gözlemlenmiştir.

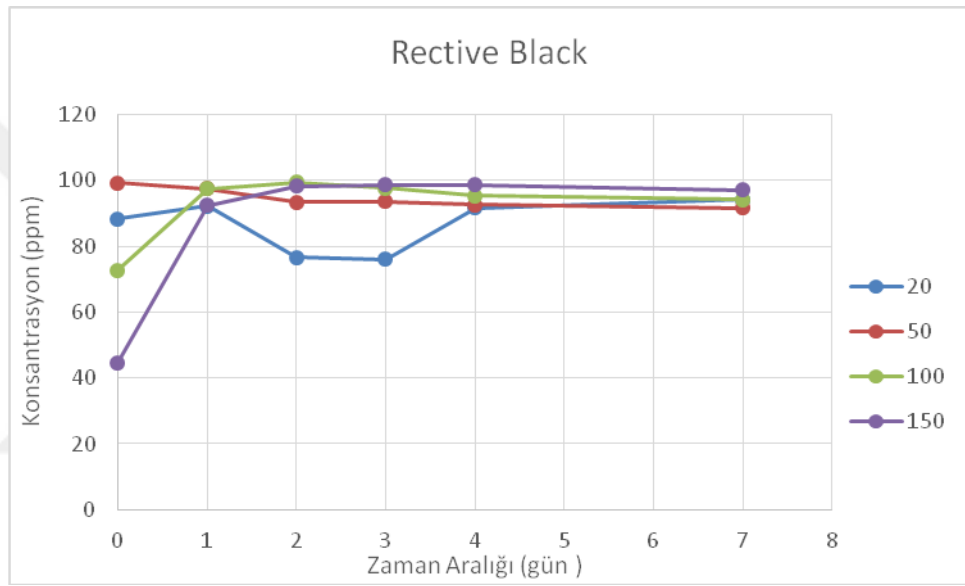
Sharma vd., (2007) yaptıkları bir çalışmada 4 ile 5.5 pH yüzde olarak renk gideriminde artış tespit etmiş ve pH 5.5 üstünde yüzde renk gideriminde ise azalma kaydetmişlerdir. pH 4.0, 25 °C' de giderim etkinliği %84.8 oranında olmuştur. Halbuki pH 5.5 ve sıcaklık 30 °C 'de giderim %57,5 de kalmıştır.

Aspergillus Niger ile yapılan bir diğer çalışmada düşük pH'da 1 dakika içinde hızla artmış ve 7,50-8,24 mg/g 40 dakika sonra bir denge değerine ulaşma eğiliminde olduğu, biyosorpsiyon işlemi PH değeri 9.0' e yükseldiğinde, 40 dakika sonunda denge sağlanmaktadır (Xiong, 2010).

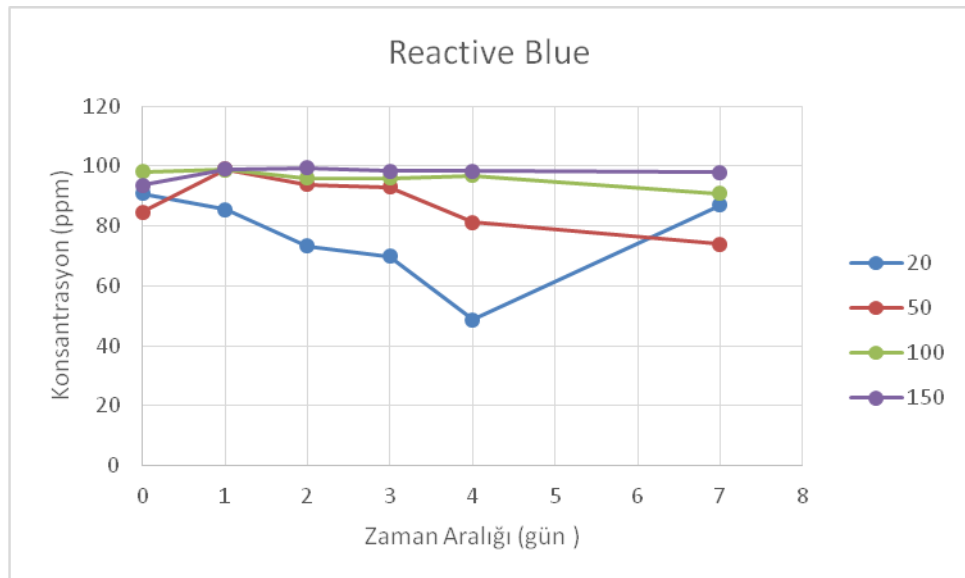
4.4 Renk Gideriminde Boya Konsantrasyonunu Etkisi

Aspergillus Niger'nin tolere edebileceği, boyar madde derişimini saptamak amacı ile 20 ve 150 mg/L arasında farklı başlangıç boyar madde derişimlerinde renk giderim çalışmaları gerçekleştirilmiştir. (Şekil 4.24, 4.25, 4.26, 4.27 ve 4.28)

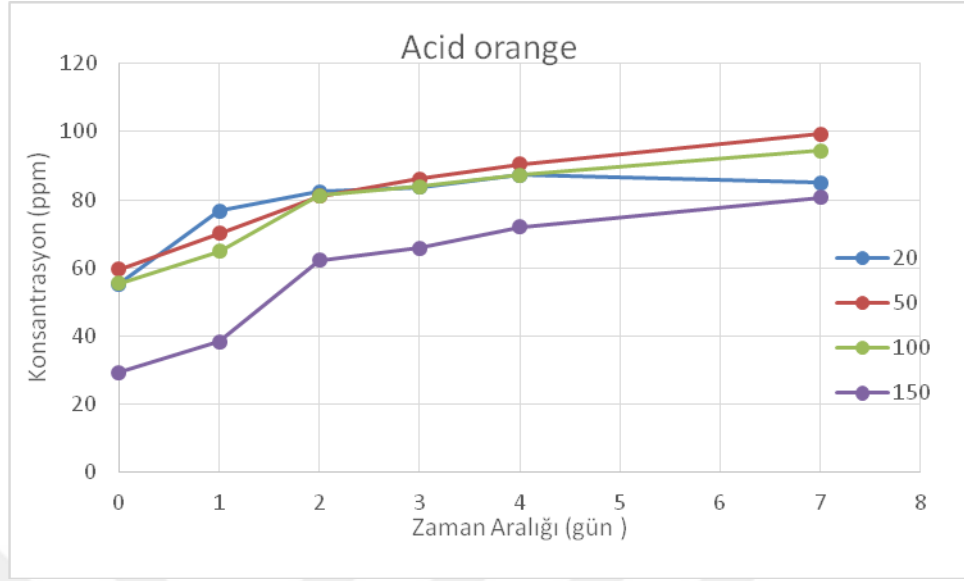
Şekil 4.24 görüldüğü gibi giderilen boyar madde derişiminin zamanla arttığı ve boyar madde derişimi artışı ile dengeye ulaşma süresinin uzadığı; birim mikroorganizma kütleğinde giderilen boya miktarlarının 36. saate kadar arttığı ve daha sonra dengeye ulaştığı gözlenmiştir.



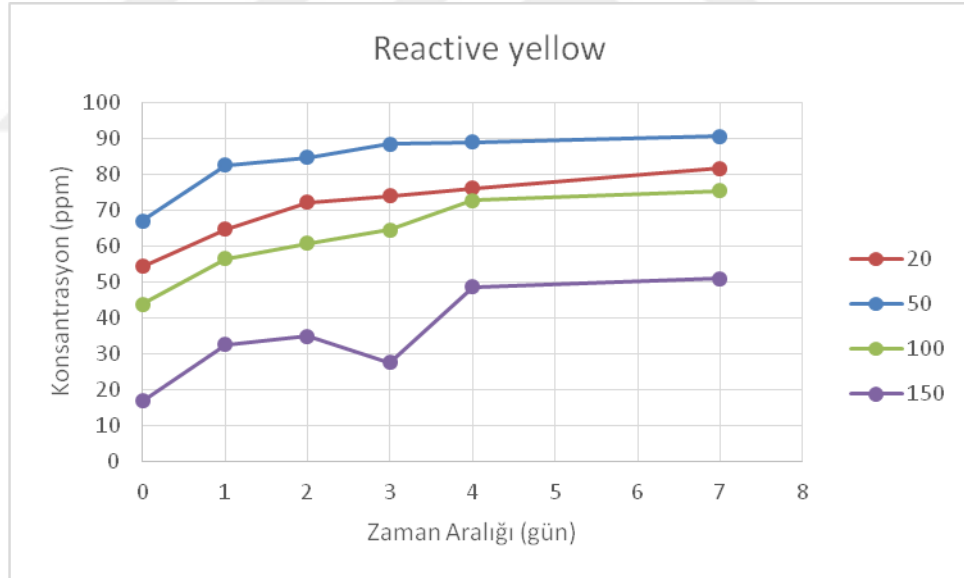
Şekil 4.24: Reactive Black için boya konsantrasyonunun renk gideriminde etkisi



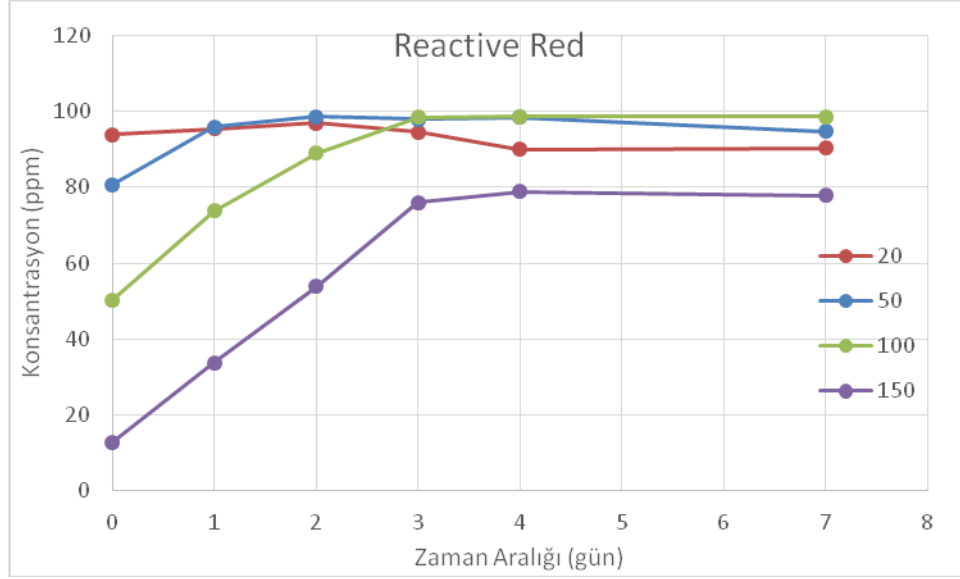
Şekil 4.25: Reactive Blue için boya konsantrasyonunun renk gideriminde etkisi



Şekil 4.26: Acid orange için boya konsantrasyonunun renk gideriminde etkisi



Şekil 4.27: Reactive yellow için boya konsantrasyonunun renk gideriminde etkisi



Şekil 4.28: Reactive Red için boya konsantrasyonunun renk gideriminde etkisi

Literatürde boyarmadde derişimleri 50 mg/L ya da 100 mg/L olan ortamlarda 72 saat içerisinde %95'in üzerinde renk giderim verimi sağlanırken boyar madde derişiminin 200 mg/L'ye çıkarılması ile inkübasyon süresi 100 saate çıkarılmasına rağmen renk gideriminin tamamlanamadığı ve boyar maddenin %30'unun ortamda kaldığı rapor edilmiştir (Sumathi ve Manju 2000). Direct Black 22 boyar maddesinin 50 mg/L, 100 mg/L ve 200 mg/L derişimlerinin *A. ficuum* fungusu ile renk giderim verimlerinin sırası ile % 98,05, % 92,98 ve % 46,33 olduğu rapor edilmiştir (Dong vd., 2001). Drimaren (azo reaktif) boyar maddelerinin *Aspergillus foetidus* ile 48 saatte, %95 üzerinde renk gideriminin sağlandığı; boyar madde gideriminde belirgin bir biyolojik dönüşüm meydana gelmediği; boyar maddenin büyüyen ve hızla çökelen fungal biyokütle yumaklarına adsorblandığı rapor edilmiştir (Sumathi ve Manju, 2000). Amaral vd., (2004) tarafından yapılan çalışmalarda *Trametes versicolor*'ın 3 adet sentetik tekstil boyasının (R.Orange 4, R.Red 23 ve R.Black 5) eşit miktarda karışımıyla oluşturulan sentetik atık su ve gerçek tekstil atık suyundaki renk giderimi araştırılmıştır. Glikoz'un varlığında ve yokluğunda sürdürülen bu çalışmalarda farklı boya konsantrasyonları (0, 50, 100 ve 300 mg/L) test edilmiştir. 10 günlük süre sonunda glukozun varlığında ve pH 4,5 iken 50-100 mg/L boya konsantrasyonlarında rengin %97'si; 300 mg/L boya konsantrasyonunda %87'si giderilmiştir. *Funalia trogii*'nin renk giderimi aktivitesi üzerine etkisi araştırılmıştır. 13-132 mg/L gibi düşük boya konsantrasyonlarında renk giderim verimi 5 gün maksimum düzeyde kalmıştır. Boya konsantrasyonunun 264 mg/L olduğu

durumlarda tekrarlı-kesikli çalışmalarının ilk 3. gününde yaklaşık %96 oranında yüksek renk giderim verimi elde edilmiştir (Yeşilada vd., 2003). Aksu vd., (2007) yapılan bir çalışmada, 58.4 mg/L başlangıç konsantrasyonunda Remazol Siyah B (azo boyası) da %92 renk giderimi gözlemişlerdir. 385.6 mg/L başlangıç boya konsantrasyonunda *T. versicolor* %77 renk açılması 14 günlük test süresi sonunda elde edilmiştir.

Pazarlıoğlu vd., (2005) 15 mg/L ve 120 mg/L olan bir ilk boya konsantrasyonunda *P. Chrysosporium* ham kültür filtratı ile doğrudan aynı zamanda Blue 15 (azo boyası) %66'dan %100'e renk giderimi rapor etmişlerdir. Boya konsantrasyonları 50 ile 1000 mg/L olan bir çalışmada, pH 5.0 de, 11.42 ile 502 mg/g düştüğü ve giderim verimi boya konsantrasyonunda %49.8 ve 77.0 'lık azalma elde edilmiştir. (El-Rahim vd. 2009). Kapdan vd., (2000) maksimum boya maddesini (Turkuaz Mavi G, ftalosiyenin boya) belirlerken konsantrasyonu tolere *C versikolor* renksizleştirilmesi verimi (3-5 gün) 100-250 mg/L boya maddesi konsantrasyonları arasında yaklaşık %100 ve 700-1200 mg/L (9 gün) boya maddesi konsantrasyonları arasında yaklaşık %80 olduğu bildirilmiştir. Parshetti vd., (2007) tarafından Reaktif mavi-25 gideriminde *A. ochraceus* farklı başlangıç boya konsantrasyonu 0.1-1 g L damıtılmış su içinde test edilmiştir. Fungus başlangıç boya konsantrasyonu 0.1 g/L 7 saat içinde Reaktif Mavi 25, %100 adsorpsiyonu göstermiş ve artan boya konsantrasyonlarında daha fazla zaman gerektiği ifade edilmiştir.

4.5 Tekstil Atıksu Kalite Değerlerinin Belirlenmesi ve Mikro Jel Kolon Deneyi

Ağız kapalı şekilde laboratuvara getirilen tekstil atık suları, kumaş ve örme boyama yapan Karagözlüler Tekstil Sanayi ve Ticaret A.Ş. ve kot boyama yapan GAP Güneydoğu Tekstil işletmelerinden temin edilmiştir. Atıksu numunesinde yapılan ölçümlerde,

Çizelge 4.1: Tekstil işletmesinden alınan atık su numune sonuçları

Parametre	Sonuç		% Giderim Değeri
	Numune değerleri	Kolondan çıkış değerleri	
Toplam KOİ (mg/L)	3712.4	836.13	77.5
BOİ ₅	581	68	71,0
Renk (mg/L)	9879.9	12.25	99.8
T Katı madde	9862	760	92.3
T Çözülmüş Katı madde	2320	102	95.6
TOK (mg/L)	594.5	131.7	77.9

Tekstil atık suyu hazırlanan mikrokolon jelden 1 ml/dakika hızı ile geçirilerek kolonda bulunan aktif *Aspergillus Niger* kültürü ile başarılı bir şekilde indirgenmiştir. Atık sularda kimyasal oksijenin indirgenmesi oldukça önemlidir. Bu çalışma sonuçları Çizelge 4.1’ de verilmiştir. Buna göre KOİ’ de %77,5 lik bir azalma gerçekleşmiştir. Renk %99,8 oranında giderilmiştir. Farklı *Aspergillus* türleri izole edilerek yapılan bir çalışmada, *Aspergillus Niger* (%96.72) ve *Aspergillus flavus* (%94.44) oranında tekstil atık suyunda renk giderimi gerçekleştirmiştir (Sivakumar vd., 2014). Bu çalışmada tekstil atık suyunda renk giderimi daha yüksek, %99.8 oranında olmuştur. Bir tekstil fabrikası çıkış suyunda bulunan tüm boyar maddelerin (asidik, bazik, direk, reaktif ve dispers) biyolojik yıkım enzimleri üretilmeden *Aspergillus Niger* hücrelerinin yüzeylerine adsorblanarak 20 saatte ortamdan uzaklaştırıldığını rapor etmişlerdir (Assadi ve Jahangiri, 2001). *Aspergillus fumigatus* ve *Aspergillus flavus*’un kağıt ve kağıt hamuru fabrikası çıkış suyunun renk gideriminde, kültür ortamında MnP, lakkaz ve ksilanaz enzimlerine rastlandığı; ksilanaz enziminin mikrobiyal enerji sağlanmasında, fenoloksidazların da lignin yıkımında görev aldığı rapor edilmiştir (Sahoo ve Gupta, 2005). Sumatri ve Phatak, (1999) *Aspergillus foetidus* biyokütlesini kullanarak boya içeren endüstriyel atık sulardan yaptıkları renk giderim çalışmalarında, suyun %90-95 oranında rengini gidermeyi başardıklarını belirtmişlerdir. Nilsson vd., (2006) Beyaz çürükçül mantarla desteklenmiş döner disk sistemi kullanarak tekstil boyalarının renginin giderimini çalışmışlardır. Çalışmanın ilk kısmı Reaktif Blue 4 (anthraquinone boya) ve Reaktif Red 2 (azo boya) ile hazırlanmış sentetik atık su ile yürütülürken, son kısmı ise Tanzania’daki bir tekstil

endüstrisinden alınan gerçek tekstil atık suyu ile gerçekleştirilmiştir. *Trametes versicolor*' un karbon kaynağı olarak glikoz kullanıldığında Reaktif Blue 4 ve Reaktif Red 2 boyaalarının renklerini giderdiği gözlenmiştir. Ayrıca mantarın kayın ağacı odunlarından oluşan diskler üzerinde geliştirildiğinde Reaktif Blue 4'ün rengini %70 oranında giderdiği saptanmıştır. Glukoz eklenmeden de gerçekleştirilen bu çalışmada; 200 mg/L boya konsantrasyonunda ve 3 günlük bekleme süresi sonunda boya giderimi gözlenmiştir.

Mazmancı vd., (2003) yılında yaptıkları bir çalışmada, immobilize beyaz çürükçül fungusların (*Funalia trogii* ve *Pleurotus sajor-caju*) tekstil boyar maddesi olan Drimaren X3LR'nin renk giderimindeki etkinliği araştırmışlardır. İmmobilize materyali olarak bitkisel kökenli bir materyal olan *Luffa cylindrica* (lif) kullanılmıştır. Çalışma boyunca ortama karbon ve azot kaynağı eklenmemiştir. *Funalia trogii*'nin renk giderimindeki etkinliği *Pleurotus sajor-caju*'dan %90 nın üzerine çıktığı tespit edilmiştir. Ligninolitik aktiviteye sahip olmalarına karşın tutuklama materyalinin funguslar tarafından parçalanmadığı ve renk gideriminin etkili bir şekilde gerçekleştiği saptanmıştır. Parlak Mavi KNR ve Reaktif Parlak Kırmızı Sentetik boyaların adsorpsiyon ile gideriminde jel boncuklar kullanılmıştır. Reaktif parlak kırmızı K-2BP ve reaktif parlak mavi KN-R tarafından CTS adsorpsiyon sırasıyla 12 saat içinde %89,1 ve %93,5 olarak tespit edilmiştir (Wang ve Hu, 2007).

Lu vd., (2007) tarafından yapılan bir çalışmada hazırlanan Aljinat-kitosan mikrokapsüller kullanılarak lakkaz immobilize edilmiştir. İmmobilize lakkaz yükleme verimliliği ve immobilize verim de sırasıyla %88,12 ve %46,93, bulunduğu ifade edilmektedir. Lakkaz kararlılığının immobilizasyondan sonra arttığı, sonuç immobilize lakkazın boya gideriminde potansiyel uygulama olduğunu gösterdiğini belirtmişlerdir. Vishwakarma vd., (2012) bir beyaz çürükçül fungus olan *Pleurotus* türleri ile çalışmıştır. Azo boyalarla yapılan bu çalışmada lakkaz ve MnP enzimleri Ca-aljinat küreciklerine immobilize edilmiş ve boya giderimi üzerinde olan etkisine bakılmıştır. Aerobik ve mikroaerofilik ortamlarda yapılan çalışmada 18 saat içerisinde %99 oranında renk giderimi gözlenmiştir.

Yapılan çalışmalar göstermiştir ki canlı biyokütle ile yapılan çalışmalarda uzun temas süresi gerekmektedir. Bu çalışmada da batch deneylerde de ilk temas olan 1. saatte yapılan ölçümlerde *Aspergillus Niger* boyayı büyük oranda misel yapısı içine hapsedmiş takip eden günlerde %90 üzerinde enzimatik olarak giderim gerçekleştirmiştir. Halbuki farklı zamanlarda mikrojel kolondan geçirilen sentetik

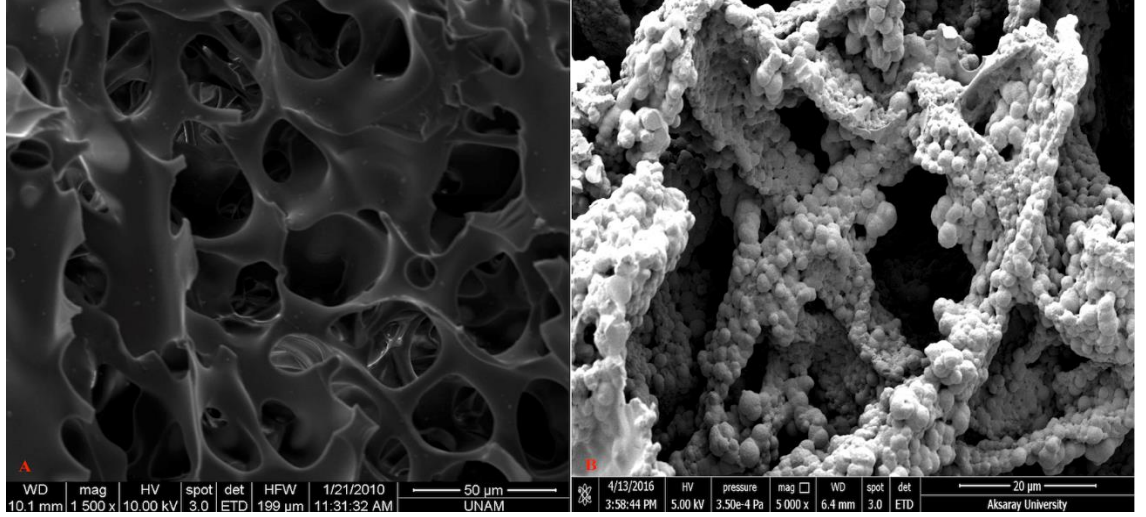
boya örneklerin de % giderim değerleri daha düşük kaydedilmiştir (Çizelge 4.2). Kısa süreli temaslarda en yüksek giderim %45 ile R. Black de olmuştur. Takip eden 15, 45 dakika analizlerinde tutunan boyanın artan hacimle geri verildiği görülmüştür. Ancak burada sadece adsorbsiyon mekanizmaları çalışmıştır. Canlı hücre ile gerçekleştirilen deneylerde hücrenin akıp gitmesini önlemek ve sürekli kullanım için immobilize etmek önemlidir. Kolon deneylerinde geçirilen hacim önemlidir.

Çizelge 4.2: Mikrojel kolonda ve batch deneyinde sentetik boya (100ppm) gideriminin karşılaştırılması

Boya	Mikrojel kolonda % giderim			Batch deneyinde % giderim
	5. dakika	15. dakika	45. dakika	1. saat
R. Black	45,38817	21,70738	28,7	43,79
R. blue	40,026	24,42	29,54	66,8
A. Orange	24,199	10,67	15	31,73
R Yellow	23,4	14,1	20,51	23,56
R. Red	33,7	26,47	15,65	35,27
Kontrol	8,235294	1,96	3,9	2,3

4. 6 Kriyojel Monolitik Mikro Jel Kolonların SEM Analizleri

Sentezlenen boş kriyojel ve *Aspergillus Niger* immobilize edilmiş poli (Hidroksietilmetakrilat metilenbisakrilamid) monolitik kriyojel membranların büyütülmüş taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile çekilmiş görüntüleri sırasıyla Şekil 4.29 ve 4.30’ da verilmiştir. Her iki şekilden de, kriyojel membranların oldukça gözenekli bir yapıya sahip olduğu açıkça görülmektedir. Şekil 4.29’da gözenekli yapıya immobilize edilen *Aspergillus Niger* funguslar ile birlikte, gözeneklerin difüzyonel kütle transfer direnci azalmakta ve yüksek spesifik iç yüzey alanından dolayı da konvektif taşınım ve reaksiyonel dönüşüm kolaylaştırmaktadır.



Şekil 4.29, 4.30: Boş ve *Aspergillus Niger* immobilize edilmiş PHEMA monolitik kriyojel membranların SEM görüntüleri

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, tekstil endüstrinden kaynaklanan atık suların en büyük problemlerinden biri olan renk giderimi konusunda çalışılmıştır. Renk giderimi konusunda birçok yöntem bulunmakla birlikte, *Aspergillus Niger* ile renk giderimi ve mikroreaktör jel içerisine immobilize edilen *Aspergillus niger* hücreleri ile tekstil atık suyunda hem renk hem de kirlilik giderimi hedeflenmiştir.

Batch çalışmalarda, *Aspergillus Niger* ile %0, %3, %5 ve %10 sukroz oranları ve renk giderim işlemlerinde, en iyi sukroz konsantrasyonunun etkisinin %3 ve %5 konsantrasyonlarında olduğu bulunmuştur. %3 sukrozda optimum giderim 24 saatte R black R blue ve R red de %90 üzerinde olmuştur. İlk ölçümün alındığı 1. saat içinde %5 sukrozda renk giderimi Acid orange hariç diğer boyalarda %52- 84 arasında olmuştur. *Aspergillus Niger* biyokütlesi farklı sukroz konsantrasyonlarında gelişimi farklılık göstermiştir. %0 sukrozda fungus 24 saat içinde maksimuma ulaşmış takip eden günlerde biyokütlede artış kaydedilmemiştir. Belli bir süreye kadar, (sukroz konsantrasyonuna göre) biyokütlede artış renk giderimini etkilemektedir. Ancak 4. günden sonra gerçekleşen renk gideriminin biyokütle artışından çok üretilen organik asitle ilgisi olabilir.

Aspergillus Niger ile farklı sukroz konsantrasyonlarında uygulanan renk giderim işlemlerinde pH değişimleri incelenmiştir. İşlem süresi boyunca farklı sukroz oranlarında pH düşmektedir. Deney sonunda pH değerleri 2,4 ile 3,35 arasında değişmektedir. *Aspergillus Niger* içeren test grubu ve kontrolde birinci saat ölçümlerinde pH 3,8-4,30 arasında bulunmuş *Aspergillus Niger* içermeyen kontrol gruplarında birinci saat ölçümü 4,5-7,8 arasında olmuştur. Sukroz oranının artması ile pH değerinde azalma meydana gelmiştir. Ancak fungus içermeyen kontrol testlerinde deney süresi boyunca pH'da küçük bir azalma gözlenmiştir. Sukroz içermeyen ortamda, test grubunda başlangıç pH'ı 3,85 ve 4,31 arasında ölçülmüştür. 1. gün ölçümlerinde artış gerçekleşerek pH 5,87-6,31 arasında kaydedilmiştir. pH değerindeki artış 10. güne kadar devam etmiştir. 10 gün ölçümlerinde 6,91-8,12 arasında tespit edilmiştir. Kontrol grubu başlangıç pH ları her boya için farklılık göstermiştir. R black 5,82; R blue 4,56; A. Orange 7,88; R Yellow 5,9; R Red 5,77 *Aspergillus Niger* 'in tolere edebileceği, boyar madde derişimini saptamak amacı ile 20 ve 150 mg/L arasında farklı başlangıç boyar madde derişimlerinde renk giderim çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Boyar madde derişiminin zamanla arttığı ve boyar

madde derişimi artışı ile dengeye ulaşma süresinin uzadığı; birim mikroorganizma kütlesinde giderilen boya miktarlarının 36. saate kadar arttığı ve daha sonra dengeye ulaştığı gözlenmiştir.

Tekstil atık suyu hazırlanan mikrokolon jel den 1 ml/dakika hızı ile geçirilerek kolonda bulunan aktif *Aspergillus Niger* kültürü ile başarılı bir şekilde indirgenmiştir. Buna göre KOİ de %77,5 lik bir azalma gerçekleşmiştir. Renk %99,8 oranında giderilmiştir. Halbuki sentetik boyalarla kısa süreli temas da immobilize hücre ile yapılan renk giderimi daha düşük gerçekleşmiştir. Tekstil atık suyunda rengin gideriminin daha iyi olmasının nedeni, yapıdaki diğer maddelere bağlanmış olması ve bu durumun giderim etkinliğini artırmış olabileceğidir. Bu çalışma ile immobilize vital sistemlerin tekstil atık sularında gideriminin başarılı bir şekilde yapılabilceğı gösterilmiştir. Ancak vital mikroorganizma ile renk gideriminin gerçekleşmesi için uzun süreli temasın ve dolayısıyla canlı aktivitelerinin gerçekleşmesi gerekmektedir. Bu nedenle immobilize edilen hücrenin hareketli sistemlerde giderim yapılacak ortam ile uzun süre temash olması daha etkin ve sürekli giderim mekanizması elde edilmesine neden olacaktır.

KAYNAKLAR

- Abd El-Rahim, W. M., & Moawad, H., 2003. Enhancing bioremoval of textile dyes by eight fungal strains from media supplemented with gelatine wastes and sucrose. *Journal of basic microbiology*, 43(5), 367-375.
- Acuner, E., 2001. Tekstil endüstrisinden kaynaklanan boyarmaddelerin algler yardımıyla arıtımı, Yüksek lisans tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 102s.
- Ahmed T.A., Griffith M., Hincke M., 2007. Characterization and inhibition of fibrinhydrogel-degrading enzymes during development of tissue engineering scaffolds, *Tissue Eng.* 13, 1469–1477.
- Akkaya, G., 2005. Supranol Red 3BW (Acid Red 274) boyasının *Dicrenealla varia*'ya Biyosorpsiyonuna Ortam Koşullarının Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin, 93s.
- Aksu, Z. 2003. Reactive Dye Bioaccumulation By *Saccharomyces Cerevisiae*. *Process Biochem.*, 38:1437-1444
- Aksu, Z., and Tezer, S. 2005. Biosorbption of Reactive dyes on the green alga *Chlorella vulgaris*. *Process Biochemistry*, 40, 1347- 1361.
- Aksu, Z., Çağatay, Ş.Ç., 2006. Investigation of biosorption of Gemazol Turquoise Blue-G reactive dye by dried *Rhizopus arrhizus* in batch and continuous systems, *Separation Purification. Technology*, 48: 24-35.
- Alaton, I. A., & Teksoy, S., 2007. Acid dyebath effluent pretreatment using Fenton's reagent: process optimization, reaction kinetics and effects on acute toxicity. *Dyes and Pigments*, 73(1), 31-39.
- Amaral, P. F. F., Fernandes, D. L. A., Tavares, A. P. M., Xavier, A. B. M. R., Cammarota, M. C., Coutinho, J. A. P., & Coelho, M. A. Z., 2004. Decolorization of dyes from textile wastewater by *Trametes versicolor*. *Environmental Technology*, 25(11), 1313-1320.
- Aniş, P., & Eren, H. A., 1998. Boyahane Atıksularından Rengin Uzaklaştırılmasında Uygun Teknolojilerin Gözden Geçirilmesi. *Tekstil Terbiye & Teknik*, 3(31), 74-79.
- Anjaneyulu, Y., Sreedhara Chary, N. and Samuel Suman Raj, D., 2005. Decolourization of Industrial Effluents – Available Methods and Emerging Technologies A Review. *Rev. Env. Sci. Biotech.*, 4, 245–273.
- Arslan, H., 2004. Bazı Boyar Madde Gruplarının Aktif Çamur Biyokütlesi Tarafından Adsorplanabilme Özelliği. *Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi. Adana*.
- Assadi, M. M., & Jahangiri, M. R., 2001. Textile wastewater treatment by *Aspergillus niger*. *Desalination*, 141(1), 1-6.
- Audesirk, T., Bernal, C., Arnold, J., Bribiesca Correa, Gabriel, A., Budjac, B. A., Costa, M., ... & Moyano, J., 2008. *Biologia La Vida En La Tierra*, 8/E.
- Bae, J. S., Freeman, H. S., & Kim, S. D. (2006). Influences of new azo dyes to the aquatic ecosystem. *Fibers and Polymers*, 7(1), 30-35.
- Balcioglu, I. A., Arslan, I., & Sacan, M. T., 2001. Homogenous and heterogenous advanced oxidation of two commercial reactive dyes. *Environmental technology*, 22(7), 813-822.
- Banat, I. M., Nigam, P., Singh, D., & Marchant, R., 1996. Microbial decolorization of textile-dyecontaining effluents: a review. *Bioresource technology*, 58(3), 217-227.

- Barclay, S. ve Buckley, C., 2000. Waste Minimisation Guide for the Textile Industry : A Step Towards Cleaner Production (Volume 1).
- Breierová, E., Vajczikova, I., Sasinková, V., Stratilová, E., Fišera, M., Gregor, T., & Šajbidor, J., 2002. Biosorption of cadmium ions by different yeast species. *Zeitschrift für Naturforschung C*, 57(7-8), 634-639.
- Brüschweiler, B. J., Küng, S., Bürgi, D., Muralt, L., & Nyfeler, E., 2014. Identification of non-regulated aromatic amines of toxicological concern which can be cleaved from azo dyes used in clothing textiles. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 69(2), 263-272.
- Büyükdere, A., 2008. Tekstil Endustrisi Atıksularının Membran Teknolojileri İle Arıtılması ve Geri Kazanılması. Yüksek Lisans Tezi, İTÜ, İstanbul.
- Cardew, P. T., & Le, M. S., 1998. Membrane processes: a technology guide(Vol. 238). Royal society of chemistry.
- Cassidy, M.B., Lee, H., Trevors, J.T., 1996. Environmental applications of immobilized microbial cells: a review. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology* 16 (2), 79–101.
- Chang J. S., Chou C. and Chen S. Y., 2001. Decolorization of Azo Dyes with Immobilized *Pseudomonas luteola*. *Process Biochem.* 36: 757–763.
- Chang, J.S., Chou, C., Lin, Y.C., Lin, P.J., Ho, J.Y., Hu, T.L., 2001a. Kinetics characteristics of bacterial azo dye decolorization by *Pseudomonas luteola*. *Water Research* 35, 2841-2850.
- Chen, K. C., Wu, J. Y., Huang, C. C., Liang, Y. M., & Hwang, S. C. J., 2003. Decolorization of azo dye using PVA-immobilized microorganisms. *Journal of Biotechnology*, 101(3), 241-252.
- Cing, S., 2001. Tekstil Boyalarının Renginin Giderilminde Mikroorganizma Kullanımı. Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya.
- Cırık, K., 2010. Farklı Elektronik Alıcılarının Anaerobik Renk Giderme Verimine Etkisi. Doktora Tezi. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı.
- Cing, S., & Yesilada, O., 2004. Astrazon Red dye decolorization by growing cells and pellets of *Funalia troglia*. *Journal of basic microbiology*, 44(4), 263-269.
- Conneely, A., Smyth, W.F., McMullan, G., 1999. Metabolism of the phthalocyanine textile dye remazol turquoise blue by *Phanerochaete chrysosporium*. *FEMS Microbiology Letters*, 179, 333-337.
- Çapar, G., Yetiş, Ü. ve Yılmaz, L., 2004, Halı Boyama Atıksularının Membran Prosesleri İle Arıtımı, *İtü 9. Endüstriyel Kirlenme Sempozyumu*, 2-4 Haziran, 171-178
- Çed Rehberi-Tekstil Fabrikaları., 2009. Ankara: T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı, 18-19.
- Çevik, N., 2006, Tekstil Boyarmaddelerinin Membran Filtre Uygulaması İle Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.
- Demir, G., Özcan, H. K., Elmaslar, E., & Borat, M. (2006). Decolorization of Azo Dyes by the White Rot Fungus *Phanerochaete chrysosporium*. *Sigma*, 3.
- Dimile, E., 2005. “Tekstil Terbiye İşletmelerinde Atık Su Renginin Giderilmesi ”, Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi, İstanbul, Türkiye,
- Dong, X. J., Du, Z. Y., & Chen, Z., 2001. Decolorization of Direct Black 22 by *Aspergillus ficuum*. *Journal of Environmental Sciences*, 13(4), 472-475.

- Edens, W.A., Goins, T.Q., Dooley, D., Henson, J.M., 1999. Purification and characterization of secreted laccase of *Gaeumannomyces graminis* var. *tritici*. *Applied and Environmental Microbiology*, 65, 3071- 3074.
- El-Halwagi, M. M., 2006. *Process integration* (Vol. 7). Academic Press.
- El-Rahim, W. M. A., El-Arady, O. A. M., & Mohammad, F. H., 2009. The effect of pH on bioremediation potential for the removal of direct violet textile dye by *Aspergillus niger*. *Desalination*, 249(3), 1206-1211.
- EPA (2009). <http://water.epa.gov/drink/contaminants/upload/mcl-2.pdf> Europa Norm, 1994. EN ISO 7887.
- Ertuğrul, S., San, NO ve Dönmez, G., 2009. Boya (Remazol Mavi) ve kirli tekstil atıksuları yönetmek amacıyla maya hücreleri kullanılarak ağır metallerin işlenmesi. *Ekolojik mühendislik* , 35 (1), 128-134.
- Esther F., Tibor, C., Gyula, O., 2004. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environment International*, 30; 953– 971.
- Filibeli, A., Büyükkamacı, N., Ayol, A., 2000. Anaerobik Arıtma, Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Yayınları No:280, İzmir
- Fongsatitkul, P., Elefsiniotis, P., Yamasmit, A., & Yamasmit, N., 2004. Use of sequencing batch reactors and Fenton's reagent to treat a wastewater from a textile industry. *Biochemical Engineering Journal*, 21(3), 213-220.
- Fu, Y., & Viraraghavan, T., 2001. Fungal decolorization of dye wastewaters: a review. *Bioresource technology*, 79(3), 251-262.
- Fu, Y., & Viraraghavan, T., 2004. Column studies for biosorption of dyes from aqueous solutions on immobilised *Aspergillus niger* fungal biomass. *Water Sa*, 29(4), 465-472.
- Geçgel, C., 2009. Reactive Blue 4 Ve Bakır(II) İyonlarının Tekli Ve İkili Karışımlarının *Ulva rigida*'ya Biyosorbsiyonunun Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi. Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin.123s.
- Glenn, J.K., Gold, M.H., 1983. Decolorization of several polymeric dyes by the lignin degrading basidiomycete *phanerochaete chrysosporium*. *Applied and Environmental Microbiology*, 45, 1741-1747.
- Gottlieb, A., Shaw, C., Smith, A., Wheatley, A., & Forsythe, S., 2003. The toxicity of textile reactive azo dyes after hydrolysis and decolourisation. *Journal of Biotechnology*, 101(1), 49-56.
- Gökkuş, Ö., 2006. Dispers boyarmadde içeren tekstil endüstrisi atıksularından renk giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, 74 s.
- Göksungur, Y., Üren, S., & Güvenç, U., 2003. Biosorption of copper ions by caustic treated waste baker's yeast biomass. *Turkish Journal of Biology*, 27(1), 23-29.
- Gönder, Z.B., 2004. Fenton prosesi ve iyon değişimi kombinasyonu ile renkli atıksuların arıtımı, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Ü. Fen Bil. Ens. 97 s.
- Gürel, C., 2006. Tekstil atıksularından boyarmaddelerin elektokimyasal yükseltgeme ile giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Eskişehir, 80 s.
- Gürkan, E. H., & Çoruh, S., 2013. Tekstil Atıksularının Gideriminde Atık Döküm Kumlarının Kullanımı/Using of Waste Foundry Sands in Removal of Textile Wastewater. *Tarih Kültür ve Sanat Araştırmaları Dergisi*, 1(4), 531-544.
- Hameed, B. H., Din, A. M., & Ahmad, A. L., 2007. Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: kinetics and equilibrium studies. *Journal of hazardous materials*, 141(3), 819-825.

- Hatvani, N., & Mécs, I., 2001. Production of laccase and manganese peroxidase by *Lentinus edodes* on malt-containing by-product of the brewing process. *Process Biochemistry*, 37(5), 491-496.
- Heinfling, A., Martinez, M.J., Martinez, A.T., Bergbauer, M., Szewzyk, U., 1998. Purification and characterization of peroxidases from the dye-decolorizing fungus *bjerkandera adusta*. *FEMS Microbiology Letters*, 165, 43-50
- Hoffman A.S., 2002. Hydrogels for biomedical applications, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 200 (54), 62–73.
- Hosono, M., Arai, H., Aizawa, M., Yamamoto, I., Shimizu, K., & Sugiyama, M., 1993. Decoloration and degradation of azo dye in aqueous solution supersaturated with oxygen by irradiation of high-energy electron beams. *Applied radiation and isotopes*, 44(9), 1199-1203.
- Hu, T.L., 2001. Kinetics of azoreductase and assessment of toxicity of metabolic products from azo dyes by *Pseudomonas luteola*. *Water Science Technology* 43, 261-269.
- Kapdan, I. K., & Oztekin, R., 2003. Decolorization of textile dyestuff Reactive Orange 16 in fed-batch reactor under anaerobic condition. *Enzyme and microbial technology*, 33(2), 231-235.
- Kapdan, İ.A. ve Kargı, F., 2000. Atıksulardan Tekstil Boyar Maddesinin *Coriolus Versicolor* ile Dolgulu Kolon Reaktörde Giderimi, İ.T.Ü. 7. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu, İstanbul, 1-7.
- Karcher, S., Kornmüller, A., & Jekel, M., 1999. Removal of reactive dyes by sorption/complexation with cucurbituril. *Water science and technology*, 40(4), 425-433.
- Kargı, F., & Ozmihçı, S., 2004. Batch biological treatment of nitrogen deficient synthetic wastewater using *Azotobacter* supplemented activated sludge. *Bioresource technology*, 94(2), 113-117.
- Kariminiaae-Hamedani, H. R., Sakurai, A., & Sakakibara, M., 2007. Decolorization of synthetic dyes by a new manganese peroxidase-producing white rot fungus. *Dyes and Pigments*, 72(2), 157-162.
- Kasım M.T., 2007. Zeolit Sabit Yatakta Reaktif Azo Boyalarının Çözeltilerden Adsorpsiyon Yoluyla Giderilmesi -Projem İstanbul Araştırma Projesi- İstanbul
- Kim, T.-H., C. Park ve S. Kim., 2005. Water recycling from desalination and purification process of reactive dye manufacturing industry by combined membrane filtration. *Journal of Cleaner Production*, 13, 779-786.
- Kirby, N., Marchant, R., McMullan, G., 2000. Decolourisation of synthetic textile dyes by *Phlebia tremellusa*. *FEMS Microbiology Letters*, 188, 93-96.
- Kocaer, F. O., & Alkan, U., 2002. Boyar madde içeren tekstil atıksularının arıtım alternatifleri. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 7, 47-55.
- Kurt, U., 2007. Fenton ve elektrokimyasal yöntemlerle evsel atıksuların arıtılabilirliğinin araştırılması, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bil. Ens., 72 s.
- Lee K.Y., Mooney D.J., 2001 Hydrogels for tissue engineering, *Chem. Rev.* 101, 1869–1877.
- Libra, J. A., Borchert, M., Vigelahn, L., & Storm, T., 2004. Two stage biological treatment of a diazo reactive textile dye and the fate of the dye metabolites. *Chemosphere*, 56(2), 167-180.
- Lin, S. H., & Peng, C. F., 1994. Treatment of textile wastewater by electrochemical method. *Water research*, 28(2), 277-282.

- Lu, L., Zhao, M., & Wang, Y., 2007. Immobilization of laccase by alginate–chitosan microcapsules and its use in dye decolorization. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 23(2), 159-166.
- Machenbach, I., 1998. Membrane technology for dyehouse effluent treatment, *Membrane Technology*, 1998, 7-10.
- Mahramanlioğlu, M., Arkan, B., 2002. Kömürden Elde Edilen Adsorbent ile Boyarmadde Uzaklaştırılması. Türkiye 13 Kömür Kongresi Bildirileri Kitabı, 29-31 Mayıs Zonguldak, 205-215.
- Mazmancı, M. A., Ünyarar A., Eekurt, E.A., 2003. İdrimarene X3LR'nin İmmobilize Funguslar Tarafından Renk Giderimi. V. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi. Mersin Üniversitesi Müh. Fak. Çevre Mühendisliği Bölümü Çiftlikköy / Mersin, 196-207.
- Mielgo I., Moreira M.T., Feijoo G., Lema J.M., 2001. A packed-bed fungal bioreactor for the continuous decolourisation of azo-dyes (Orange II). *Journal of Biotechnology*. 89, 99-106.
- Mohorčič, M., Friedrich, J., & Pavkob, A., 2004. Decoloration of The Diazo Dye Reactive Black 5 By. *Acta Chim. Slov*, 51, 619-628.
- Mohorčič, M., Teodorovič, S., Golob, V., & Friedrich, J., 2006. Fungal and enzymatic decolourisation of artificial textile dye baths. *Chemosphere*, 63(10), 1709-1717.
- Morikawa, Y., Shiomi, K., Ishihara, Y., & Matsuura, N. (1997). Triple primary cancers involving kidney, urinary bladder, and liver in a dye worker. *American journal of industrial medicine*, 31(1), 44-49.
- Naumczyk, J., Szyprkiewicz, L. ve Zilio-Grandi, F., 1996. Electrochemical Treatment of Textile Wastewaters. *Water Science and Technology*, 34(11): 17-24.
- 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 effluents. *Applied Microbiology and Biotechnology* 53, 249-254.
- Öztürk, M., 2004. Pamuklu örme kumaşların reaktif boyalarla boyanması, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Pagga, U., Brown, D., 1986. The Degradation of Dyestuffs: Part II Behaviour of Dyestuffs in Anaerobic Biodegradation Tests. *Chemosphere*, 15(4): 479-491.
- Pak, D., & Chang, W., 1999. Decolorizing dye wastewater with low temperature catalytic oxidation. *Water science and technology*, 40(4), 115-121.
- Peppas N.A., Bures P., Leobandung W., Ichikawa H., 2000. Hydrogels in pharmaceutical formulations, *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 50, 27-46.
- Platzek, T., Krätke, R., & Schulz, C., 2010. [Cosmetic products: Safety aspects]. *Bundesgesundheitsblatt, Gesundheitsforschung, Gesundheitsschutz*, 53(6), 610-614.
- Pointing, S.B., Bucher, V.V.C., Vrijmoed, L.L.P., 2000. Dye decolorization by sub-tropical basidiomycetous fungi and the effect of metals on decolorizing ability. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 16, 199-205.
- Preetha, B. and Viruthagari, H., 2006. Bioaccumulation of chromium(VI), copper(II), Nickel(II) ions growing *Rhizopus arrhizus*. *Biochemical Engineering Journal*. 703, 00361- 5. Aksu, Z. 2003. Reactive dye bioaccumulation *Saccharomyces cerevisia*. *Process Biochemistry*, 10, 1437-1444.
- Qureshi, N., Lai, L.L., Blaschek, H.P., 2004. Scale-up of a high productivity continuous biofilm reactor to produce butanol by adsorbed cells of *Clostridium beijerinckii*. *Food and Bioproducts Processing* 82 (2), 164-173.

- Raghavacharya, C., 1997. Colour removal from industrial effluents: a comparative review of available technologies. *Chemical engineering world*, 32(7), 53-54.
- Raghukumar, C., Mohandass, C., Kamat, S., & Shailaja, M. S., 2004. Simultaneous detoxification and decolorization of molasses spent wash by the immobilized white-rot fungus *Flavodon flavus* isolated from a marine habitat. *Enzyme and Microbial Technology*, 35(2), 197-202.
- Rajaguru, P., Kalaiselvi, K., Palanivel, M. ve Subburam, V., 2000. Biodegradation of Azo Dyes in a Sequential Anaerobic-Aerobic System. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 54: 268-273.
- Rathore S., Desai P.M., Liew C. V., Chan, L.W, Heng P.W.S., 2013. Microencapsulation of microbial cells *Journal of Food Engineering* 116, 369–381.
- Reiter - Ülke Raporu Türkiye-Sayfa 3 - http://www.rieter.com/cz/machines-systems/newscenter/countryreports/?tx_damdownloadcenter_pi1%5Bfile%5D=174338&cHash=39b83cee22)
- Ren S.Z., Guo J., Cen Y.H., Sun G.P., 2006. Properties of a triphenylmethane dyes decolorization enzyme (TpmD) from *Aeromonas hydrophila* strain DN322. *Bioinfobank library. Appl. Microbiol. Biotechnol.* 46(5), 823-826.
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R. and Nigam, P., 2001. Remediation of Dyes in Textile Effluent: A Critical Review on Current Treatment Technologies with a Proposed Alternative, *Biores. Technology*, 77(3): 247-255
- Rosevear, A., 1984. Immobilised biocatalysts—a critical review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 34 (3), 127–150.
- Sahoo, D. K., & Gupta, R., 2005. Evaluation of ligninolytic microorganisms for efficient decolorization of a small pulp and paper mill effluent. *Process Biochemistry*, 40(5), 1573-1578.
- Salt, Y., Dinçer, S., Atmaca, M., İnanc, A. T., Gül, M. Z., Adıgüzelov, E., ... & Debik, E., 2006. Özel Ayırma İşlemlerinde Bir Seçenek: Membran prosesleri.
- Santos, A.Z.D., 2004. Neto, J.M.C., Regina, C., Tavares, G. and Costa, S.M.G. “Screening of Filamentous Fungi for the Decolorization of a Commercial Reactive Dye”, *J. Basic Microbiol.*, 44 (4): 288–295.
- Schwartz, H. G., 1967. Adsorption of selected pesticides on activated carbon and mineral surfaces. *Environmental Science Technology*. 1, 332–7.
- Sevimli, M.F., 2000. Tekstil endüstrisi atıksularından ozonlama ile renk giderimi ve ozonlamanın biyolojik arıtılabilirliğe etkisi, *Doktora Tezi, İ.T.Ü. Fen Bil. Ens.*, 216 s.
- Shanmugam, V., Kumari, M., Yadav K.D., 1999. n-Propanol as a substrate for assaying the lignin peroxidase activity of *Phanerochaete chrysosporium*. *Indian J. Biochem. Biophys.* 36, 39-43.
- Shelton, D. R., Khader, S., Karns, J. S., Pogell, B. M., 1996. Metabolism of twelve herbicides by *Streptomyces*. *Biodegradation*, 7: 129–36.
- Shu, L., T.D. Waite, P.J. Bliss, A. Fane ve V. Jegatheesan., 2005. Nanofiltration for the possible reuse of water and recovery of sodium chloride salt from textile effluent. *Desalination*, 172, 235-243.
- Silva, G. A., Czeisler, C., Niece, K. L., Beniash, E., Harrington, D. A., Kessler, J. A., & Stupp, S. I., 2004. Selective differentiation of neural progenitor cells by high-epitope density nanofibers. *Science*, 303(5662), 1352-1355.
- Silva, J.P., Sousa, S., Rodrigues, J., Antunes, H., Porter, J.J., Gonçalves, I. and Ferreira- Dias, S. 2004. Adsorption of Acid orange 7 dye in aqueous solutions by spent brewery grains. *Separation and Purification Technology*. 40, 309–315.
- Singh, A., 1998. Industrial membrane separation processes. *Chemtech*, 28(4), 33-44.

- Sivakumar, D., Gayathri, G., Nishanthi, R., Vijayabharathi, V., Das, S., & Kavitha, R., 2014. Role of fungi species in colour removal from textile industry wastewater. *International Journal of ChemTech Research*, 6(9), 4366-4372.
- Slokar, Y. and Majcen Le Marechal, A., 1998. Methods of decoloration of textile wastewaters, *Dyes and Pigments*, 37, 335-356.
- Smyth, W.F., Mcclean, S., O'kane, E., Banat, I., McMullan, G., 1999. Application of electrospray mass spectrometry in the detection and determination of remazol textile dyes. *Journal of Chromatography A*, 854, 259-274.
- Sumathi, S. and Manju, B.S., 2000. Uptake of Reactive textile dyes biyobirikim *Aspergillus foetidus*. *Enzyme and Microbial Technology*. 27, 347- 355.
- Swamy, J., Ramsay, J.A., 1999. The evaluation of white rot fungi in the decolorization of textile dyes. *Enzyme and Microbial Technology*, 24: 130-137.
- Şanlı, N., 2006. Deri sanayi atık sularının kimyasal koagülasyon ve elektrokoagülasyon ile arıtımı, Yüksek lisans tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, 98s.
- Şen, S., & Demirer, G. N., 2003. Anaerobic treatment of real textile wastewater with a fluidized bed reactor. *Water Research*, 37(8), 1868-1878.
- T.C. Milli Eğitim Bakanlığı, 2011. Tekstil Teknolojisi Temel Boyama-542TGD390 Ankara.
- T.C. Resmi Gazete, Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği. (25687), 31.12.2004.
- Tang,C. ve Chen,V., 2002. Nanofiltration of textile wastewater for water reuse. *Desalination*, 143, 11-20.
- Tekstil Sanayi için MET kılavuzu *TR-2008-IB-EN-03*. (2012). Entegre Kirlilik Önleme ve Kontrol, Ankara: T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 10-11.
- Tripathi, A., Sami, H., Jain, S.R., Vilorio-Cols, M., Zhuravleva, N., Nilsson, G., Jungvid, H., Kumar,A.,2010. Improved bio-catalytic conversion by novel immobilization process using cryogel beads to increase solvent production. *Enzyme and Microbial Technology*, 47 (1–2), 44–51.
- Tübitak., 2013. Boyar madde içere atıksı arıtma tesislerinin işletilmesine yönelik el kitabı 109G083. Ankara:Tübitak, 1-2.
- URL-1 <[http://biyotecnology.blogspot.com.tr/2013/05/tekstil atik sularinin aritilmasinda.html?view=sidebar](http://biyotecnology.blogspot.com.tr/2013/05/tekstil-atik-sularinin-aritilmasinda.html?view=sidebar)>, alındığı tarih: 10.05.2013
- URL-2 <http://tekstilsayfasi.blogspot.com.tr/2012/12/tekstilde-on-terbiye-islemleri.html> 21.12.2014
- URL-3 <<http://www.tekstiltek.com/kauz/id7.htm>> alındığı tarih : 21.12.2014
- URL-4 <http://tekstiltekstil.com/kasarlama-pisirme-ve-agartma-islemleri/#prettyPhoto> alındığı tarih : 15.01.2016
- URL-5 <<http://tekstilsayfasi.blogspot.com.tr/2013/01/tekstil-yuzeylerinde-terbiye-islemleri.html>> alındığı tarih : 22.12.2014
- URL-6 <http://tekstilsayfasi.blogspot.com.tr/2013/01/apre-islemleri-tanimi.html> alındığı tarih : 21.12.2014
- URL-7 <<http://tekstilsayfasi.blogspot.com.tr/2013/01/tekstil-yuzeylerinde-terbiye-islemleri.html>> alındığı tarih : 22.12.2014
- URL-8 <<http://www.tekstildershanesi.com.tr/?sec=haber&id=1602&title=tekstilde-boya-ve-boyarmaddeler-1>> alındığı tarih : 21.12.2014
- URL-9 <<http://www.tekstilisveren.org/images/haberler/docs/kasimdosyasi.pdf>> alındığı tarih 21.12.2014
- URL-10 < <http://www.tekstildershanesi.com.tr/makaleler/tekstil-urunlerinde-kimyasal-gereklilikler-ve-riksler.html>> alındığı tarih: 22.12.2014 (Tekstil

- Ürünlerinde Kimyasal Gereklikler ve Riskler, Neslihan SÖZER Intertek Test Hizmetleri A.Ş., Kimya Laboratuvar Müdürü)
- URL-11 <<http://www.trakyaevre.com/aritma-dosyasi.pdf>> alındığı tarih: 21.12.2014
- URL-12 <<http://www.deu.edu.tr/UploadedFiles/Birimler/16928/FUNGUSLAR.pdf>> alındığı tarih: 20.12.2015
- URL-13 <<http://www.hakkindabilgi.biz/mantarlar-hakkinda-kisa-oz-bilgi.html>> alındığı tarih: 20.12.2015
- URL-14 <http://numunepcb.com/pcb/renk.html> alındığı tarih : 08/04/2016
- Vanhulle, S., Enaud, E., Trovaslet, M., Billottet, L., Kneipe, L., Jiwan, J. L. H., ... & Marchand-Brynaert, J., 2008. Coupling occurs before breakdown during biotransformation of Acid Blue 62 by white rot fungi. *Chemosphere*, 70(6), 1097-1107.
- Wang, B. E., & Hu, Y. Y., 2007. Comparison of four supports for adsorption of reactive dyes by immobilized *Aspergillus fumigatus* beads. *Journal of Environmental Sciences*, 19(4), 451-457.
- Wong, Y., & Yu, J., 1999. Laccase-catalyzed decolorization of synthetic dyes. *Water Research*, 33(16), 3512-3520.
- Xinjiao, D., & Wenhai, C., 2003. Decolorization of anthraquinone dye by *Aspergillus ficuum* in various physiological states. *Journal of environmental biology/Academy of Environmental Biology, India*, 24(2), 181-186.
- Xu, X. R., Li, H. B., Wang, W. H., & Gu, J. D., 2004. Degradation of dyes in aqueous solutions by the Fenton process. *Chemosphere*, 57(7), 595-600.
- Yesilada, O., 1995. Decolorization of Crystal Violet by Fungi. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 11: 601-602.
- Young, L., & Yu, J., 1997. Ligninase-catalysed decolorization of synthetic dyes. *Water Research*, 31(5), 1187-1193.
- Zhang, F., Zhao, J., Shen, T., Hidaka, H., Pelizzetti, E., & Serpone, N., 1998. TiO₂-assisted photodegradation of dye pollutants II. Adsorption and degradation kinetics of eosin in TiO₂ dispersions under visible light irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 15(1), 147-156.
- Zhen, Z., & Yu, J., 1998. Stresses on immobilized *Phanerochaete chrysosporium* hyphae in submerged cultures for ligninase production. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 76(4), 784-789.
- Zylla R., Sojka-Ledakowicz J., Stelmach E., Ledokowicz S., 2006. "Coupling of membrane filtration with biological methods for textile wastewater treatments" *Desalination*, 198, 316-325.

ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : Ali ÖZCAN

Doğum Tarihi ve Yeri: 01.02.1981- Malatya

E-posta adresi : alozcan@gmail.com

EĞİTİM BİLGİLERİ (Kurum ve Yıl)

Ön Lisans : Açıköğretim Fakültesi, Adalet Bölümü, 2015-...

Lisans : Fırat Üniversitesi, Çevre Mühendisliği, 1999-2005

Yüksek Lisans : Aksaray Üniversitesi, Çevre Mühendisliği, 2013-...

Doktora :-

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLERİ

1. DSİ, Malatya – Stajyer Proje Stajı – 2001
2. Malatya Belediyesi Çevre Müdürlüğü - Stajyer İşletme Stajı -2002
3. Enmac Danışmanlık – Çevre Mühendisi- 2005 – 2006
4. İyidemirler Kireç Fab. Ltd.Şti. - Çevre Mühendisi - 2005-2006 (Yarı Zamanlı)
5. Oralgaz A.Ş -Sorumlu Müdür/Çevre Sorumlusu 2007 – 2010
6. T.C.Çevre ve Şehircilik Bakanlığı - Çevre Mühendisi – 2010 - ...
7. C Sınıfı İş Sağlığı ve Güvenliği Uzmanı

TEZDEN ÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER