

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**REAKTİVE BLACK 5 TEKSTİL BOYASININ BİYOGİDERİMİNDE
SURFAKTAN KULLANIMI**

Hatice Elçin ÖZKUZUCU

BİYOLOJİ ANABİLİM DALI

**ANKARA
2021**

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

REAKTİVE BLACK 5 TEKSTİL BOYASININ BİYOGİDERİMİNDE SURFAKTAN KULLANIMI

Hatice Elçin ÖZKUZUCU

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Biyoloji Anabilim Dalı

Danışman Prof. Dr. Sevgi ERTUĞRUL KARATAY

Gerçekleştirilen tez çalışmasında tekstil sanayisinde önemli bir kullanım alanına sahip olan Reaktif Black 5 (RB5) boyasının *Candida tropicalis* ile biyosorpsiyon potansiyeli üzerine Setiltrimetilamonyum Bromür (CTAB) surfaktanının etkisi araştırılmıştır. Başlangıç boya (91.3-1030 mg/L) ve surfaktan katkısı, pH (2-10) gibi biyosorpsiyona etki eden bazı önemli parametrelerin biyosorpsiyona olan etkileri araştırılmıştır. Yapılan deneyler için adsorpsiyon dengesinin matematiksel olarak tanımlanmasında Langmuir ve Freundlich model sabitleri hesaplanmıştır. Ek olarak ikinci derece kinetik modellerinden biyosorpsiyon kinetik hız sabitleri açıklanmıştır. Çalışma sonucunda 1 g/L *C. tropicalis* biyokütlesi ile en yüksek RB5 biyogiderimi 0.5 mM CTAB içeren ortamda 91.3 mg/L RB5 varlığında pH 2 de %93.0 olarak bulunmuştur. Surfaktan içermeyen ortamda ise bu değerin sadece %70.4 olduğu görülmüştür. Belirtilen ortamlarda qe değerleri sırasıyla 84.9 ve 70.4 mg/g olarak hesaplanmıştır. Yapılan tüm deneyler sonucunda adsorpsiyon dengesinin Langmuir modeline uyduğu belirlenmiştir. Hesaplama sonucunda en yüksek Q ve b sabitleri surfaktan varlığında sırasıyla 352.1 mg/g ve 0.0663 L/mg olarak hesaplanmıştır. Yapılan tez çalışması melaslı besiyerinde geliştirilen *C. tropicalis* biyokütlesinin endüstride yaygın kullanım alanına sahip RB5 boyasının gideriminde umut vadeden bir ajan olduğunu ve CTAB kullanımının biyosorpsiyon prosesini oldukça iyileştirdiğini göstermektedir.

Şubat 2021, 51 sayfa

Anahtar Kelimeler: *Candida tropicalis*, biyosorpsiyon, Reaktif Black 5, surfaktan, CTAB

ABSTRACT

Master's Thesis

THE USAGE OF SURFACTANTS FOR BIOSORPTION OF THE TEXTILE DYE REACTIVE BLACK 5

Hatice Elçin ÖZKUZUCU

Ankara University
Graduate Scholl of Natural and Applied Sciences
Department of Biology

Supervisor: Prof. Dr. Sevgi ERTUĞRUL KARATAY

In this thesis, the effect of Cetyltrimethylammonium Bromide (CTAB) surfactant on the biosorption potential of Reactive Black 5 (RB5) dye, which has an important area of use in the textile industry, by *Candida tropicalis* was investigated. The effects of some important parameters such as initial dye loading (91.3-1030 mg/L), surfactant supplementation and pH (2-10) on biosorption were investigated. Langmuir and Freundlich model constants were calculated for the mathematical description of the adsorption equilibrium for the experiments. In addition, biosorption kinetic rate constants from quadratic kinetic models were explained. As a result of the study, the highest RB5 biobiosorption was obtained as 93.0% from 1 g/L *C. tropicalis* at pH 2 in the presence of 91.3 mg/L RB5 in a medium containing 0.5 mM CTAB. Without CTAB, this value was found as only 70.4%. In the same media, q_e values were calculated as 84.9 and 70.4 mg/g, respectively. As a result of all the experiments, it was determined that the adsorption equilibrium fit the Langmuir model. As a result of the calculation, the highest Q^0 and b constants were calculated as 352.1 mg/g and 0.0663 L/mg, respectively, in the presence of surfactant. The thesis study shows that *C. tropicalis* biomass which cultivated in molasses medium is a promising agent for removal of RB5 dye, which is widely used in the industry, and the use of CTAB significantly improves the biosorption process.

February 2021, 51 pages

Key Words: *Candida tropicalis*, biosorption, Reactive Black 5, surfactant, CTAB

TEŞEKKÜR

Bu tezin hazırlanmasında kıymetli bilgi, birikim ve tecrübeleri ile bana yol gösterici olan ve desteğini her zaman yanımda hissettiğim çok değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Sevgi ERTUĞRUL KARATAY'a (Ankara Üniversitesi Biyoloji Bölümü) ve Sayın Prof. Dr. Gönül DÖNMEZ'e (Ankara Üniversitesi Biyoloji Bölümü) teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmasının her bir aşamasında desteğini ve yardımını esirgemeyen Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Biyoloji Bölümü Biyoteknoloji Laboratuvarındaki Arş. Gör. Dr. Ekin DEMİRAY hocama ve Arş. Gör. Dr. Hande GÜNNAN YÜCEL'e (Haccettepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği) teşekkürlerimi sunarım.

Tüm yaşamım boyunca bana, maddi ve manevi desteklerini fazlasıyla sunan, haklarını asla ödeyemeyeceğim sevgili babam Hasan ÖZKUZUCU ve sevgili annem Fatma ÖZKUZUCU'ya sonsuz teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Bu zorlu süreçte her zaman yanımda olan ve desteğini esirgemeyen canım kardeşim Karya Gülçin ÖZKUZUCU'ya teşekkürlerimi sunarım.

Hatice Elçin ÖZKUZUCU
Ankara, Şubat 2021

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI	
ETİK.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	iv
SİMGELER DİZİNİ ve KISALTMALAR	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	6
2.1 Tekstil Endüstrisi ve Tekstil Atık Sularının Genel Özellikleri	6
2.2 Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Boyaların Özellikleri ve Sınıflandırılması	7
2.2.1 Azo boyalar	8
2.2.2 Antrakinon boyalar.....	9
2.2.3 İndigo boyalar	9
2.2.4 Ftalosiyanın boyalar.....	9
2.2.5 Kükürt boyaları.....	10
2.2.6 Nitro ve Nitrosa boyalar	10
2.2.7 Reaktif boyalar	10
2.2.8 Dispers boyalar.....	11
2.2.9 Asidik boyalar	11
2.2.10 Bazik boyalar.....	11
2.2.11 Direkt boyalar	12
2.2.12 Vat boyalar	12
2.3 Tekstil Atık Su Arıtımında Kullanılan Fiziksel Yöntemler	12
2.3.1 Koagülasyon-flokülasyon yöntemi.....	13
2.3.2 Adsorpsiyon yöntemi	13
2.3.3 Membran filtrasyon yöntemi	14
2.3.4 İyon değişim yöntemi	14
2.4 Tekstil Atık Su Arıtımında Kullanılan Kimyasal Yöntemler	14
2.4.1 Oksidasyon yöntemi.....	14
2.5 Tekstil Atık Su Arıtımında Kullanılan Biyolojik Yöntemler	15
2.5.1 Aerobik arıtım	15
2.5.2 Anaerobik arıtım.....	16
2.5.3 Biyoremediasyon	16
2.5.4 Biyodegradasyon	17
2.5.5 Biyoakümüülasyon (Biyobirikim).....	17
2.5.6 Biyosorpsiyon	18
2.6 Biyosorpsiyonda Kullanılan Mikroorganizmalar	19
2.7 Surfaktanlar	21
2.7.1 Anyonik surfaktanlar	21
2.7.2 Katyonik surfaktanlar	21
2.7.3 Noniyonik surfaktanlar	21
2.7.4 Zwitteriyonik surfaktanlar.....	22
2.8 Biyosorpsiyon Çalışmaları.....	22

3. MATERİYAL ve YÖNTEM.....	25
3.1 Materyal	25
3.1.1 Mikroorganizma kaynağı	25
3.1.2 Çalışmada kullanılan boya	25
3.1.3 Çalışmada kullanılan surfaktan	26
3.2 Yöntem	26
3.2.1 Melash besiyerinin hazırlanması.....	26
3.2.2 Boya stok solüsyonunun hazırlanması.....	26
3.2.3 Biyosorbentin hazırlanması	27
3.2.4 Surfaktan stoğu hazırlanması.....	27
3.2.5 Biyosorpsiyon deney düzeneğinin hazırlanması	27
3.2.6 Başlangıç pH değerinin biyosorpsiyona etkisi	27
3.2.7 Başlangıç boya konsantrasyonlarının biyosorpsiyona etkisi	28
3.2.8 Başlangıç surfaktan konsantrasyonunun biyosorpsiyona etkisi	28
3.2.9 Zamanın biyosorpsiyona etkisi.....	28
3.3 Analiz Yöntemleri	28
3.3.1 Spektrofotometrik analiz.....	28
3.3.2 Adsorpsiyonun denge modellemesi ve model sabitlerinin bulunması.....	28
4. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	31
4.1 Başlangıç pH Değerinin ve Surfaktan Konsantrasyonunun Biyosorpsiyona Etkisi	31
4.2 Başlangıç RB5 Konsantrasyonunun Biyosorpsiyona Etkisi.....	32
4.3 RB5 Adsorpsiyonunun Denge Modellemesi ve Model Sabitlerinin Bulunması.....	33
4.4 RB5 Adsorpsiyonunun İkinci Derece Denge Modellemesi.....	37
5. TARTIŞMA	39
5.1 Başlangıç pH Değerinin ve Surfaktan Konsantrasyonunun Biyosorpsiyona Etkisi	39
5.2 Başlangıç RB5 Konsantrasyonunun Biyosorpsiyona Etkisi.....	40
5.3 RB5 Adsorpsiyonunun Denge Modellemesi ve Model Sabitlerinin Bulunması.....	41
5.4 Sonuç ve Öneriler.....	43
KAYNAKLAR	44
ÖZGEÇMİŞ.....	51

SİMGELER DİZİNİ ve KISALTMALAR

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Amonyum sülfat
KH_2PO_4	Potasyumdihidrojen fosfat
HCl	Hidrojen klorür
NaOH	Sodyum hidroksit
b	Adsorplanan bileşenin adsorbentle arasındaki bağın kuvvetini ve adsorbente bağlanma enerjisi ile ilgili Langmuir sabiti (L/mg)
C_{den}	Biyosorpsiyon ortamında dengede absorplanmadan kalan bileşen derişimi (mg/L)
C_0	Başlangıç konsantrasyonu
g	Gram
Kg	Kilogram
K_F	Adsorplanan maddeye, sıcaklığa, adsorbente bağlı olarak, adsorpsiyon kapasitesinin büyüklüğü ile ilgili Freundlich sabiti $(\text{mg/g}) (\text{L/mg})^{1/n}$
n	Freundlich adsorpsiyon modelindeki adsorpsiyon derecesini gösteren sabit
C_{den}	Boya çözeltisindeki denge derişimi (mg/L)
C_e	Denge derişimi
Q^0	Langmuir adsorpsiyon modelinde yüzeyde tam bir tek tabaka oluşturmak için, adsorbentin birim kütlesi başına adsorplanan bileşen miktarı (mg/g)
q_m	Kurutulmuş bir gram hücredeki maksimum boya miktarı (mg/g)
Q_{den}	Dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan bileşen miktarı (mg/g)
R^2	Korelasyon katsayısı
M	Molarite
mM	Mili Molar
nm	Nanometre
t	Zaman (dak)
T	Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)
UV	Ultra viole

Kısaltmalar

Cu	Bakır
Rpm	Dakikada devir
Co	Kobalt
Ni	Nikel
Pt	Platin
RB5	Reaktif Black 5
CTAB	Setiltrimetil amonyum bromür

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1	Reactive Black 5'in kimyasal yapısı (https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/306452?lang=en&region=TR).....	25
Şekil 4.1	RB5 için doğrusallaştırılan Langmuir adsorpsiyon denge grafiği	34
Şekil 4.2	RB5 için doğrusallaştırılan Freundlich adsorpsiyon denge grafiği	35
Şekil 4.3	CTAB ile muamele edilmiş ve edilmemiş <i>C. tropicalis</i> hücrelerine RB5 biyosorpsiyonunda elde edilen denge verilerinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerinden bulunan adsorpsiyon izotermeleriyle karşılaştırılması	37



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1	Boyaların yapısı ve uygulama alanlarına göre sınıflandırılması	8
Çizelge 4.1	CTAB ile muamele edilen ve edilmeyen <i>C. tropicalis</i> hücrelerinin farklı pH değerlerinde RB5 biyosorpsiyonu	31
Çizelge 4.2	CTAB ile muamele edilmeyen <i>C. tropicalis</i> hücrelerinin farklı başlangıç boya konsantrasyonlarında biyosorpsiyonu	33
Çizelge 4.3	CTAB ile muamele edilen <i>C. tropicalis</i> hücrelerinin farklı başlangıç boya konsantrasyonlarında biyosorpsiyonu	33
Çizelge 4.4	CTAB ile muamele edilmiş ve edilmemiş <i>C. tropicalis</i> hücrelerine RB5 biyosorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerinden elde edilen model sabitleri.....	35
Çizelge 4.5	CTAB ile muamele edilmiş ve edilmemiş <i>C. tropicalis</i> hücrelerine RB5 biyosorpsiyonunda elde edilen deneysel qe değerlerinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerinden bulunan qe değerleriyle karşılaştırılması	38

1. GİRİŞ

Tekstil endüstrisinin sebep olduğu su kirliliği günümüzün en önemli çevre sorunlarından biridir. Ürüne uygulanan kimyasallar ve boyar maddeler suya aktarılmakta ve suyun karakteristik özelliğini değiştirerek kirliliğine neden olmaktadır. Bu maddeler suya karıştığında gözle görülür bir kirliliğe neden olurken, sucul ortamda yaşayan canlıları da olumsuz yönde etkilemektedir.

Tekstil endüstrisinde boyama ve baskı uygulamaları için yüksek miktarda su kullanılmaktadır. Özellikle kumaş boyaması için kullanılan su boyanın türüne bağlı olarak değişmekte olup, 1 kg kumaş için 30-50 litre arasında değişmektedir. Endüstriyel su kirliliğinin yüzde 17 ila 20'sinin kumaşa uygulanan tekstil boyama ve terbiye işleminden kaynaklandığı belirtilmektedir (Upadhyay vd. 2012).

Tekstil ürünlerinde gözlenen artış farklı yapıda boyaların kullanılmasına neden olmaktadır. Bu nedenle de dünya çapında 3600' den fazla bireysel tekstil boyası üretilmekte ve dünyadaki boyar maddelerin yıllık üretiminin 7×10^5 tondan fazla olduğu bilinmektedir. Kullanılan boyar maddelerin %10-15' inden fazlasının sentez ve boyama işlemleri sırasında çevreye karıştığı da tahmin edilmektedir (Khehra vd. 2006; Upadhyay vd. 2012).

Tekstil endüstrisinde üretim süreçlerinden kaynaklanan atıkların aktarıldığı sularda sentetik boyalar, bazlar, asitler, deterjanlar, tuzlar, oksidanlar, surfaktanlar, inhibitör bileşikler, yağ ve toksik maddeler de bulunmaktadır (Life vd. 2015).

Boyalar ve çeşitli atık maddelerin suyun yüzeyinin bulanıklaşmasına neden olmakta ve buna bağlı olarak güneş ışığının suyun içerisine girmesine engel olmaktadır. Bu durum fotosentezi olumsuz etkileyerek suyun oksijen oranını azaltmaktadır. Oksijen miktarında ki azalma canlı yaşamını olumsuz etkilemektedir. Bunun yanı sıra kirletilmiş suyun nehre ya da toprağa aktarılması da bu durumun olumsuz sonuçlarından biridir (Upadhyay vd. 2012).

Tekstil endüstrisinde kullanılan boyalar arasında tekstil ürünlerinin solmasını engellemek amacıyla kumaştan ayrılmayı güçleştirenlerin tercih edilmesi boyaların ortamdaki zor uzaklaştırılmasına da sebep olmaktadır. Bu boyaların kullanılması toksisiteyi ve kanserojen etkiyi de arttırmaktadır (Gürses vd. 2016).

Tekstil endüstrisinde boyaların dışında kullanılan kimyasal maddelerin biri de yüzey aktif maddelerdir. Sürfaktanlar, tekstil endüstrisinde boya dağılımını düzenleme ve çözücü özelliklerinden dolayı kullanılmaktadır (Kartal ve Akbaş, 2005).

Sürfaktanlar, adsorbe edilmiş yüzey aktif maddelerin Van der Waals'ın çekici kuvvetini ve elektrostatik kuvvetini değiştirebilmektedir. Bu sebeple parçacık-yüzey etkileşim kuvvetlerini değiştirerek yüzeylerden parçacıkların uzaklaşmasını artırmaktadır (Zhu vd. 2016).

Yüzey aktif madde olarak bilinen surfaktanların yapısında, polar olmayan bir kuyruk ve polar kafa grubu bulunmaktadır. Sürfaktanlar bu özelliklerinden ötürü de su ve diğer sıvıların yüzey gerilimini azaltma ve çözeltide küresel misel oluşturma özelliklerine sahiptir (Kodal ve Aksu, 2017).

Sürfaktanlar, hidrofilik kısmın yüküne göre: iyonik olmayan, anyonik, katyonik ve zwitteriyonik olmak üzere dört gruba ayrılmaktadır. Sürfaktanlar, madencilik ve petrol endüstrilerinde hammaddelerin geri kazanımında kullanılmalarının yanı sıra boya ürünlerinin kalitesinin artırılmasında da kullanılmaktadır (Aksu vd. 2010).

Tekstil atık sularında bulunan kirliliği ortadan kaldırmak için çeşitli arıtım yöntemleri kullanılmaktadır. Tekstil atık su arıtımı için fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler verimli bir şekilde uygulanmaktadır. Atık suyun karakteristik özelliğine göre de arıtım yöntemi değişmektedir (Holkar vd. 2016).

Yaygın kullanılan fiziksel giderim yöntemleri koagülasyon-flokülasyon, adsorpsiyon, iyon değişimi ve membran filtrasyon işlemidir. Fiziksel yöntemlerin dezavantajları,

ortamdaki renk gideriminin düşük olması ve çok miktarda çamur üretmesidir (Rashid vd. 2020). Fiziksel yöntemlerden biri olan adsorpsiyon yönteminin kullanım avantajları arasında farklı yapıda ve çeşitte boya içeren atık sularda renk gideriminin yüksek olması bulunmaktadır (Holkar vd. 2016).

Kimyasal yöntemler atık suları nötralize etmek, oksitlemek ve dezenfekte etmek için kimyasalların kullanımını içerir. Kimyasal yöntemler kimyasal oksidasyon ve ileri oksidasyon yöntemleri olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Bu yöntemler bir arada uyumlu çalışılabildiği gibi ayrı ayrı da uygulanabilmektedir (Rashid vd. 2020).

Kimyasal atık su arıtım yöntemleri kolloidal karışımlar ve çözünmüş katı maddelerin çoğunu ortamdan uzaklaştırdığı için tercih edilmektedir. Kimyasal yöntemlerin dezavantajları, oluşan yan ürünlerin işlenmesinin zor ve büyük bir çevresel kirliliğe sebep olması, kimyasal yöntemin kullanılması için yüksek enerji gerektirmesi ve ekonomik olmaması şeklinde sıralanmaktadır (Rashid vd. 2020).

Biyolojik yöntemler, çoğunlukla biyolojik olarak bozunabilen bileşenlerin uzaklaştırılması için tercih edilmektedir. Kullanılan mikroorganizmalar, organik kirletici maddelerin yapısını bozmakta, biyokimyasal oksijen ihtiyacını ve askıda bulunan katı maddeleri azaltmaktadır. Biyolojik yöntemler aerobik, anaerobik, biyosorpsiyon ve biyoakümülyasyon olmak üzere dört gruba ayrılır. Biyolojik yöntemlerin avantajları arasında çevre dostu, uygun maliyetli, azaltılmış çamur ve zararsız metabolit oluşumu bulunmaktadır. Bununla birlikte bu yöntemlerin dezavantajları arasında, kullanılacak yöntem için uygun ortam oluşturulmasının zor olması, sürecin yavaş olması ve zayıf renk giderme gibi etkenler bulunmaktadır (Rashid vd. 2020).

Biyosorpsiyon hem canlı hem de ölü hücreler ile uygulanmaktadır. Canlı hücrelerin kullanıldığı biyosorpsiyon çalışmalarında temel mekanizma hücre dışı enzimler ile boyaların veya diğer maddelerin biyolojik olarak bozunmasıdır. Ölü hücrelerin kullanıldığı çalışmalarda temel mekanizma ise adsorpsiyon, biriktirme ve iyon değişimidir. Ölü ve canlı hücrelerin reaktif boya biyosorpsiyon özellikleri

karşılaştırıldığında 30 mikrobiyal hücrenin 28'inin ölü formunun %64'ünün Reaktif Black 5 boyasının adsorban yeteneğinin yüksek olduğu görülmüştür (Fu, 2001).

Atık suların toksik özelliğini ortadan kaldırması ve maliyetlerinin düşük olması biyolojik arıtım yöntemlerinden biyosorpsiyonu avantajlı kılmaktadır (Robinson vd. 2001). Ayrıca kullanılan biyokütlelerin ölü olması nedeniyle büyümenin olmaması, giderimin metabolizmadan bağımsız olarak gerçekleşmesi ve toksik etkinin bulunmaması gibi avantajlara da sahiptir (Chojnacka, 2010).

Boya gideriminde mikroorganizmalar sıklıkla kullanılmaktadır. En yaygın kullanılan mikroorganizmalar arasında *Candida* cinsi tek hücreli ve aerob mayalar da bulunmaktadır. Boyutları $(1-8) \times (1-6.0)$ µm aralığındadır. Yaşayabildikleri optimum sıcaklık 25–30 °C ve optimum pH: 4.0–6.0'dır. Etanol üretimi ve mikrobiyal lipaz sentezi gibi özellikleriyle biyoteknolojik alanda kullanılmaktadır. Bununla birlikte gıda sanayinde de kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra yüzey gerilimini azaltma ve köpük meydana getirme gibi özelliklerinden dolayı biyo yüzey aktif madde olarak biyoremediasyon işlemlerinde kullanılmaktadır. *Candida utilis* mayaları tarafından sentezlenen glukomannanlar ise metal iyonlarının tutulmasını sağlamaktadır (Kieliszek vd. 2017).

Candida antarctica cinsi maya tarafından üretilen hücre dışı lipazlar, trigliseritlerin ve belirli yağ asitlerin oranının artırılması için kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra *C. antarctica* tarafından üretilen lipaz-B biyodizel ve ilaç üretiminde de kullanılmaktadır (Maria vd. 2005).

C. shehatae, *C. pseudotropicalis*, *C. arabinofementans* ve *C. kefyr* etanol üretme özelliğine sahip *Candida* türleridir. *Candida* türlerinin biyoteknolojide kullanılma sebepleri arasında sitrik asit , etanol, ksilitol , eritritol , biyo yüzey aktif maddeler ve ekzopolisakkaritler gibi hücre dışı maddelerin üretilmesidir (Kieliszek vd. 2017).

Bu tez çalışmasında; *Candida tropicalis* biyokütlesi ile Reaktif Black 5 boyasının biyosorpsiyonu araştırılmıştır. Ek olarak katyonik surfaktan setiltrimetil amonyum bromür (CTAB) biyosorpsiyona etkisi ve başlangıç biyokütle miktarı, başlangıç boya miktarı, pH gibi biyosorpsiyon sürecini etkileyen bazı önemli parametrelerin optimizasyonu araştırılmıştır.



2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1 Tekstil Endüstrisi ve Tekstil Atık Sularının Genel Özellikleri

Tekstil endüstrisi dünya genelinde aktif ve ekonomik gelişmeyi etkileyen bununla birlikte fazla su kullanılan ve kirliliğe sebep olan bir sektördür. Tekstil ürünlerinin üretim aşaması uzun ve karmaşık olmakla birlikte en önemli adım boyamadır. Tekstil endüstrisinde kirliliğin başlıca sebepleri boyaların ve pigmentlerin kullanılmasıdır. Kullanılan bu boyaların kumaşa tutunma gücü zayıf olduğundan fazla miktarda boyalı atık su oluşmaktadır. Bunun yanı sıra ürünün renginin solmasını engellemek için kullanılacak materyale daha güçlü tutunan dirençli boyalar kullanılmaktadır (Holkar vd. 2016; Heynes vd. 2020).

Tekstil endüstrisinde üretim süreçlerinden kaynaklanan atıkların aktarıldığı sularda sentetik boyaların yanı sıra, bazılar, asitler, deterjanlar, tuzlar, oksidanlar, surfaktanlar, inhibitör bileşikler, yağ ve toksik maddeler de bulunmaktadır (Life vd. 2015).

Atık sularda bulunan çeşitli maddeler suyun pH ve sıcaklık gibi özelliklerini değiştirebilmektedir. Suyun karakteristik özelliğinin değişmesi, kullanılan boyaların ve pigmentlerin biyolojik bozunabilirliğinin olmamasından dolayı sucul fauna ve floranın ekolojik koşullarında önemli değişimlere sebep olmaktadır. Kimyasal maddelerin suyun yüzeyini bulanıklaştırması sonucu fotosentetik canlıların fotosentez faaliyetleri engellenmekte ve oksijen üretimi azalmaktadır. Bunun sonucunda bazı alg türlerinin çoğalması ile birlikte ötrifikasyon meydana gelmektedir. Atık suların arıtılmadan göllere veya nehirlerle karışması büyük bir tehlikeye sebep olmaktadır. Bunun yanı sıra tekstil endüstrisinde çeşitli işlemlerde kullanılan kimyasal maddelerin toksik ve kanserojen etkisi olduğu da bilinmektedir. Bu durum insan sağlığını da olumsuz şekilde etkilemektedir (Berradi vd. 2019; Samsami vd. 2020).

Tekstil endüstrisinde su kullanımı bir diğer sorundur. Elyaf oluşturma ve boyama işlemlerinde fazla miktarda içme suyu kullanılmakta olup 1 kg tekstil malzemesi

üretiminde yaklaşık 200 litre su kullanıldığı tahmin edilmektedir (Yaseen ve Scholz, 2018).

Boya ve çeşitli atıkların sebep olduğu bu kirlilik alıcı su kaynaklarına aktarılmadan önce temizlenmesi gerekmektedir. Temizleme yöntemleri suyun karakteristik özelliğine bağlı olarak değişmekle birlikte fiziksel, kimyasal ve biyolojik olmak üzere 3 temel yöntemde gerçekleştirilmektedir. Her bir yöntem tek başına kullanılabildiği gibi birleştirilerek de uygulanabilmektedir (Holkar vd. 2016).

2.2 Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Boyaların Özellikleri ve Sınıflandırılması

Tekstil endüstrisinde farklı ürünlerin renklendirilmesinde kullanılan kimyasal maddeler boya olarak adlandırılmakla birlikte temel olarak ışığı emen ve görünen bölgeye renk veren kompleks doymamış organik maddelerdir. Boyaların temelini bitkiler ve hayvanlardan elde edilen organik boyalar oluşturmaktadır. Son 150 yıldır ise sentetik olarak üretilen boyalar doğal boyaların yerini almaktadır (Benkhaya vd. 2020).

Boya molekülleri iki ana bileşenden oluşur: renk üretmekten sorumlu kromoforlar ve moleküle suda çözünebilir özellik kazandıran ve böylece dokuya karşı daha fazla afinite sağlayan yardımcı maddelerden oluşmaktadır (Bouraie ve Din, 2016).

Dünya çapında tekstil endüstrisi için yılda yaklaşık 700.000 ton sentetik boya üretilmekte ve bu boyaların yaklaşık %10' u boyama ve kumaş işleme süreçleri sonrasında atık olarak çevreye aktarılmaktadır (Benkhaya vd. 2020).

Tek başına tekstil sektörü, çeşitli kumaşları boyamak için üretilen toplam boyaların yaklaşık %60' ını tüketmektedir (Oguntimein, 2015).

Boyalar temelde türetildikleri yere göre doğal ve sentetik olmak üzere iki grupta sınıflandırılır. Doğal boyalar ilk kullanılan, bitki ve hayvan kaynaklı boyalardır. Endüstrinin gelişmesi ile birlikte doğal boyalar boyama işleminde yetersiz kalmıştır. Bu

sebeple sentetik boyalar üretilmeye başlanmıştır. Bununla birlikte sentetik boyaların üretimindeki artış nedeniyle bu boyaları sınıflandırma ihtiyacı duyulmuştur. Sentetik boyalar genel olarak kromofor yapısı, renk indeksi ve endüstriyel uygulama yöntemlerine bakılarak sınıflandırılmaktadır. Bununla birlikte ortak boya sınıfları için kimyasal sınıflandırma da uygulanmaktadır (Yagup vd. 2014; Benkhaya vd. 2020).

Çizelge 2.1 Boyaların yapısı ve uygulama alanlarına göre sınıflandırılması

Kromofor grubuna göre boyalar	Kimyasal yapılarına göre boyalar	Endüstriyel uygulama yöntemlerine göre boyalar
Azo	Azo	Reaktif
Siyanin	Antrakinin	Dispers
Ksanten	İndigo	Asit
Nitro	Kükürt	Bazik
Kiniyon imin	Nitro	Direkt
İndigo	Nitrosa	Vat
Akridin	Ftalosiyanın	Kükürt
Oksazin		Azo
Antrakinin		
Triaril metan		
Phthalein		
Trifenil metil		
Nitrosa		
Diaril metan		

2.2.1 Azo boyalar

Azo boyalar: kağıt imalatı, baskı, tekstil gibi alanlarda yaygın olarak kullanılan en önemli sentetik boyaları oluşturmaktadır. Azo boyalar toplam boyaların %60' dan fazlasını oluşturmakla birlikte, endüstride bu kullanım toplam boyaların yaklaşık %70'ini oluşturmaktadır. Bu bileşikler, iki simetrik ve / veya asimetrik özdeş veya azo olmayan alkil veya aril radikalini birleştiren fonksiyonel grup (-N = N-) ile karakterize edilmektedir. Genel olarak bir azo boyanın kimyasal yapısı bir omurga, yardımcı renk grupları, kromoforik gruplar ve çözündürücü gruplar ile temsil edilir. Azo boyalarının rengi, azo bağları ve bunlarla ilişkili kromoforlar ve oksokromlar tarafından belirlenir (Benkhaya vd. 2020).

Azo boyalarının %60 ila %70 oranında kanserojen maddelerden oluştuğu ve kimyasal yapıları nedeniyle biyolojik olarak parçalanmaya dirençli oldukları bilinmektedir (Benkhaya vd. 2020).

2.2.2 Antrakinon boyalar

Antrakinon boyalar, boyalar içerisinde azo boyalardan sonraki en önemli ikinci sınıftır (Saranraj ve Stella, 2013). Antrakinon boyaların avantajları arasında kullanılacakları alanda maruz kalacakları çeşitli etkilere karşı dayanıklı olması ve renginin parlak olması yer almaktadır. Bu boyaların çoğu, uzun dalga boyunda yüksek bozunma katsayılarına ve güçlü absorpsiyon özelliklerine sahiptir. Bu boyanın kullanımında karşılaşılan dezavantajları arasında sentezlerinin karmaşık olması, boya direncinin düşük olması ve üretim maliyetlerinin yüksek olması bulunmaktadır (Gürses vd. 2016).

2.2.3 İndigo boyalar

İndigo boyalar bilinen en eski organik boya grubunu oluşturmaktadır. Günümüzde ise sentetik olarak üretilmektedir (Gürses vd. 2016). İndigo türevli olan bu boyalar indigo mavisinin selenyum, kükürt ve oksijen homologları turuncudan turkuaza kadar değişen renklerde bulunmakta olup bu renklerden dolayı denim kot ve ceket boyamada kullanılmaktadır.(Berradi vd. 2019).

2.2.4 Ftalosiyanın boyalar

Ftalosiyanın boyalar, bir metal türü Cu, Ni, Co, Pt varlığında disiyanobenzenin reaksiyonu ile elde edilen bir boya ailesidir (Berradi vd. 2019). Ayrıca doğal pigmentlerin analoglarıdır. Doğal pigmentlerin aksine olağanüstü stabiliteye sahip olmakla birlikte günümüzde kullanılan tüm renklendiriciler arasında en stabil olanlarıdır. Rengi mavi ve yeşil tonları ile sınırlıdır. Ftalosiyanınların bu özelliklerinin yanı sıra parlak ve renk açısından güçlü omaları bu boyaları uygun maliyetli hale getirmektedir (Gürses vd. 2016).

2.2.5 Kükürt boyaları

Kükürt boyalar selülozik liflerin boyanmasında kullanılmasının yanı sıra ipek, kağıt ve bazı deri türlerinin boyanmasında da kullanılmaktadır. Sentetik boyalar arasında kükürt boyaları, en fazla renk aralığına sahip olan boya grubudur (Gürses vd. 2016).

Kükürt boyaları tipik olarak, yıkama işlemine ve ışığa karşı dirençlidir. Bunun yanı sıra uygun maliyetli koyu gölgeler üretmek için pamuğa uygulanan boya grubudur (Berradi vd. 2019).

2.2.6 Nitro ve Nitrosa boyalar

Bu boyalar, elektron veren bir grupla birleştirilmiş bir veya daha fazla nitro veya nitrosa grubuna sahiptir. Nitrosa bileşiklerin kendileri boyama özelliklerine sahip değildir, ancak pigment ya da hidrofilik gruplar taşıyan başlangıç bileşiği ile metal kompleksli asit boyaları oluşturabilirler. Bu boyaların küçük moleküler yapıları bulunmasına karşın küçük bir ticari önemleri bulunmaktadır (Gürses vd. 2016).

2.2.7 Reaktif boyalar

Reaktif boyalar, temelde azo, antrakınon ve ftalosiyenin ailelerinden türetilen kromofor grupları içeren, selülozik liflerin yanı sıra ipek ve bazı yün liflerinin boyanmasında kullanılan en büyük ikinci boya sınıfını oluşturmaktadır (Berradi vd. 2019).

Reaktif gruplarının liflere bağlanma yetenekleri, stabiliteleri ve işleme koşulları gibi özellikleri sebebiyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu boyalar geniş bir yelpazede ışığa ve pamukta yıkamaya karşı dirençli olmasıyla birlikte uygulandığı materyale parlak renkler sağlar. Bazı reaktif boyalar bakır, krom ve nikel gibi elementlere bağlanabilmektedir. Bağlanan boyaların alıcı ortamda ayrışması sonucu toksik ağır metallerin üretilmesine sebep olmaktadır.(Benkhaya vd. 2020).

2.2.8 Dispers boyalar

Dispers boyalar, çözüldürücü grupların olmaması ve düşük moleküler ağırlıkları ile karakterize edilen boya gruplarıdır. Polyesterlerin boyanması için kullanılmakla birlikte selüloz asetat ve triasetat, poliamid ve akrilik elyafların boyanması için de kullanılır. Dispers boyalar toz ve sıvı ürünler olarak temin edilmektedir. Bunun yanı sıra bu boyaların potansiyel olarak alerjenik etkisi de bulunmaktadır. Suda çözünürlüklerinin düşük olması sebebiyle atık su arıtma tesislerindeki aktif çamur üzerine adsorpsiyonla büyük ölçüde elimine edilirler (Chavan, 2011).

2.2.9 Asidik boyalar

Asidik veya anyonik boyalar, ismini asidik ortamda gerçekleştirilen boyama işleminden almaktadır. Yün, ipek ve naylon gibi katyonik bölgelere sahip materyalleri boyamak için kullanılmaktadır (Benkhaya vd. 2020).

Asit boyalar organik sülfonik asitlerdir; ticari olarak temin edilebilen formlar genellikle suda iyi çözünürlük sergileyen sodyum tuzlarıdır. Boyanın kimyasal yapısına bağlı olarak renkleri genellikle parlaktır. Işığa dirençli olmakla birlikte yıkamaya karşı dayanıklılıkları değişmektedir (Gürses vd. 2016).

Asit boyaların kullanımlarının toplam boya tüketiminin yaklaşık %30- 40' ını oluşturduğu belirtilmiştir (Benkhaya vd. 2020).

2.2.10 Bazik boyalar

Baz veya katyonik boyalar, genellikle yapısındaki amonyum katyonunun sebep olduğu pozitif yüke sahiptir. Suda çözünebilen ve sulu ortama renkli katyonlar verebilen boyalardır. Çoğu elyafa uygulandığında rengin elyafta tutunması zayıf olmakla birlikte, akrilik elyaf üzerinde rengin kalıcı olması nispeten iyi renk direnci sergilemektedir (Gürses vd. 2016).

Çoğu katyonik boyanın, yüksek su toksisitesi bulunmakla birlikte doğru şekilde uygulandığında % 100'e yakın boya fiksasyonu sağlamaktadır (Chavan, 2011).

2.2.11 Direkt boyalar

Direkt veya sabit boyalar, fiber yükler tarafından elektrostatik olarak çekilen pozitif veya negatif yükler oluşturabilen büyük moleküllerdir. Bu boyaların temel avantajları, geniş renk çeşitliliği, uygulama kolaylığı ve düşük maliyetleridir. Dezavantajı ise kumaşa uygulandığında yıkamaya karşı boyanın dayanıksız olmasıdır (Berradi vd. 2019).

Direkt boyalar pamuk, suni ipek, keten, jüt, ipek ve poliamid elyafların boyanmasında kullanılır (Chavan, 2011).

2.2.12 Vat boyalar

Vat boyalar, liflere sabitlendiklerinde suda çözünmeyen boyalar olmakla birlikte suda çözünen löko türevlerinde alkali ortamda indirgeme ile çözünür ve kalıcı hale gelirler (Berradi vd. 2019).

Suda çözünmemesi yıkamaya karşı dirençli olmasına sebep olmaktadır. Bunun yanı sıra ışığa karşı dayanıklılığın yüksek olması önemli özelliklerindendir. Yüksek maliyetli olmalarına rağmen zorlu uygulamalar için tercih edilmektedir (Gürses vd. 2016).

2.3 Tekstil Atık Su Arıtımında Kullanılan Fiziksel Yöntemler

Arıtım yöntemleri genel olarak fiziksel, kimyasal ve biyolojik olmak üzere üç ana başlıkta sınıflandırılmaktadır. Atık suyun karakteristik özelliklerine göre kullanılacak yöntem belirlenmektedir. Ayrıca bu yöntemler tek başlarına kullanıldığında etkili olabildiği gibi birleştirilerek kullanıldığında da etkili olmaktadır (Madhav vd. 2018).

Fiziksel yöntemlerin temeli, atık suda bulunan kirleticilerin ve partikül maddelerin ortamdan uzaklaştırılmasına dayanmaktadır (Singh vd. 2011).

Fiziksel yöntemler, boya gideriminde etkili bir yöntem olmakla birlikte, fazla miktarda çamur oluşturma ve adsorban materyallerin yeniden oluşturması sebebiyle kullanımı sınırlıdır. Genel olarak kullanılan fiziksel yöntemler; koagülasyon-flokülasyon, adsorpsiyon ve membran filtrasyon olmak üzere üç gruba ayrılmaktadır (Martinez-Huitle ve Brillas, 2009).

2.3.1 Koagülasyon-flokülasyon yöntemi

Atık sulardan boya gideriminde kullanılan en yaygın fiziko kimyasal yöntemlerden biridir. Bu yöntem üç basamakta meydana gelir; koagülasyon, flokülasyon ve sedimentasyon. Koagülasyon işleminde kullanılan kimyasalların pahalı ve geri dönüşümünün olmaması, suda çözünen boya­ların koagülasyona karşı dirençli olması, yüksek maliyetli olması ve işlem uygulamasında açığa çıkan çamurun fazla olması dezavantaj oluşturmaktadır (Singh vd. 2011; Collivignarelli vd. 2019).

2.3.2 Adsorpsiyon yöntemi

Tekstil boyalarının gideriminde kullanımı yaygın olan uygun maliyetli bir yöntemdir. Bu yöntemde çeşitli inorganik ve organik adsorban maddeler kullanılmaktadır. Aktif karbon, çok çeşitli boyaların gideriminde kullanılan önemli adsorban maddelerdendir. Ancak maliyetinin yüksek olması ve yenilenememesi kullanımını sınırlamaktadır. Adsorpsiyon yönteminin maliyetini düşürmek için bentonit, turba gibi adsorban maddeler de kullanılmaktadır (Singh vd. 2011; Holkar vd. 2016).

Yöntemin kullanımında boyanın moleküler büyüklüğü ve çözünürlüğü belirleyici olmaktadır. Genel olarak düşük moleküler ağırlıklı asit ve reaktif boya­ların adsorpsiyonu düşük olurken, moleküler ağırlığı yüksek olan bazik ve direkt boya­ların adsorpsiyonunun yüksek olduğu belirtilmiştir (Singh vd. 2011).

2.3.3 Membran filtrasyon yöntemi

Membran filtrasyon yöntemi uygulanan bir diğer fiziksel yöntemdir. Sıcaklığa ve kimyasal ortama direnç gösterme, yüksek renk giderimi bu yöntemin avantajları arasında yer alırken işlem sonrası açığa çıkan maddelerin ortamdaki uzaklaştırılamaması ve yöntemin maliyetli olması kullanımını sınırlamaktadır (Collivignarell vd. 2019).

2.3.4 İyon değişim yöntemi

İyon değişim yönteminde, kullanılan reçinelerle birlikte iyonların değişimi sağlanır. Böylelikle atık sulardaki hem anyonik hem de katyonik boyalar uzaklaştırılmaktadır. Kullanılan adsorban maddenin kaybının olmaması ve çözünen boyaların atık sudan uzaklaştırılması avantaj sağlamaktadır. Adsorbanların pahalı olması ve bunun yanı sıra dispers boyaların uzaklaştırılamaması kullanımını sınırlandırmaktadır (Robinson vd. 2001).

2.4 Tekstil Atık Su Arıtımında Kullanılan Kimyasal Yöntemler

Kimyasal yöntemler, temel olarak bileşiklerin veya bileşik gruplarının kimyasal yapısının değiştirilmesi işlemidir. Bu değişim için ozon, hidrojen peroksit, permanganat gibi oksitleyici maddeler kullanılır (Akshaya, 2012).

2.4.1 Oksidasyon yöntemi

Uygulanışının basit olması sebebiyle en yaygın kullanılan geleneksel yöntemdir. Oksidasyon yönteminde temel olarak boya molekülündeki aromatik halkanın kırılması sonucu boya giderimi sağlanmaktadır (Kocaer ve Alkan, 2002).

Bu yöntemde kullanılan ozon, birçok boya ile yüksek reaktivitesinden dolayı yaygın olarak kullanılan oksitleyicidir. Ozonun bu özelliğinden dolayı boya giderimi verimli ve hızlı gerçekleşmektedir. Oksidasyon yönteminin avantajları arasında; çamur

oluşturmaması ve boya atığının ortamdaki tek adımda uzaklaştırılması bulunmaktadır. Yöntemin maliyetli oluşu ve kısa süreli uygulanması dezavantaj oluşturmaktadır (Robinson vd. 2001; Singh vd. 2011).

Oksitleyici olarak kullanılan bir diğer molekül olan hidrojen peroksit, suda çözünmeyen çoğu boyanın gideriminde kullanılır. Diğer oksitleyicilere göre işlemde açığa çıkan yan ürünlerin zehirli ve toksik etkisinin az olması avantajları arasında yer alırken, reaksiyon süresi ve maliyetli oluşu kullanımını sınırlandırmaktadır (Singh vd. 2011).

Geleneksel oksidasyon işleminin boya giderim veriminin düşük olması yeni oksidasyon işleminin gelişmesine sebep olmuştur. Gelişmiş oksidasyon yöntemi, oksitleyici maddelerin yanı sıra inorganik katalizörler ve radyasyon kaynağı vasıtasıyla gerçekleşmektedir. Kullanılan inorganik katalizörlerden biri olan fenton reaktifi, biyolojik bozunmaya dirençli atık suların arıtılmasında kullanılan önemli bir ajandır (Singh vd. 2011).

2.5 Tekstil Atık Su Arıtımında Kullanılan Biyolojik Yöntemler

Tekstil endüstrisi atık suyunu ayrıştırmak için biyolojik yöntemler başarıyla uygulanmıştır. Bu yöntem ile birlikte tekstil atık suyunda bulunan çözünmüş maddeler uzaklaştırılır. Biyolojik yöntemler; aerobik ve anaerobik olmak üzere başlıca iki grupta incelenir. Bu yöntemin kullanım avantajları arasında, daha az çamur üretimi, diğer yöntemlere oranla daha az su tüketimi, çevre dostu ve uygun maliyetli olması bulunmaktadır. Bu yöntemle özellikle sentetik boyalardaki kromofor grubunun parçalanması daha az toksik inorganik bileşiğin oluşmasına neden olmaktadır (Holkar vd. 2016; Bhatia vs. 2017).

2.5.1 Aerobik arıtım

Aerobik arıtım, bazı toksik atık suların arıtımı için kullanılmış ancak uygulanması sınırlı kalmıştır. Suda iyi çözünen bazik, direkt ve bazı azo boyaların bulunduğu atık

sularda mikroorganizmalar bu boyaları indirgeyememekle birlikte boyaların bir kısmını absorbe ederek ortamdan uzaklaştırmaktadır (Kocaer ve Alkan, 2002).

Yöntemin dezavantajları, boyaların molekül ağırlıklarının yüksek olması ve bu sebeple hücre zarından geçişlerinin zor olmasıdır (Willmott vd. 1998).

2.5.2 Anaerobik arıtım

Anaerobik arıtmada, azo ve diğer suda çözünür boyaların renginin giderilmesine olanak sağlamaktadır. Bu renk giderim işlemi, hidrojen ile yükseltgenme-indirgeme reaksiyonunu içerir (Carliell vd. 1996).

Anaerobik yöntemin avantajları arasında, suda çözünebilen boyaların ortamdan uzaklaştırılması bulunmaktadır. Bu yöntem ile birlikte biyogaz üretilmektedir. Biyogaz, ısı ve enerji üretimi için tekrar tekrar kullanılabilen ve enerji maliyetini düşüren bir üründür (Robinson vd. 2001).

2.5.3 Biyoremediasyon

Biyoremediasyon, bakteriler, mantarlar ve diğer organizmalar veya bunların enzimleri gibi biyolojik ajanların yardımıyla kirlenmiş toprağı, yüzey suyunu ve yeraltı suyunu eski haline getirebilen doğal, ekonomik, sürdürülebilir bir yaklaşım olarak ortaya çıkmıştır. Bununla birlikte, inorganik ve organik kirleticilerin ayrışmasını ve / veya uzaklaştırılmasını artırmak için mikroorganizmaların kirli toprak, tortu, yüzey ve yeraltı suyu varlığında yetiştirildiğı, gelişen yeşil bir teknolojidir. Biyoremediasyon teknolojileri genel olarak in situ biyoremediasyon ve ex situ biyoremediasyon olmak üzere iki kategoriye ayrılmaktadır. İn situ biyoremediasyon, kontamine olmuş maddelerin aynı yerde arıtılmasını içerirken ex situ biyoremediasyon, başka bir yerde muamele edilen kontamine materyalin ortadan kaldırılmasını içerir (Kumar vd. 2018).

Biyoremediasyonun avantajları arasında, kirleticilerin uzaklaştırılmasında mikroorganizmaların ve enzimlerinin kullanılması etkili, güvenli ve daha ucuz bir yöntem olması bulunmaktadır (Karigar ve Rao, 2011).

2.5.4 Biyodegradasyon

Biyodegradasyon, mikrobiyal organizmalar tarafından organik ve inorganik bileşiklerin, yüzey aktif maddeler ve enzimler kullanarak optimum koşullarda parçalanması işlemidir. Direkt kirlenmiş alana uygulanabilmesi, diğer arıtım yöntemleriyle birleştirilebilmesi ve düşük maliyetli olması biyodegradasyonun avantajları arasındadır (Makela, 2014).

Biyolojik parçalanma işlemi temelde, biyolojik olarak parçalanabilen bileşiklerin mikroorganizmanın hücre dışı enzimlerine bağlanarak hücre içine alınmasıdır. Hücre içerisinde enerji açığa çıkaran bir dizi reaksiyon ile daha küçük ara ürünlere parçalanırlar. Açığa çıkan enerji hücrenin büyüme, bileşenlerin hücre içine taşınması ve hareket gibi faaliyetlerinin gerçekleştirilmesinde kullanılmaktadır (Das ve Chandran 2011).

2.5.5 Biyoakümüülasyon (Biyobirikim)

Biyoakümüülasyon, metabolik olarak aktif ve canlı hücreler tarafından gerçekleştirilen biyolojik arıtım çeşididir. Temel olarak, sorbatın iki aşamada meydana gelen hücre içi birikimi olarak tanımlanır: hızlı bir biyosorpsiyonu takip eden sorbantın yavaş aktif taşıma sistemi tarafından hücrelerin içine taşınmasını içeren denge dışı bir süreçtir. (Aksu ve Dönmez, 2000).

Biyoakümüülasyonda, hücreler yüzeyde ve hücre içinde bağlanma yerleri sunmaktadır . Sorbatın bir kısmı hücre içine taşınır ve böylece yüzeyde bulunan bağlanma bölgeleri serbest bırakılır. Denge biyosorpsiyon bağımlılığının seyrine göre oraya ek miktarda

sorbat bağlanabilmektedir. Bu durumda, biyokütlenin konsantrasyonu artar ve daha fazla sorbatın bağlanmasını sağlar (Chojnacka, 2010).

Biyoakümülyasyon işleminde kullanılacak organizmalar, yüksek kirletici yüklerine dayanıklı ve hücre içinde aşırı birikimden koruyan mekanizmalara sahip olmayan türler arasından seçilmelidir (Deng ve Wilson, 2001, Kocherber ve Dönmez, 2007).

Biyoakümülyasyon işleminin avantajları, ayrı bir biyokütle kültivasyon modunun dahil edilmesinin veya çevreden biyokütlenin toplanmasının gerekli olmamasıdır. Ayrıca hasat, kurutma, işleme ve depolama gibi ek birim süreçler de azaltılır. Dezavantajları arasında, kirletici madde varlığında büyümenin engellenmesi, büyüme için ekstra enerji kaynağı sağlanması sürecin kullanımını sınırlamaktadır (Aksu ve Dönmez, 2005).

2.5.6 Biyosorpsiyon

Sudaki çözeltilerden kirleticilerin pasif olarak uzaklaştırılması için büyümeyen veya cansız mikroorganizmaların kullanıldığı yöntemdir. Böylelikle kirletici maddelerin geri kazanılması ve çevresel kirliliğin önlenmesi sağlanır (Aksu, 2005).

Biyosorpsiyon işleminin temeli, katı bir fazı (biyosorbent) ve emilecek çözünmüş veya süspanse edilmiş türleri (sorbat) içeren bir sıvı fazı (çözücü: normalde su) içerir (Fomina ve Gadd, 2014).

Bu yöntem genellikle atık sularda ağır metal arıtımında kullanılmakla birlikte organik maddelerin ve boyaların arıtımında da kullanılmaktadır. Bu yöntemde ölü mikroorganizmaların tercih edilmesi, ortamda bulunan toksik maddelerden etkilenmeme, besin kaynağına ihtiyaç duymama, tekrar tekrar kullanılma gibi avantajlara sahiptir (Aksu, 2005).

Boyaların inatçı moleküller olması, aerobik sindirime dirençli, oksitleyici ajanlara karşı kararlı ve düşük konsantrasyonlarda bulunabilir olması sebebiyle boya içeren atık

suların işlenmesini zorlaştırmaktadır. Boyaları ortamdan ayırmak için kullanılan yaygın yöntemler maliyetli ve teknik olarak karmaşık olması nedeni ile biyosorpsiyon, boya kontamine atık sular için etkili bir renk giderme yöntemi olarak önerilmiştir (Crini ve Badot, 2008).

2.6 Biyosorpsiyonda Kullanılan Mikroorganizmalar

Bakteriler, mantarlar algler dahil olmak üzere farklı mikroorganizmalar, farklı tipteki boya maddelerini çıkarabilirler. Boyaların uzaklaştırılması farklı mekanizmalarla gerçekleştirilir (Elfarash vd. 2017).

Fungusların spesifik olmayan hücre dışı enzim sistemlerinin varlığı sebebiyle biyosorpsiyon özellikleri araştırılmıştır. Bu enzimler arasında lakkaz, lignin peroksidaz ve manganez peroksidaz ilgi çekici özelliktedir. Özellikle beyaz çürükçül funguslar aerobik koşullarda etkili boya giderimine sahip olması sebebiyle biyosorpsiyon işleminde tercih edilmektedir. Bunun yanı sıra ürettiği enzimler yüksek konsantrasyonlu kirleticilerin tolere edilmesini de sağlamaktadır (Jamee vd. 2019).

Trametes versicolor, *Bjerkandera adusra*, *Aspergillus ochraceus*, *Pleurotus* ve *Phlebia* türleri en yaygın kullanılan funguslardır. Fungusların sulu ortamlarda doğal olarak bulunmaması, büyüme döngüsünün uzun olması beyaz çürükçül fungusların kullanımını sınırlar (Jamee vd. 2019).

Biyosorpsiyon yetenekleri araştırılan bir diğer mikroorganizma olan mayalar, tek hücre yapısına sahip, kullanımı ucuz ve kolay bulunabilen biyokütle kaynağıdır. Yüksek kirletici konsantrasyonunda büyüebilme, atık maddelerin biyolojik olarak parçalanması, çok hızlı büyümesi ve olumsuz ortam şartlarına uyum yeteneklerinin yüksek olması sebebiyle çeşitli araştırmalarda kullanılmaktadır. Mayalar kullanılarak yapılan boya biyosorpsiyonu çalışmalarında, reaktif boyaların ortamdan uzaklaştırılmasında etkili olduğu bulunmuştur (Mahmoud, 2016).

Bakteriler biyosorpsiyon çalışmalarında kullanılan bir diğer mikroorganizmadır. Bakterilerin sahip olduğu peptidoglikan hücre duvar yapısı ve fonksiyonel gruplarının varlığıyla atık sularda bulunan katyonik boyaların biyosorpsiyonu gerçekleşmektedir. Bununla birlikte hücre duvar yapısı farklı olan bakterilerden gram pozitif yapısına sahip olanların biyosorpsiyon yeteneğinin fazla olduğu görülmüştür. *C. glutamicum*'un amin gruplarının elektrostatik çekim kuvveti reaktif boyada bulunan anyonların bağlanmasından sorumlu olduğu yapılan çalışmalarda bulunmuştur. *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Streptomyces*, tekstil boyalarının rengini giderilmesi ve bozunma yetenekleri araştırılan bakteri türleri olmuştur (Vijayaraghavan ve yun, 2008).

Bakterilerin kullanıldığı biyosorpsiyon çalışmalarında boya gideriminin temelini degradasyon oluşturmaktadır. Bu sebeple yüksek boya konsantrasyonuna sahip atık sularda bakterilerin boya gideriminin daha etkili olduğu görülmüştür (Putro vd. 2020).

Biyosorpsiyonda kullanılan bir diğer mikroorganizma alglerdir. Alglerin hücre duvarı düşük pH'da pozitifdir. Bu sebeple atık sulardaki anyonik boyaların giderimini yapabilmektedir. Özellikle yapısında bulunan indirgenmiş azoredüktazlarla birlikte azo boyaların gideriminde kullanılmaktadır. Boya giderim yetenekleri araştırılan alg türleri arasında *Scenedesmus quadricauda*, *Chlorella vulgaris*, *Spirogyra* sp. bulunmaktadır. Mikroalglerin, enerjilerini güneş ışığından karşılamaları ve ilave karbon ihtiyacının bulunmaması nedeniyle toplu halde yetiştirilmesi ekonomik olmaktadır (Solis vd. 2012).

Alglerin biyosorbent olarak tercih edilme nedenleri arasında maliyetinin düşük olması, endüstriyel sularda bulunması ve büyüebilmesi bunun yanı sıra hücre duvarındaki fonksiyonel gruplarının yüksek bağlanma yeteneği bulunmaktadır (Khataee vd. 2013).

Alglerin boya giderim mekanizmaları arasında adsorpsiyon, boyanın enzimlerle bozunması veya her iki işlemi de içermektedir. Algler hem canlı hem de ölü hücre olarak biyosorpsiyon çalışmalarında kullanılmıştır. Alglerin biyosorpsiyonda kullanılmasının sebepleri arasında geniş yüzey alanına sahip olması ve yüksek bağlanma yeteneği bulunmaktadır (Srinivasan ve Viraraghavan, 2010).

2.7 Surfaktanlar

Yüzey aktif maddeler olarak da bilinen surfaktanlar, hidrofilik ve hidrofobik gruplara sahip yüzey ve ara yüzey gerilimini düşüren ve misel oluşturabilen maddelerdir (Palmer ve Hatley 2018).

Hidrofilik kısmın yüküne bağlı olarak dört yüzey aktif madde sınıfı bulunmaktadır: iyonik olmayan, anyonik, katyonik ve zwitteriyonik. Endüstride yüzey aktif maddeler, çamaşır deterjanları, emülgatörler, korozyon önleyiciler, yağ geri kazanımı ve farmasötikler gibi geniş uygulama alanlarında kullanılmaktadır (Aksu vd. 2010).

2.7.1 Anyonik surfaktanlar

Anyonik surfaktanların, çözelti içerisinde baş grupları negatif özellik gösterir. Hidrofilik baş grupları su ile etkileşimde bulunurken, hidrofobik kuyruk kısmı sulu olmayan moleküllerle etkileşime girerler. Ev tipi temizlik deterjanlarında ve endüstriyel temizlik maddelerinin formülasyonunda en çok kullanılan surfaktan çeşididir (Jardak vd. 2015; Belhaj vd. 2019).

2.7.2 Katyonik surfaktanlar

Katyonik yüzey aktif maddelerin, baş grubu pozitif yüke sahiptir. Bu pozitif yükü taşımak için nitrojen atomuna bağlı olarak bulunur. Tekstil endüstrisinde kumaş yumuşatma, kozmetik malzemelerde ve dezenfektanlarda yaygın olarak kullanılır (Jardak vd. 2015; Belhaj vd. 2019).

2.7.3 Noniyonik surfaktanlar

İyonik olmayan yüzey aktif maddelerin baş grubunda herhangi bir yük bulunmadığı için amfifilik olarak kabul edilirler. Genel olarak diğer yüzey aktif maddelerin faz davranışını düzenlemek için kullanılırlar. Bu surfaktanın bir diğer özelliği tuzluluğa

olan toleransının yüksekliğidir. İyi köpürme özelliğinden dolayı temizlik malzemelerinde de kullanılırlar (Jardak vd. 2015; Belhaj vd. 2019).

2.7.4 Zwitteriyonik surfaktanlar

Zwitteriyonik yüzey aktif maddeler, iki zıt yüklü aktif gruba sahiptir. Bu sebeple amfoterik olarak da adlandırılırlar. Pozitif yük grubu amonyum en yaygın kullanılan negatif grubu da karboksilattır. Diğer yüzey aktif maddelerde olduğu gibi sağlık ve kozmetik alanında kullanılırlar. Avantajları arasında biyolojik olarak bozunabilirlik, çözünürlük, sıcaklık ve tuzluluğa karşı tolerans bulunurken maliyetli olması kullanımını sınırlamaktadır (Kumar ve Mandal, 2017; Belhaj vd. 2019).

2.8 Biyosorpsiyon Çalışmaları

Charumathi ve arkadaşlarının (2012) yaptıkları çalışmada ölü *Candida tropicalis* mayasının tekstil atık sularından sentetik boyaların giderimi araştırılmıştır. Çalışmada kullanılan biyosorbentin yeniden kullanımı kolon çalışma yöntemi ile 8 döngüde incelenmiştir. 8 döngü boyunca *C. tropicalis* mayasının boya giderim etkinliğinin % 90'ından fazlasını koruduğu görölmüştür. Bu çalışma ile ölü *C. tropicalis* mayasının tekstil atık sularında biyosorpsiyon potansiyelinin olduğu doğrulanmıştır.

Akar ve arkadaşlarının (2013) yaptıkları çalışmada, ipliksi *Thamnidium elegans* mantar kültürünün Reactive Red 198 boyasının, metal endüstrisinden gelen atık suda, kesikli ve dinamik akış sistemlerinde biyosorpsiyon performansı incelenmiştir. Biyokütlenin biyosorpsiyon verimleri, kesikli sistemde boya giderimi % 97.86 sürekli sistemde ise % 92.01 olarak bulunmuştur.

Kim ve arkadaşlarının (2015) yaptıkları çalışmada *Bacillus catenulatus* JB-022 suşunun hem kadmiyum hem de Bazik Blue 3 boyasını biyosorpsiyon yeteneği incelenmiştir. Boya giderimi için optimum pH 9, kadmiyum giderimi için pH 6-8 seçilmiştir.

B. catenulatus JB-022 suşunun fosfanat gruplarının fazla bulunması sebebiyle hem Bazik Blue 3 boyasını hem de kadmiyum gideriminde başarılı olduğu bulunmuştur. Bu sebeple *B. catenulatus* JB-022 suşunun endüstriyel atık sularda katyonik kirleticilerin kullanılmasında önemli bir biyosorbent olarak önerilmiştir.

Nguyen ve arkadaşlarının (2016) yaptıkları çalışmada *Acidithiobacillus thiooxidans* bakterisinin boya atık suyundan Sulfur Blue 15 boyasının biyosorpsiyon ve biyolojik bozulma yeteneği araştırılmıştır. 200 mgL⁻¹ başlangıç boya konsantrasyonunda Sulfur Blue 15 boyasının biyosorpsiyonu 20 dakikadan sonra % 87.5 ve ortamdan renk giderimi % 91.4 olarak bulunmuştur. Bununla birlikte kalan sülfür boyasının da *A. Thiooxidans* tarafından %50 oranında biyolojik olarak parçalanabileceği bildirilmiştir.

Huang ve arkadaşlarının (2016) yaptıkları çalışmada CTAB ile modifiye *Aspergillus versicolor* biyokütlesi kullanılarak Reactive Black 5 boyasının biyosorpsiyonu incelenmiştir. % 1.5 CTAB modifiye biyokütle ile Reactive Black 5' in giderimi 420 dakikalık temas süresi altında, pH 2 ve başlangıç boya konsantrasyonu 200 mg/ L' de % 98'in üzerine çıktığı bulunmuştur. Bunun yanı sıra boya atık sularında bulunan mineral tuzlar, SDS ve ağır metallerin biyosorpsiyona etkisi araştırılmıştır. Tuzların ve SDS' in ağır metaller dışında biyosorpsiyon etkinliğini azalttığı görülmüştür. Ayrıca modifiye edilmemiş mantar biyokütlesine göre daha yüksek biyosorpsiyon etkinliği göstermiştir.

Dil ve arkadaşlarının (2017) yaptıkları çalışmada Crystal Violet ve Brilliant Green boyalarının canlı maya *Yarrowia lipolytica* 70562 tarafından eş zamanlı giderimi incelenmiştir. Bununla birlikte pH, temas süresi ve boya konsantrasyonunun etkisi de incelenmiştir. Biyosorpsiyon için optimum koşullar pH 7, Crystal Violet ve Brilliant Green boyalarının başlangıç konsantrasyonları sırasıyla 8.0 ve 10 mgL⁻¹, temas süresi 16 saat olarak belirlenmiştir. Çalışma sonucunda canlı *Y. Lipolytica* mayasının kristal mor giderimi % 98.823 ve Brilliant Green giderimi % 99.927 olarak bulmuştur.

He ve arkadaşlarının (2018) yaptıkları çalışmada azo boyalarının ve tekstil atık suyunda bulunan karışık boyaların giderimi için *Trichoderma tomentosum* fungusunun boya

giderim yeteneği incelenmiştir. *T. tomentosum* 5 gr odun plağından elde edilmiş ve biyosorpsiyon işlemi için yeni bir mantar cinsi olarak gösterilmiştir. Biyosorpsiyon yeteneği hem farklı azo boyaları üzerinde hem de çalışmada kullanılan tekstil atık suyunda bulunan karışık boyalar üzerinde incelenmiştir. Asit Red 3R boyasının giderimi için optimum koşullar; pH 8.44, misel biyoktle konsantrasyonu 4, 99.100mgL⁻¹ ve boya konsantrasyonu 85.5 mgL⁻¹ olarak bulunmuştur. Boya giderimi, fungal hücre dışı enzimleri tarafından gerçekleştirildiği ve bu enzimler içerisinde manganaz peroksidazın önemi belirtilmiştir.

Karthik ve arkadaşlarının (2019) yaptıkları çalışmada, Reactive Black 5 boyasının inaktif *Trichoderma harzianum* biyoktlesi kullanılarak biyosorpsiyon yeteneği incelenmiştir. Maksimum boya çıkarma pH 5.75, 37.12 C, başlangıç boya konsantrasyonun 210.92 mg/L ve biyosorbent miktarı 0.28 g/L olarak bulunmuştur. Bununla birlikte bu optimum koşullarda *T. harzianum* fungusunun RB5 boyasını biyosorpsiyon yeteneği % 97.42 ±1.3 olarak bulunmuştur. Bu nedenle *T. harzianum*' un endüstriyel atık sulardan RB5 boyasını uzaklaştırmak için etkin kullanılabileceği bulunmuştur.

Gl ve arkadaşlarının (2019) yaptıkları çalışmada, *Phormidium animale* ve *Scenedesmus* sp. biyosorbentlerinin Asit Red P-2BX boyasını biyosorpsiyon yeteneği incelenmiştir. Yapılan deneyde biyosorbentler kl ve kurutulmuş olmak üzere iki farklı formda kullanılmıştır. *Scenedesmus* sp. için optimum biyosorpsiyon pH' ı 8 olarak bulunmuş, bunun yanı sıra kül halinde kullanılan biyosorbentin kurutulmuş olana göre daha etkili olduğu grlmştir. *P. animale* biyosorbentinde ise boya giderimi maksimum pH 2 olarak bulunmuş. Kurutulmuş olan biyosorbentin kle oranla 4 kat daha fazla giderim yaptığı grlmştir. Başlangıç boya konsantrasyonlarının yükseltildiği deneyde ise boya gideriminin azaldığı grlmştir. Sonuç olarak kurutulmuş *P. animale* ile maksimum boya giderimi % 99.70 ± 0.27 olarak bulunmuştur.

3. MATERİYAL ve YÖNTEM

3.1 Materyal

3.1.1 Mikroorganizma kaynağı

Tez çalışmasında, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Biyoteknoloji Araştırma Laboratuvarı kültür koleksiyonundan alınan *Candida tropicalis* mayası kullanılmıştır.

3.1.2 Çalışmada kullanılan boya

Tez çalışmasında, reaktif bir boya olan Reactive Black 5 (Sigma Aldrich) kullanılmıştır. Boyanın kimyasal yapısı şekil 3.1’de gösterilmiştir.

Boyanın kimyasal özellikleri;

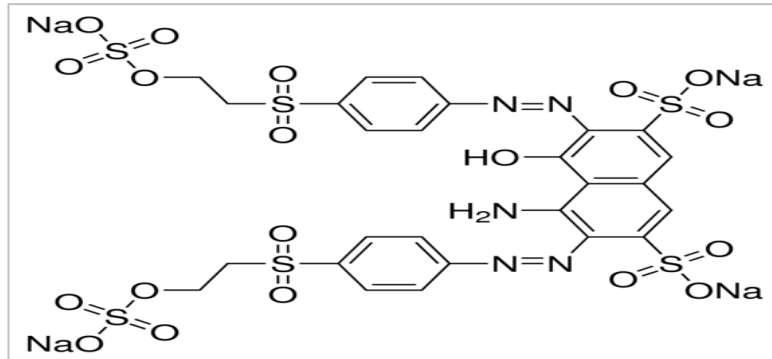
Dalga boyu..... 600nm

Renk..... siyah

Molekül formülü.....C₂₆H₂₁N₅Na₄O₁₉S₆

Molekül ağırlığı.....991.82 g

CAS numarası.....17095-24-8



Şekil 3.1 Reactive Black 5’in kimyasal yapısı

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

3.1.3 Çalışmada kullanılan surfaktan

Tez çalışmasında katyonik karakterde olan Setiltrimetil Ammonyum Bromür (CTAB) (Sigma- Aldrich, CAS numarası 57-09-0) surfaktanı kullanılmıştır.

3.2 Yöntem

3.2.1 Melaslı besiyerinin hazırlanması

Tez çalışmasında, *C. tropicalis* melaslı besiyerinde geliştirilmiştir.

Melaslı besiyeri içeriği (1 L için):

1.0 g.....(NH₄)₂SO₄

0.5 g.....KH₂PO₄

Melas çözeltisi

1 L.....distile su

0.1 M.....NaOH ile pH değeri 5'e ayarlandıktan sonra otoklavda 121 °C' de steril edilmiştir (Aksu ve Dönmez 2005).

3.2.2 Boya stok solüsyonunun hazırlanması

Boyaların stok solüsyonu, % 2 (w/v) olacak şekilde distile suda çözülüp otoklavlanması ile elde edilmiştir. Boya stoğu istenilen konsantrasyonlarda biyosorpsiyon deneylerinde kullanılmıştır (Aksu 2005).

3.2.3 Biyosorbentin hazırlanması

Çalışmada hazırlanıp sterilizasyonu yapılan melaslı besiyeri 250 ml'lik steril Erlenlere 100'er ml olacak şekilde dökülmüştür. Steril şartlar altında stok kültüründen alınan maya izolatu melaslı besiyerine inoküle edilmiştir. Erlenler, 3 gün boyunca 30 °C' de 100 devir/ dakika' lık çalkalamalı inkübatörde inkübasyona bırakılmıştır.

İnkübasyonun sonunda maya biyokütlesi, biyosorpsiyon çalışmalarında kullanılmak üzere 4000 rpm de santrifüjlenerek 24 saat boyunca 60 °C' de inaktive edilmiştir. Kurutulmuş maya hücreleri, çalışmada gerektiği miktarda tartılarak kullanılmıştır. 10 g/L derişimde homojenize edilmiş maya çözeltisi hazırlanmış ve 1g/L olacak şekilde deney ortamlarına eklenmiştir.

3.2.4 Surfaktan stoğu hazırlanması

Tez çalışmasında kullanılan surfaktan stok çözeltisinin konsantrasyonu 5 M olup yapılacak çalışmada istenilen miktarlarda seyreltilerek kullanılmıştır.

3.2.5 Biyosorpsiyon deney düzeneğinin hazırlanması

Biyosorpsiyon deneyleri çalışmada kullanılacak pH değerlerine getirilmiş, 50 ml'lik boyalı çözelti içeren 150 ml'lik Erlenlere 1 g/L maya ilave edilerek yapılmıştır. Erlenler çalkalayıcıda (New Brunswick Scientific Innova 4230) sabit sıcaklıkta (25°C) ve çalkalama hızında (100 devir/ dakika'da) tutulmuştur. Çalışmada biyosorbent bulunmayan, aynı miktarda surfaktan ve boya içeren kontrol grupları kullanılmıştır.

3.2.6 Başlangıç pH değerinin biyosorpsiyona etkisi

Tez çalışmasında, biyosorpsiyonu yaptığı en iyi başlangıç pH değerini belirlemek amacıyla, 0.1 M NaOH ve 0.1 M HCl ile pH değerleri 2, 4, 6, 8, 10 olarak ayarlanmıştır.

3.2.7 Başlangıç boya konsantrasyonlarının biyosorpsiyona etkisi

En yüksek biyosorpsiyon veriminin elde edildiği optimum pH değerinde artan (100 - 1000 mg/L) başlangıç boya konsantrasyonlarının etkisi araştırılmıştır.

3.2.8 Başlangıç surfaktan konsantrasyonunun biyosorpsiyona etkisi

Tez çalışmasında, optimum pH değeri belirlendikten sonra surfaktanın başlangıç konsantrasyonunun belirlenmesi için CTAB surfaktanı eklenerek gerçekleştirilmiştir. Üç farklı surfaktan konsantrasyonu 0.05, 0.5 ve 5 mM denenmiştir.

3.2.9 Zamanın biyosorpsiyona etkisi

İnkübasyon süresinin biyosorpsiyonuna olan etkisini belirlemek için yapılan çalışmalarda, biyosorpsiyon süresi boyunca T0, 15, 45, 120 ve 240. dakikalarda Erlenlerden örnek alınarak spektrofotometrik analiz yapılmıştır.

3.3 Analiz Yöntemleri

3.3.1 Spektrofotometrik analiz

Deneylerde kullanılacak boyanın analizi için biyosorpsiyonun belirli zamanlarında alınan örnekler, 5000 rpm' de 4 dakika santrifüjlenmiştir (Med. MPW-351 R). Süpernatant distile su ile gerekli seyreltmeler yapıldıktan sonra spektrofotometrik olarak analiz edilmiştir. Spektrofotometrik analiz Shimadzu UV 2001 model spektrofotometre kullanılarak 600 nm dalga boyunda yapılmıştır (Jozwiak ve Filipkowska, 2020).

3.3.2 Adsorpsiyonun denge modellemesi ve model sabitlerinin bulunması

Adsorpsiyon bir denge sistemidir. Adsorpsiyon dengesi, adsorban içeren faz yeterli süre adsorbanla temas ettiğinde yığın solüsyondaki adsorbant konsantrasyonu ara yüz

konsantrasyonu ile dinamik denge oluşturduğunda gözlenir. Bu dengenin tanımlanmasında adsorpsiyon izotermi kullanılmaktadır. Genel olarak, bir maddenin sulu çözeltiden veya ortamdan sabit sıcaklık ve pH’ da bir katı faza tutunması veya hareketliliğini gösteren durumu tanımlayan eğrilerdir. Langmuir ve Freundlich modelleri, atık su arıtım uygulamalarında adsorpsiyon eğrilerini tanımlamak için yaygın olarak kullanılmaktadır. RB5 boyasının adsorpsiyon kapasitesini belirlemek için, deneysel veriler Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uyarlanmıştır.

Langmuir denge modeli

Langmuir adsorpsiyon modeli yaygın olarak kullanılmakla birlikte, bu izoterm adsorbantın homojen bir adsorban yüzey üzerine tek tabakalı adsorbsiyonunu göstermektedir. Bununla birlikte adsorbent yüzeyinde belirli sayıda bağlanma bölgesi olduğunu, bu bölgelerin adsorbant için eşit afiniteye ve aynı enerji düzeyine sahip olduğu homojen adsorbsiyonu ifade etmektedir. Bu modelde ayrıca kirleticinin bir bölgeyi kaplamasıyla daha fazla adsorpsiyonun gerçekleşmeyeceği bir denge doyum noktası bulunmaktadır.

Langmuir denge modeli aşağıdaki Eşitlik 3.1’ deki gibi temsil edilebilir.

$$q_{den} = \frac{q_m b C_{den}}{1 + b C_{den}} \quad (3.1)$$

Bu formül doğrusallaştırıldığında Eşitlik 3.2 elde edilir.

$$\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{C_{eq}}{q_m} + \frac{1}{b q_m} \quad (3.2)$$

Burada;

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

q_m : Adsorbent yüzeyinde bir tek tabaka oluşturmak için birim adsorbente kütlesi başına adsorplanan maksimum boya miktarı (mg/g),

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

Freundlich denge modeli

Freundlich modeli, heterojen yüzey üzerindeki adsorpsiyonu ifade etmek için kullanılır. Bu denge modelinde kirletici maddenin derişiminin artmasının adsorplanan kirletici maddelerin miktarını arttırdığı model olarak tanımlanmıştır ve aşağıdaki Eşitlik 3.3'deki gibi temsil edilebilir.

$$q_{den} = K_F C_{den}^{1/n} \quad (3.3)$$

Bu denklem, her iki tarafın logaritması alınarak doğrusallaştırılabilir ve Eşitlik 3.4 elde edilebilir.

$$\ln q_{den} = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_{den} \quad (3.4)$$

Burada;

K_F : Adsorplanan maddeye, sıcaklığa, adsorbente bağlı olarak, adsorpsiyon kapasitesinin büyüklüğü ile ilgili Freundlich sabiti (mg/g) (L/mg)^{1/n}

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

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

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1 Başlangıç pH Değerinin ve Surfaktan Konsantrasyonunun Biyosorpsiyona Etkisi

Yapılan tez çalışmasının bu kısmında 0.05, 0.5 ve 5 mM CTAB ile muamele edilen ve edilmeyen *C. tropicalis* hücrelerinin, yaklaşık 100 mg/L başlangıç RB5 konsantrasyonunda biyosorpsiyona etkileri araştırılmıştır. Çalışmanın bu kısmında farklı pH (2, 4, 6, 8 ve 10) değerlerinin boya giderimi üzerindeki etkileri ayrıca incelenmiştir. 0.05 mM surfaktan içeren ortamda pH 2, 4, 6, 8 ve 10 değerlerinde giderim verimleri sırasıyla %75.0, %26.67, %16.48, %10.13 ve %5.24 olarak bulunmuştur. 5 mM surfaktan varlığında ise bu değerler %17.22, %15.78, %15.10, %12.66 ve %3.47 olarak belirlenmiştir. Çizelge 4.1 de de belirtildiği gibi en yüksek biyogiderim 0.5 mM CTAB varlığında gözlenmiştir. Sadece *C. tropicalis* biyokütlesi içeren ortamlar ise kontrol grubu olarak kullanılmıştır. Biyosorpsiyonun 15. dakikasında elde edilen değerler Çizelge 4.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1 CTAB ile muamele edilen ve edilmeyen *C. tropicalis* hücrelerinin farklı pH değerlerinde RB5 biyosorpsiyonu

	RB5 Konsantrasyonu (mg/L)	pH				
		2	4	6	8	10
CTAB + <i>C. tropicalis</i>	91.2	93.0±0.4	89.2±0.8	73.2±0.3	66.7±2.2	63.1±4.6
Sadece <i>C. tropicalis</i>		70.4±2.1	21.47±0.1	18.52±0.3	18.55±0.2	17.89±0.2

T:25 °C, süre: 15 dakika, X: 1g/L, CTAB: 0.5 mM

Yapılan deneyler sonucunda pH 2’de 91.2 mg/L başlangıç RB5 varlığında giderimin sadece *C. tropicalis* bulunan ortamda % 70.4 olduğu bulunmuştur. Bununla beraber surfaktan ve mikroorganizmayı beraber içeren ortamlarda giderimin 0.5 mM surfaktan varlığında ise % 93.0’a çıktığı gözlenmiştir.

Yapılan tez çalışmasında pH 4'ten elde edilen giderim sonuçları Çizelge 4.1'de verilmiştir. Sonuçlara göre pH değeri arttıkça giderimde düşme gözlenmiştir. Bununla beraber başlangıç RB5 konsantrasyonu 91.2 mg/L olduğunda en yüksek giderimin 0.5 mM CTAB varlığında % 89.2 olduğu bulunmuştur. Sadece *C. tropicalis* bulunan ortamda bu değer % 21.4'e düştüğü gözlenmiştir.

Başlangıç pH değeri 6 ve RB5 konsantrasyonu 91.2 mg/L olarak ayarlandığında CTAB ile muamele sonucunda en yüksek giderim değeri % 73.20 olarak saptanmıştır. *C. tropicalis* 'in tek başına bulunduğu ortamda ise en yüksek giderim değeri % 18.52 şeklinde belirlenmiştir (Çizelge 4.1).

Ortamın pH değerinin 8'e yükseltilmesiyle maksimum giderimin 0.5 mM CTAB içeren ortamda % 66.71 olarak saptanmıştır. Sadece *C. tropicalis* içeren ortamda ise maksimum giderim 15 dakika sonunda % 18.55 şeklinde bulunmuştur.

Ortamın pH değerinin 10 olduğu ortamda en yüksek giderimin 0.5 mM CTAB varlığında % 63.1 olarak gerçekleştiği saptanmış, sadece *C. tropicalis*'in kullanıldığı grupta ise maksimum giderimin % 17.89 olduğu gözlenmiştir.

4.2 Başlangıç RB5 Konsantrasyonunun Biyosorpsiyona Etkisi

Boya gideriminin gerçekleştiği en uygun pH değerinin belirlenmesinin ve CTAB muamelesinin olumlu etkilerinin gösterilmesi ardından maya biyokütlesinin artan boya konsantrasyonları varlığında giderime olan etkilerine bakılmıştır. Tez çalışmasının bu kısmında maya kütlesi 1 g/L olarak ayarlanmış ve altı farklı boya konsantrasyonu (100, 200, 400, 800 ve 1000 mg/L) kullanılmıştır. Sonuçlar Çizelge 4.2 ve 4.3' de gösterilmiştir. CTAB ile muamele edilmeyen hücrelerde en yüksek biyosorpsiyonun 91.2 mg/L başlangıç RB5 konsantrasyonunda % 70.4 olduğu saptanmıştır. Bununla beraber boya konsantrasyonu arttıkça giderimde düşme gözlenmiş ve en düşük giderim 1030.7 mg/L boya varlığında % 16.8 olarak saptanmıştır.

Çizelge 4.2 CTAB ile muamele edilmeyen *C. tropicalis* hücrelerinin farklı başlangıç boya konsantrasyonlarında biyosorpsiyonu

Co	ce	% Giderim	qe
91.3	27.1	70.4	64.3
189.5	72.1	61.1	126.1
390.4	215.0	44.9	175.4
591.2	408.3	30.9	183.0
821.1	634.3	22.7	186.9
1030.7	857.2	16.8	173.7

T:25 °C, süre: 15 dakika, X: 1 g/L, pH:2

CTAB ile muamele edilen hücrelerde muamele edilmeyen hücrelere nazaran tüm boya konsantrasyonlarında belirgin bir artış saptanmıştır. En yüksek giderim 91.2 mg/L RB5 içeren ortamda % 93 olarak saptanırken, artan boya konsantrasyonu varlığında giderimde düşme gözlenmiş en düşük giderim 1030.7 mg/L boya varlığında %33.0 olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.3 CTAB ile muamele edilen *C. tropicalis* hücrelerinin farklı başlangıç boya konsantrasyonlarında biyosorpsiyonu

Co	ce	% Giderim	qe
91.2	6.4	93.0	84.9
189.5	19.8	89.5	169.6
390.4	70.6	81.9	319.8
591.2	258.0	56.3	333.0
821.1	470.6	42.7	350.5
1030.7	690.1	33.0	340.6

T:25 °C, süre: 15 dakika, X: 1 g/L, CTAB: 0.5 mM, pH:2

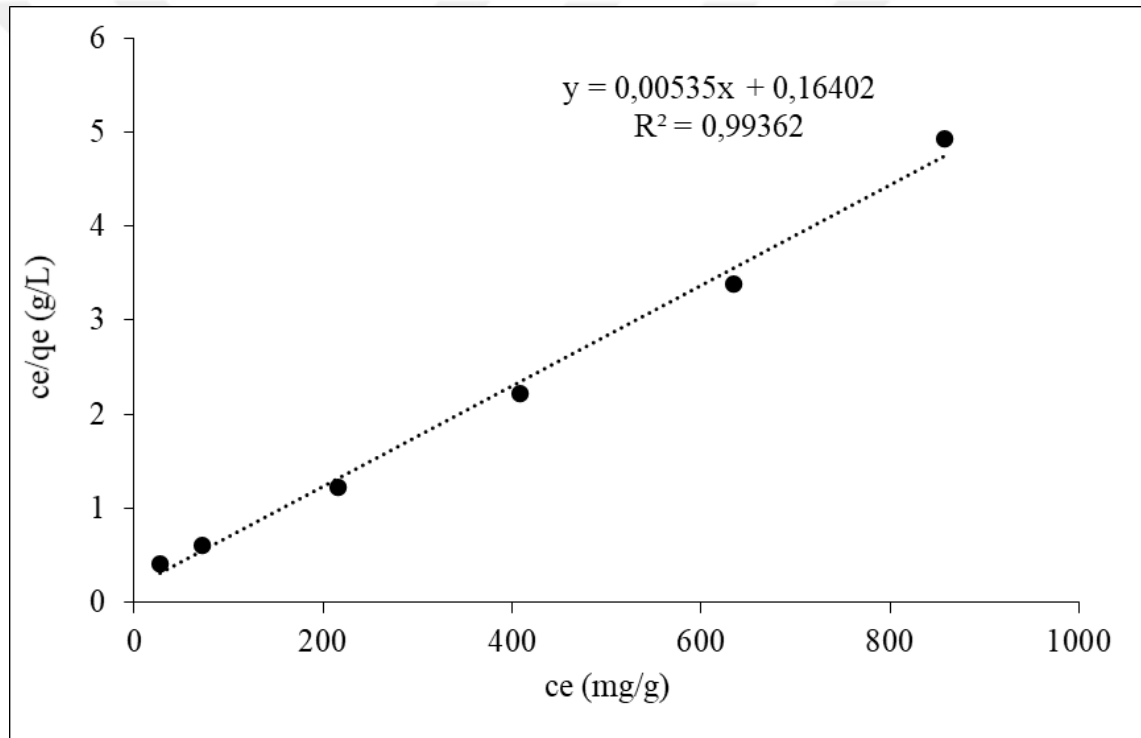
4.3 RB5 Adsorpsiyonunun Denge Modellemesi ve Model Sabitlerinin Bulunması

RB5 boyasının *C.tropicalis* biyokütlesi ile biyosorpsiyonunda, dengede birim maya biyosorbente adsorplanan boya miktarıyla (q_{den}) çözeltide adsorplanmayan boya (C_{den}) miktarı arasındaki dengeyi matematiksel olarak belirleyebilmek için Langmuir ve

Freudlich modelleri kullanılmıştır. Deneysel q_{den} ve C_{den} değerleri, bu modellerin lineer formlarında verilen şekilde kullanılarak, adsorpsiyon sistemlerinden hangisine daha iyi uyum sağladığı araştırılmıştır.

Langmuir denge modellemesi

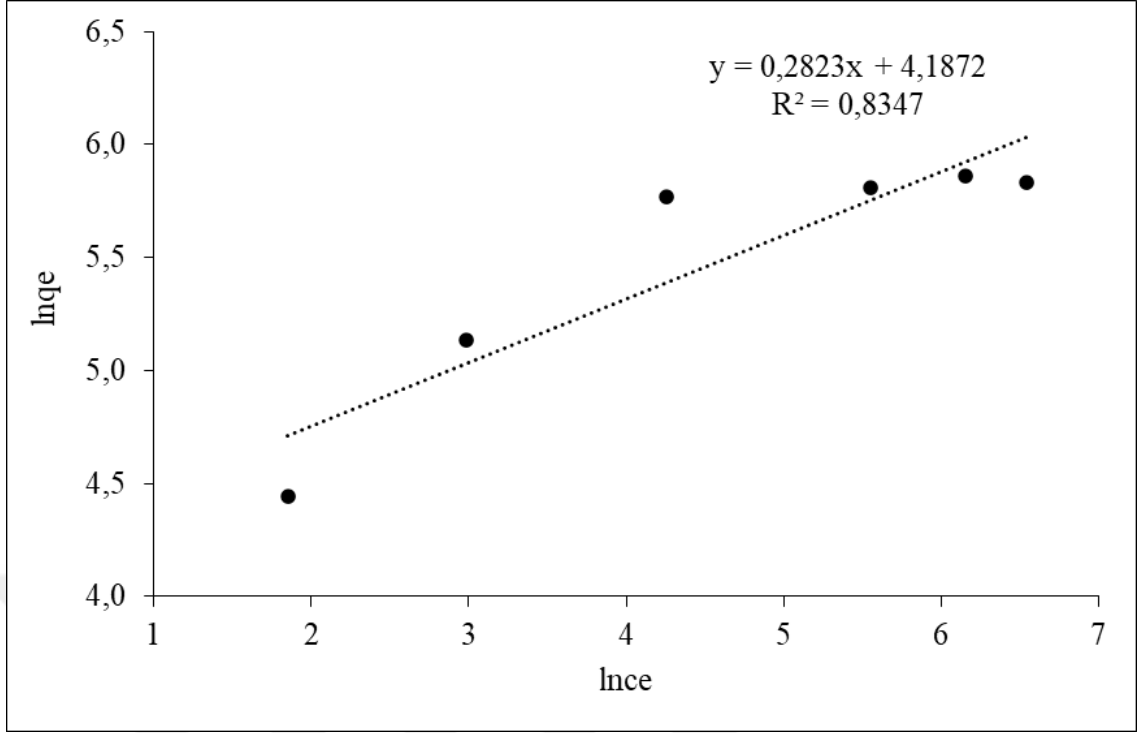
RB5 boyasının farklı başlangıç boya konsantrasyonlarındaki Langmuir denge modellemesi Şekil 4.5'te verilmiştir. Denge derişimine (ce) karşılık gelen ce/qe değerleri aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 4.1 RB5 için doğrusallaştırılan Langmuir adsorpsiyon denge grafiği
(T: 25 °C, çalkalama hızı: 100 rpm, pH:2, X: 1 g/L)

Freundlich denge modellemesi

Freunlich denge modelinin bulunmasında $\ln ce$ ve $\ln qe$ değerleri kullanılmıştır. Sonuçlar Şekil 4.6'da gösterilmiştir.



Şekil 4.2 RB5 için doğrusallaştırılan Freundlich adsorpsiyon denge grafiği
(T: 25 °C, çalkalama hızı: 100 rpm, pH:2, X: 1 g/L)

Sayılanlara ek olarak RB5'in *C. tropicalis* ile biyosorpsiyonunda CTAB ile muamele edilmiş ve edilmemiş gruplarda Langmuir ve Freundlich modellerinden elde edilen model sabitleri Çizelge 4.4'te verilmiştir.

Çizelge 4.4 CTAB ile muamele edilmiş ve edilmemiş *C. tropicalis* hücrelerine RB5 biyosorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerinden elde edilen model sabitleri

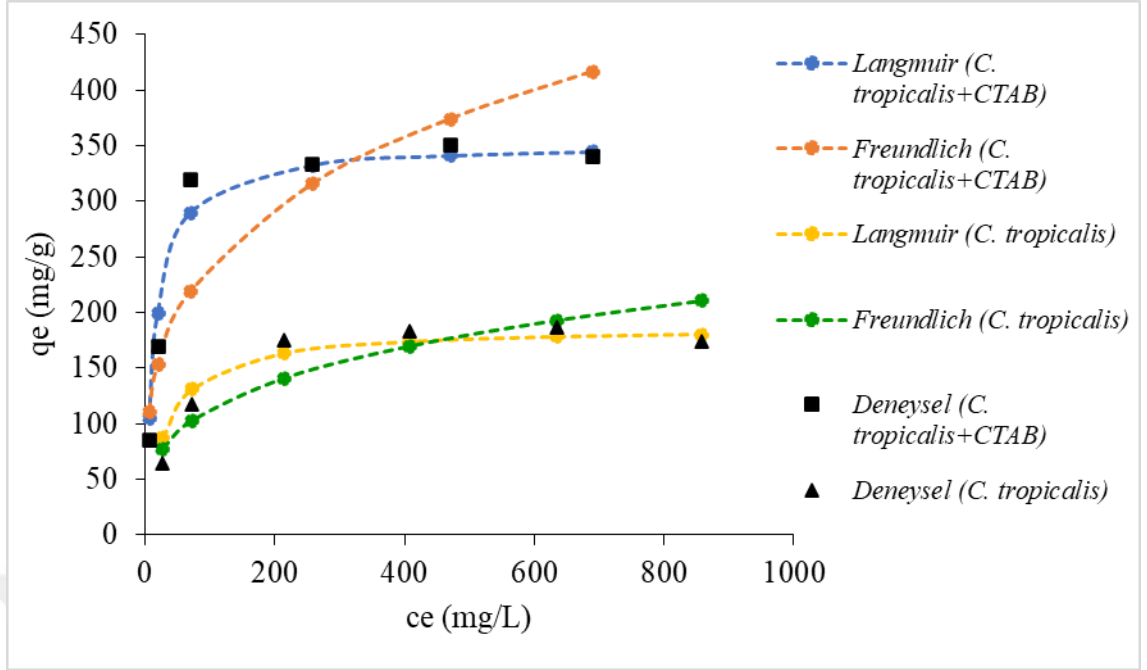
Biyosorbent	Langmuir			Freundlich		
	q_m (mg/g)	b (L/mg)	R^2	K_F (mg/g (L/mg) ^{1/n})	n_F	R^2
<i>C. tropicalis</i>	186.9	0.0326	0.994	30.1	3.470	0.839
CTAB+ <i>C. tropicalis</i>	352.1	0.0663	0.999	65.8	3.542	0.835

(T: 25°C, pH: 2.0, X: 1 g /L, çalkalama hızı: 100 rpm)

Çizelge 4.4'te bulunan değerlerden q_m adsorbentin birim kütlesi başına tutulan boyanın mg cinsinden değerini ifade etmektedir. Sadece *C. tropicalis* kullanıldığında bu değer 186.9 mg/g olarak saptanırken, CTAB ve *C. tropicalis* beraber kullanıldığında q_m 352.1 mg/g olarak bulunmuştur. Çizelgedeki bir diğer bileşen olan “b” sabiti ise adsorpsiyonun entalpisi ile ilgili bir değerdir ve boyanın biyosorbente olan ilgisini göstermektedir. Sadece *C. tropicalis* içeren ortamda bu değer 0.0326 L/mg şeklinde saptanırken CTAB ve *C. tropicalis* beraber kullanıldığında b sabitinin 0.0663 L/mg’a yükseldiği gözlenmiştir. Öte yandan, Freundlich sabitlerinden olan K_F adsorbentin adsorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü belirten bir değerdir. Yapılan çalışmada sadece *C. tropicalis* içeren ortamda bu değer 30.1 olarak saptanmış, CTAB ve *C. tropicalis* beraber kullanıldığında ise 65.8 şeklinde belirlenmiştir. Freundlich sabitlerinden olan “n” tutunma kuvvetini göstermektedir ve bu değer 1’den büyük olması tutunmanın istemli olduğu anlamına gelmektedir. Yapılan çalışmada sadece *C. tropicalis* içeren ortamda “n” 3.470 olarak bulunmuş ve ortama CTAB eklenmesi ile beraber bu değer 3.542’ye çıktığı saptanmıştır.

CTAB ile muamele edilen ve edilmeyen *C. tropicalis* hücrelerinin RB5 biyosorpsiyonundan elde edilen denge verilerinin Langmuir ve Freundlich modellerinden elde edilen verilerle karşılaştırılması Şekil 4.3’te verilmiştir. Sonuçlara göre, deneysel verilerin Langmuir modeli ile daha uyumlu olduğu anlaşılmaktadır.

Ek olarak lineer regresyon katsayılarına bakıldığında Langmuir modelinde $R^2=0.993$ olarak, Freundlich modelinde ise aynı katsayı $R^2=0.834$ şeklinde saptanmıştır. Bu nedenle RB5’in *C. tropicalis* ile biyosorpsiyonunun Langmuir modeline daha iyi uyduğu söylenebilir. Langmuir modeline daha iyi uyumun ise tutunmanın tek tabakalı olmasından ve tutulan moleküller arasında bir ilişki olmadığından kaynaklandığı ileri sürülebilir.



Şekil 4.3 CTAB ile muamele edilmiş ve edilmemiş *C. tropicalis* hücrelerine RB5 biyosorpsiyonunda elde edilen denge verilerinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerinden bulunan adsorpsiyon izotermiyle karşılaştırılması

(T: 25 °C, pH: 2.0, X: 1 g/L, çalkalama hızı: 100 rpm, CTAB: 0.5 mM)

4.4 RB5 Adsorpsiyonunun İkinci Derece Denge Modellemesi

Tez çalışmasının bu kısmında farklı başlangıç RB5 konsantrasyonlarında gerçekleşen *C. tropicalis* biyosorpsiyonunun CTAB içeren ve içermeyen ortamlardaki adsorbsiyon kinetiğinin ikinci derece kinetik modele uygunluğu araştırılmıştır. Bu amaçla, farklı başlangıç RB5 konsantrasyonlarında elde edilen verilerden Langmuir ve Freundlich modellerine göre teorik denge değerleri ($q_{e,teo,L}$ ve $q_{e,teo,F}$) değerleri saptanarak bu veriler deneysel veriler ($q_{e,den}$) ile kıyaslanmıştır. Sonuçlar Çizelge 4.5'te gösterilmiştir.

Çizelge 4.5 CTAB ile muamele edilmiş ve edilmemiş *C. tropicalis* hücrelerine RB5 biyosorpsiyonunda elde edilen deneysel q_e değerlerinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerinden bulunan q_e değerleriyle karşılaştırılması

Biyosorbent	C_{RB5}	$q_{e,den}$	$q_{e,teo,L}$	$q_{e,teo,F}$
	(mg/L)	(mg/g)	(mg/g)	(mg/g)
<i>C. tropicalis</i>	100	64.3	87.4	77.6
	200	117.4	131.1	103.0
	400	175.4	163.5	141.3
	600	183.0	173.8	170.1
	800	186.9	178.3	193.2
	1000	173.7	180.4	210.7
CTAB + <i>C. tropicalis</i>	100	84.9	104.4	111.0
	200	169.6	200.1	153.1
	400	319.8	290.1	219.0
	600	333.0	332.7	315.7
	800	350.5	341.2	374.1
	1000	340.6	344.6	416.8

(T: 25°C, pH: 2.0, X: 1 g /L, çalkalama hızı: 100 rpm.)

Teorik Langmuir ve Freundlich verileri, deneysel q_e değerleri ile karşılaştırıldığında Langmuir modelinin deneysel verilere daha iyi uyum sağladığı görülmektedir. Bununla beraber, $q_{e,den}$ değerlerinin *C. tropicalis* ve CTAB'ı beraber içeren ortamda sadece *C. tropicalis* içeren ortama kıyasla arttığı gözlenmiştir.

5. TARTIŞMA

Tekstil sanayisinde kullanılan boyalar son derece ciddi çevresel tahribatlara yol açmaktadır. Reaktif boyalar, kumaşa parlaklık vermesi ve kumaştan ayrılmasının zor olması gibi özelliklerinden dolayı tekstil endüstrisinde yoğun olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte uygulanması sırasında fazla miktarda su kullanılması, biyolojik bozunmasının zor olması ve çevreye olumsuz etkisi bulunması sebebi ile ortamdan uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu sebeplerle tez çalışmasında RB5 boyasının biyolojik olarak giderimi hedeflenmiştir. Gerçekleştirilen tez çalışmasında *C. tropicalis* biyokütlesi ve CTAB surfaktanının RB5 boyasının biyosorpsiyonuna etkileri araştırılmış ve önemli bazı parametreler optimize edilmiştir. Ayrıca sonuçlar kapasite ve verimlilik açısından karşılaştırılarak Langmuir ve Freundlich modellemeleri ve ikinci derece denge modellemesi yapılmıştır.

5.1 Başlangıç pH Değerinin ve Surfaktan Konsantrasyonunun Biyosorpsiyona Etkisi

Çalışmanın ilk kısmında *C. tropicalis* hücrelerinin surfaktan (0.5 mM CTAB) varlığında ve farklı pH koşullarında RB5 boyasının biyosorpsiyonuna olan etkileri araştırılmıştır. RB5 boyası yaklaşık 100 mg/L konsantrasyona ayarlanmıştır. Kontrol grubu olarak ise sadece *C. tropicalis* içeren gruplar kullanılmıştır. Sonuçlar Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çalışmanın ilk kısmında artan pH değerleri ile beraber biyosorpsiyonda düşme gözlenmiştir ve en yüksek giderim değerleri pH 2’de bulunmuştur. Düşük pH değerlerinde çözelti-hücre ara yüzeyinde bulunan pozitif yüklü iyonların artması nedeniyle anyonik boyaların giderimi artmaktadır (Kodal ve Aksu 2017). Bu nedenle, en yüksek biyosorpsiyon değerlerinin pH 2’de gözlenmesinin nedeni ortamın net pozitif yüklü olması sonucu negatif yüklü RB5 moleküllerinin *C. tropicalis* tarafından tutulması olarak açıklanabilir. Anyonik boyalar ile yapılan çalışmalarda, düşük pH değerlerinde en yüksek giderim oranlarına ulaşıldığına ilişkin çok sayıda çalışma literatürde mevcuttur (Vijayaraghavan ve Yun 2007; Su vd. 2013; Munagapati vd. 2018). Yapılan tez çalışmasında da en yüksek giderim değerleri 0.5 mM CTAB

varlığında, pH 2’de ve 91.2 mg/L başlangıç boya konsantrasyonunda % 93.0 olarak saptanmıştır.

Ek olarak artan boya konsantrasyonlarının tüm gruplarda daha az giderime neden olduğu gözlenmekle beraber hem CTAB hem de *C. tropicalis* içeren gruplarda artan boya varlığında en yüksek giderim değerlerine ulaşılmıştır. Bu durum surfaktan kullanımının RB5 biyosorpsiyonunu olumlu etkilediğini göstermektedir. Tez çalışmasında katyonik (CTAB) bir surfaktan, anyonik bir boya olan RB5’in *C. tropicalis* tarafından biyosorpsiyonunda kullanılmıştır. Genel olarak kullanılan CTAB ile muamele edilen hücrelerde CTAB ile muamele edilmeyen hücrelere göre daha yüksek biyosorpsiyon değerlerine rastlanmıştır. Surfaktanların biyosorpsiyonu olumlu etki ettiklerini gösteren çalışmalar literatürde mevcuttur (Akar ve Divrikoğlu 2010; Huang vd. 2016). Katyonik surfaktanların hücre yüzeylerine tutunarak giderime katkıda bulunmaları hakkında iki farklı yaklaşım geliştirilmiştir. Bunlardan ilkinde surfaktanların non-polar alkil gruplarının adsorbente bağlandıkları ve pozitif yüklü baş kısımlarının ise boya bulunan çözeltiye yönlendiği düşünülmektedir. İkinci yaklaşımda ise katyonik surfaktanın hücre yüzeyindeki negatif yüklü bölgelere tutunarak bir tabaka oluşturduğu, bu sayede elektrostatik ve hidrofobik etkileşimlerle giderime katkıda bulundukları öne sürülmektedir (Chatterjee vd. 2009; Foroughi-dar vd. 2015). Literatürde yapılan çalışmalarda CTAB ile modifiye edilen farklı hammaddelerin boya gideriminin, aynı hammaddenin CTAB ile modifiye edilmeyen gruplarına göre daha yüksek biyosorpsiyon kapasitesi olduğunu gösteren çok sayıda çalışma bulunmaktadır (Wang ve Wang 2008; Chatterjee vd. 2010; Huang vd. 2016).

En yüksek giderim değerlerinin pH 2’de ve 0.5 mM CTAB muamelesi yapılan ortamlarda görülmesi üzerine ilerleyen deneyler pH 2’de ve 0.5 mM CTAB varlığında gerçekleştirilmiştir.

5.2 Başlangıç RB5 Konsantrasyonunun Biyosorpsiyona Etkisi

C. tropicalis biyosorbentinin RB5 giderim potansiyellerinin belirlenmesinin ve surfaktan etkisi gibi bazı önemli parametrelerin giderim üzerine etkisi farklı başlangıç

boya konsantrasyonları (100-1000 mg/L) varlığında optimize edilmiştir. Biyokütle konsantrasyonu ise 1 g/L olarak ayarlanmıştır. Surfaktan olarak ise 0.5 mM CTAB kullanılmıştır. Tez çalışmasının bu kısmında CTAB içeren ve içermeyen grupların artan RB5 konsantrasyonlarında gerçekleşen biyosorpsiyon değerleri ayrıca karşılaştırılmıştır.

Maya biyokütlesi 1 g/L olarak ayarlandığında en yüksek giderimin 100 mg/L başlangıç boya konsantrasyonunda gerçekleştiği gözlenmiş ve boya konsantrasyonu arttıkça biyosorpsiyonda azalma gerçekleşmiştir. Sadece *C. tropicalis* içeren ortamda benzer şekilde 100 mg/L boya içeren ortamda yüksek giderim gerçekleşirken diğer boya konsantrasyonlarında azalma meydana gelmiştir. Bununla beraber CTAB ile muamele edilen tüm gruplarda CTAB ile muamele edilmeyenlere göre daha yüksek biyosorpsiyon değerleri bulunmuştur (Çizelge 4.2 ve 4.3). Bu düşüşün nedeni artan boya varlığına karşın maya biyokütlesinin yetersiz kalması olabilir. *C. tropicalis* hücrelerinin 100 mg/L RB5 varlığında oldukça etkin bir biyosorpsiyon yaptıkları gözlenmiştir. Literatürdeki bazı çalışmalarda artan boya konsantrasyonlarının giderimde düşmeye neden olduğu gösterilmiştir. Örneğin, Huang vd. (2016) *Aspegillus versicolor* ile yaptıkları çalışmada başlangıç RB5 konsantrasyonunun 95 mg/L olduğu ortamdaki biyosorpsiyon değerini % 83.2 olarak belirlerken, boya konsantrasyonunun 145 mg/L çıkmasıyla aynı değerin % 61.9'a düştüğünü rapor etmiştir. *Trametes versicolor* biyokütlesi ile Remazol Black B gideriminin araştırıldığı bir diğer çalışmada başlangıç boya konsantrasyonu 58.4 mg/L olduğunda giderimin % 92.5 olduğu, boya konsantrasyonu 385.6 mg/L'ye çıkartıldığında ise bu değerin % 77.0'ye düştüğü belirtilmiştir (Aksu vd. 2007).

5.3 RB5 Adsorpsiyonunun Denge Modellemesi ve Model Sabitlerinin Bulunması

Reaksiyon dengesi atık suların arıtım sürecinde oldukça önemli bir parametredir. Bu parametre, tutulmak istenen maddenin çözeltideki konsantrasyonu ile yüzeye adsorplanan konsantrasyon arasında denge oluşana kadar devam eder. Bu dengenin belirlenebilmesi için biyosorbentin birim kütlesi tarafından adsorplanan kirletici konsantrasyonuna karşı çözeltide kalan kirletici miktarı grafiğe geçirilerek denge eğrileri oluşturulur (Aksu 2005-a). Langmuir ve Freundlich modelleri bu tarz

biyosorbent-kirletici modellerinin oluşturulmasında en sık kullanılan modellerdendir. Langmuir, yüzeyin belli bir kirletici konsantrasyonunda doyumluğa ulaştığı ve bu nedenle daha fazla tutunmanın gözlenmediği durumlarda kullanılan bir modeldir. Bunun yanı sıra, Freundlich modeli ise kirletici derişimi arttıkça tutunan kirletici miktarının arttığı, kirletici moleküller arasında bir ilişkinin gözleendiği ve dolayısıyla çok tabakalı biyosorpsiyon gözlenen durumlarda kullanılan bir modeldir. Bu model heterojen yüzeylerdeki adsorpsiyonda sıklıkla kullanılır.

Langmuir modelinde kullanılan “ q_m ” absorbentin birim kütlesi başına tutulan boyanın mg cinsinden değerini ifade etmektedir. Aynı modelin bir diğer bileşeni olan “ b ” sabiti ise adsorpsiyonun entalpisi ile ilgili bir değerdir ve boyanın biyosorbente olan ilgisini göstermektedir. Öte yandan, Freundlich sabitlerinden olan K_F absorbentin adsorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü belirten bir değerken, “ n ” tutunma kuvvetini göstermektedir ve bu değer 1’den büyük olması tutunmanın istemli olduğu anlamına gelmektedir.

Yukarıda bahsedilen nedenlerden ötürü RB5’in CTAB ile muamele edilen ve edilmeyen *C.tropicalis* hücrelerindeki biyosorpsiyonundaki denge verileri Langmuir ve Freundlich modelleri kullanılarak saptanmıştır. Lineer regrasyon katsayılarına bakıldığında Langmuir modelinde $R^2=0.993$ olarak saptanmış q_m değeri ise sadece *C. tropicalis* içeren ortamda 186.9 mg/g, hem CTAB hem de *C. tropicalis* içeren ortamda ise 352.1 mg/g olarak hesaplanmıştır.

Freunlich modelinde ise lineer regresyon katsayısı $R^2=0.834$ şeklinde saptanmıştır. K_f değeri, sadece *C. tropicalis* içeren ortamda 30.1, hem CTAB hem de *C. tropicalis* içeren ortamda ise 65.2 olarak belirlenmiştir. Aynı grupların n_f değerleri ise sırasıyla 3.470 ve 3.542 olarak gözlenmiştir.

Yukarıda bahsedilen nedenlerden ötürü RB5’in *C. tropicalis* ile biyosorpsiyonunun Langmuir modeline daha uygun olduğu söylenebilir. Bununla beraber her iki modelde de CTAB kullanımının parametrelerde artışa neden olduğu belirlenmiştir. Özellikle Langmuir modelinde CTAB kullanımı sonucu q_m değerleri neredeyse iki kat artış

göstermiştir. Bu durum *C. tropicalis* tarafından yapılan RB5 biyosorpsiyonunda CTAB kullanımının biyosorpsiyonu olumlu yönde etkilediğini göstermektedir.

5.4 Sonuç ve Öneriler

Tekstil endüstrisinde kullanılan boyaların çevreye olumsuz etkileri bulunmaktadır. Ülkemizdeki tekstil sanayisinin etkinliği de göz önüne alındığında tekstil atık sularının giderimi giderek önem kazanmaktadır. Yapılan tez çalışmasında *C. tropicalis* hücrelerinin RB5 boyasının biyosorpsiyonunda kullanım potansiyeli araştırılmış ve bazı parametreler optimize edilmiştir. Ayrıca sonuçlar kapasite ve verimlilik açısından karşılaştırılarak Langmuir ve Freundlich modellemeleri ve ikinci derece denge modellemesi yapılmıştır.

Çalışma sonucunda *C. tropicalis* biyosorbentinin RB5 giderim kapasiteleri belirlenmiş ve hücreler CTAB ile modifiye edilerek giderimin artması sağlanmıştır. Bu bağlamda tez çalışması sonucunda elde edilen bulgular literatüre katkı sağlar niteliktedir. Ayrıca gerçekleşen giderimin ileri optimizasyon deneyleri ya da mayanın yüzeyinin genetik mühendisliği yolu ile modifiye edilerek artırılması mümkündür.

KAYNAKLAR

- Akar, T. A. (2013). Utilization of *Thamnidium elegans* fungal culture in environmental cleanup: A reactive dye biosorption study. *Ecological Engineering*, 363-370.
- Akar, T. D. (2010). Biosorption applications of modified fungal biomass for decolorization of Reactive Red 2 contaminated solutions: Batch and dynamic flow mode studies. *Bioresource Technology*, 7271-7277.
- Akshaya, V. k. (2017). Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation employing Fe-Al composite electrode. *Journal of Water Process Engineering*, 168-172.
- Aksu, Z. (2005). Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. *Process Biochemistry*, 997-1026.
- Aksu, Z. D. (2005). Combined effects of molasses sucrose and reactive dye on the growth and dye bioaccumulation properties of *Candida tropicalis*. *Process Biochemistry*, 2443-2454.
- Aksu, Z. E. (2010). Methylene Blue biosorption by *Rhizopus arrhizus*: Effect of SDS (sodium dodecylsulfate) surfactant on biosorption properties. *Chemical Engineering Journal*, 474-481.
- Aksu, Z. K. (2007). Inhibitory effects of chromium (VI) and Remazol Black B on chromium (VI) and dyestuff removals by *Trametes versicolor*. *Enzyme and Microbial Technology*, 1167-1174.
- Anonymous. (2020, 11 26).
<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/306452?lang=en®ion=TR>:
<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/306452?lang=en®ion=TR>
R adresinden alındı
- Asgher M., I. H. (2011). Characterization of a novel manganese peroxidase purified from solid state culture of *Trametes versicolor*. *BioResources*.
- Belhaj, A. E. (2020). The effect of surfactant concentration, salinity, temperature, and pH on surfactant adsorption for chemical enhanced oil recovery: a review. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 125-137.
- Benkhaya, S. M. (2020). Classifications, properties, recent synthesis and applications of azo dyes. *Heliyon*, 1-26.
- Berradi, M. H. (2019). Textile finishing dyes and their impact on aquatic environs. *Heliyon*.
- Bhatia, D. S. (2017). Biological methods for textile dye removal from wastewater: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 1836-1876.
- Bouraie, M. E. (2016). Biodegradation of Reactive Black 5 by *Aeromonas hydrophila* strain isolated from dye-contaminated textile wastewater. *Sustainable Environment Research*, 209-216.

- Carliell, C. B. (1996). Treatment of exhausted reactive dyebath affluent using anaerobic digestion: Laboratory and full- scale trials. *Pollution Research Group*, 225-233.
- Charumathi, D. D. (2012). Remediation of synthetic dyes from wastewater using yeast—An overview. *Indian Journal of Biotechnology (IJBT)*, 369-380.
- Charumathi, D. v. (2012). Packed bed column studies for the removal of synthetic dyes from textile wastewater using immobilised dead *C. tropicalis*. *Desalination*, 22-30.
- Chatterjee, S. L. (2009). Congo red adsorption from aqueous solutions by using chitosan hydrogel beads impregnated with nonionic or anionic surfactant. *Bioresource Technology*, 3862-3868.
- Chatterjee, S. L. (2010). Removal of Reactive Black 5 by zero-valent iron modified with various surfactants. *Chemical Engineering Journal*, 27-32.
- Chavan, R. (2011). Environmentally friendly dyes. R.B.Chavan içinde, *Handbook of Textile and Industrial Dyeing* (s. 515-561). Ethiopia: Volume 1 in Woodhead Publishing Series in Textiles.
- Chojnacka, K. (2010). Biosorption and bioaccumulation – the prospects for practical applications. *Environment International*, 299-307.
- Chung H-K., K. W.-H.-Y.-K. (2015). Application of Langmuir and Freundlich isotherms to predict adsorbate removal efficiency or required amount of adsorbent. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 241-246.
- Collivignarelli, M. A. (2019). Treatments for color removal from wastewater: State of the art. *Journal of Environmental Management*, 727-745.
- Crini, G. B. (2008). Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Progress in Polymer Science*, 399-447.
- Das, D. C. (2012). Packed bed column studies for the removal of synthetic dyes from textile wastewater using immobilised dead *C. tropicalis*. *Desalination*, 22-30.
- Das, N. a. (2011). Microbial Degradation of Petroleum Hydrocarbon Contaminants: An Overview. *Biotechnology Research Internationa*, 2090-3138.
- Deng, X. a. (2001). Bioaccumulation of mercury from wastewater by genetically engineered *Escherichia coli*. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 276–279.
- Dil, E. G. (2017). Multi-responses optimization of simultaneous biosorption of cationic dyes by live yeast *Yarrowia lipolytica* 70562 from binary solution: Application of first order derivative spectrophotometry. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 158-164.
- Elfarash, A. M. (2017). Azoreductase kinetics and gene expression in the synthetic dyes-degrading *Pseudomonas*. *Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences*, 315-322.
- Elfarasha, A. M. (2017). Azoreductase kinetics and gene expression in the synthetic dyes-degrading *Pseudomonas*. *Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences*, 315-322.

- Fomina, M. G. (2014). Biosorption: current perspectives on concept, definition and application. *Bioresource Technology*, 3-14.
- Foo K.Y., H. B. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 2-10.
- Foroughi-dahr, M. A. (2015). Experimental study on the adsorptive behavior of Congo red in cationic surfactant-modified tea waste. *Process Safety and Environmental Protection*, 226-236.
- Fu, Y. V. (2001). Fungal decolorization of dye wastewaters: a review. *Bioresource Technology*, 251-262.
- G., K. N. (2007). Chromium(VI) bioaccumulation capacities of adapted mixed cultures isolated from industrial saline wastewaters. *Bioresource Technology*, 2178-2183.
- Gül, Ü. T. (2019). Assessment of algal biomasses having different cell structures for biosorption properties of acid red P-2BX dye. *South African Journal of Botany*, 147-152.
- Gürses, A. A. (2016). Dyes and Pigments: Their Structure and Properties. A. A. Gürses içinde, *Dyes and Pigments* (s. 13-29). Erzurum: Yayıncı adı.
- He, X. S. (2018). Efficient degradation of Azo dyes by a newly isolated fungus *Trichoderma tomentosum* under non-sterile conditions. *Ecotoxicol Environ Saf*, 232-239.
- Holkar, C. R. (2016). A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. *Journal of Environmental Management*, 351-366.
- Holkar, C. R. (2016). *Journal of Environmental Management. A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches*, 351-366.
- Huang, J. L. (2016). Biosorption of reactive black 5 by modified *Aspergillus versicolor* biomass: Kinetics, capacity and mechanism studies. *Engineering Aspects*, 242-248.
- Hynes, N. K.-K. (2020). Modern enabling techniques and adsorbents based dye removal with sustainability concerns in textile industrial sector -A comprehensive review. *Journal of Cleaner Production*.
- Jamee, R. v. (2019). Biodegradation of synthetic dyes of textile effluent by microorganisms: an environmentally and economically sustainable approach. *European Journal of Microbiology and Immunology*, 114-118.
- Jardak, K. D. (2015). Surfactants in aquatic and terrestrial environment: occurrence, behavior, and treatment processes. *Environ Sci Pollut Res Int*, 195-216.
- Jardak, K. D. (2016). Surfactants in aquatic and terrestrial environment: occurrence, behavior, and treatment processes. *Environmental Science and Pollution Research*, 3195-3216.
- Jozwiak T., F. U. (2020). Sorption kinetics and isotherm studies of a Reactive Black 5 dye on chitosan hydrogel beads modified with various ionic and covalent cross-linking agents. *Journal of Environmental Chemical Engineering*.

- Karatay, E. G. (2014). Determination of Methylene Blue Biosorption by *Rhizopus arrhizus* in the Presence of Surfactants With Different Chemical Structures. *Biochemistry & Biotechnology*, 653-662.
- Karigar, C. a. (2011). Role of microbial enzymes in the bioremediation of pollutants: a review. *Enzyme Research*.
- Kartal, Ç. A. (2005). Study on the interaction of anionic dye–nonionic surfactants in a mixture of anionic and nonionic surfactants by absorption spectroscopy. *Dyes and Pigments*, 191-195.
- Karthik, V. S. (2019). Biosorption of xenobiotic Reactive Black B onto metabolically inactive *T. harzianum* biomass: optimization and equilibrium studies. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 3625-3636.
- Khataee, A. V. (2013). Biosorption of three textile dyes from contaminated water by filamentous green algal *Spirogyra* sp.: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 33-40.
- Khehra, M. S. (2006). Biodegradation of azo dye C.I. Acid Red 88 by an anoxic–aerobic sequential bioreactor. *Dyes and Pigments*, 1-7.
- Kieliszek, M. K. (2017). Biotechnological use of *Candida* yeasts in the food industry: A review. *Fungal Biology Reviews*, 185-198.
- Kılıç, N. K. (2011). Potential of *Gonium* spp. in Synthetic Reactive Dye Removal, Possible Role of Laccases and Stimulation by Triacantanol Hormone. *Water, Air, & Soil Pollution volume*, 297-303.
- Kim, S. J. (2015). Biosorption of cationic basic dye and cadmium by the novel biosorbent *Bacillus catenulatus* JB-022 strain. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 433-439.
- Kocaer, F. A. (2002). Boyar Madde İçeren Tekstil Atıksularının Arıtım Alternatifleri. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 47-55.
- Koçberber, N. a. (2007). Chromium(VI) bioaccumulation capacities of adapted mixed cultures isolated from industrial saline wastewaters. *Bioresource Technology*, 2178-2183.
- Kodal, S. A. (2017). Cationic surfactant-modified biosorption of anionic dyes by dried *Rhizopus arrhizus*. *Environmental Technology*, 2551-2561.
- Kumar, A. M. (2017). Synthesis and physiochemical characterization of zwitterionic surfactant for application in enhanced oil recovery. *Journal of Molecular Liquids*, 61-71.
- Kumar, V. S. (2018). Bioremediation: An Eco-sustainable Approach for Restoration of Contaminated Sites. *Microbial Bioprospecting for Sustainable Development*, 115-136.
- Life, H. M. (2015). Comparative decolorization of dyes in textile wastewater using biological and chemical treatment. *Separation and Purification Technology*, 149-153.
- Madhav, S. A. (2018). A review of textile industry: Wet processing, environmental impacts, and effluent treatment methods. *Environmental Quality Management*.

- Mahmoud, M. (2016). Decolorization of certain reactive dye from aqueous solution using Baker's Yeast (*Saccharomyces cerevisiae*) strain. *HBRC Journal*, 88-98.
- Makela, M. D. (2014). Plant biomass degradation by fungi. *Fungal Genetics and Biology*, 2-9.
- Manal Fawzya, M. N. (2016). Environmental approach and artificial intelligence for Ni(II) and Cd(II) biosorption from aqueous solution using *Typha domingensis* biomass. *Ecological Engineering*, 743-752.
- María, P. O. (2005). Biotechnological applications of *Candida antarctica* lipase A: State-of-the-art. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 36-46.
- Martínez-Huitle, C. B. (2009). Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 105-145.
- Michalak, I. C. (2013). State of the Art for the Biosorption Process—a Review. *Applied Biochemistry and Biotechnology volume*, 1389-1416.
- Munagapati, V. S. (2018). Removal of anionic dyes (Reactive Black 5 and Congo Red) from aqueous solutions using Banana Peel Powder as an adsorbent. *Ecotoxicology and environmental safety*, 601-607.
- Myrna Solís, A. S. (2012). Microbial decolouration of azo dyes: A review. *Process Biochemistry*, 1723-1748.
- Nguyen, T. F. (2016). Biosorption and biodegradation of a sulfur dye in high-strength dyeing wastewater by *Acidithiobacillus thiooxidans*. *Journal of Environmental Management*, 265-271.
- Oguntimein, G. B. (2015). Biosorption of dye from textile wastewater effluent onto alkali treated dried sunflower seed hull and design of a batch adsorber. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2647-2661.
- Palmer, M. H. (2001). The role of surfactants in wastewater treatment: Impact, removal and future techniques: A critical review. *Water Research*, 60-72.
- Putro, J. J. (2020). Biosorption of dyes. *Green Chemistry and Water Remediation: Research and Applications*, 99-133.
- Rashid, S. L. (2020). Comparison of life cycle toxicity assessment methods for municipal wastewater treatment with the inclusion of direct emissions of metals, PPCPs and EDCs. *Science of The Total Environment*.
- Robinson, T. M. (2001). Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*, 247-255.
- Samsami, S. M. (2020). Recent advances in the treatment of dye-containing wastewater from textile industries: Overview and perspectives. *Process Safety and Environmental Protection*, 138-163.
- Saranraj, P. v. (2013). Fungal Amylase- A Review. *International Journal of Microbiological Research* , 203-211.

- Singh, K. &. (2011). Removal of Synthetic Textile Dyes From Wastewaters: A Critical Review on Present Treatment Technologies. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* , 807-878.
- Singh, K. A. (2011). Removal of Synthetic Textile Dyes From Wastewaters: A Critical Review on Present Treatment Technologies. *Environmental Science and Technology*, 807-878.
- Solís, M. S. (2012). Microbial decolouration of azo dyes: A review. *Process Biochemistry*, 1723-1748.
- Srinivasan, A. V. (2010). Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: A review. *Journal of Environmental Management*, 1915-1929.
- Stella, P. S. (2013). Fungal Amylase - A Review. *International Journal of Microbiological Research*, 203-211.
- Su, Y. J. (2014). Biosorption of methyl orange from aqueous solutions using cationic surfactant-modified wheat straw in batch mode. *Desalination and Water Treatment*, 6145-6155.
- Sughosh Madhav, A. A. (2018). A review of textile industry: Wet processing, environmental impacts, and effluent treatment methods. *Environmental Quality Management*.
- Upadhyay, R. S. (2012). Photo degradation of synthetic dyes using cadmium sulfide nanoparticles synthesized in the presence of different capping agents. *Separation and Purification Technology*, 39-45.
- Ü.D.Gül, B. (2019). Assessment of algal biomasses having different cell structures for biosorption properties of acid red P-2BX dye. *South African Journal of Botany*, 147-152.
- Verma, A. K. (2012). A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. *Journal of Environmental Management*, 154-168.
- Vijayaraghavan, K. &. (2007). Chemical modification and immobilization of *Corynebacterium glutamicum* for biosorption of reactive black 5 from aqueous solution. *Industrial & engineering chemistry research*, 608-617.
- Vijayaraghavan, K. Y.-S. (2008). Bacterial biosorbents and biosorption. *Biotechnology Advances*, 266-291.
- Viraraghavan, T. S. (2011). Fungal Biosorption and Biosorbents. *Microbial Biosorption of Metals*, 143-158.
- Viraraghavan, Y. F. (2001). Fungal decolorization of dye wastewaters: a review. *Bioresource Technology*, 251-262.
- Wang, L. (2008). Adsorption properties of Congo Red from aqueous solution onto surfactant-modified montmorillonite. *Journal of hazardous materials*, 173-180.
- Wang, L. S. (2020). Surfactant induces ROS-mediated cell membrane permeabilization for the enhancement of mannate production. *Process Biochemistry*, 172-180.

- Yagub, M. S. (2014). Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 172-184.
- Yaseen, D. S. (2018). Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review. *International Journal of Environmental Science and Technology* volume, 1193-1226.
- Zhu, Y. F. (2016). The effects of surfactant concentration, adsorption, aggregation, and solution conditions on steel corrosion inhibition and associated modeling in aqueous media. *Corrosion Science*, 233-250.

