



**ATIK SULARDAN TEKSTİL BOYAR MADDELERİN GİDERİMİ İÇİN
KRİYOJEL-MANTAR KOMPOZİT SİSTEMİ SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Sinan AYDIN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
İLERİ TEKNOLOJİLER ANABİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

OCAK 2018

Sinan AYDIN tarafından hazırlanan “ATIK SULARDAN TEKSTİL BOYAR MADDELERİN GİDERİMİ İÇİN KRİYOJEL-MANTAR KOMPOZİT SİSTEMİ SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi İleri Teknolojiler Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Ceren HAKTANIR

İleri Teknolojiler, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Başkan: Prof. Dr. Handan YAVUZ ALAGÖZ

Biyokimya, Hacettepe Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Üye: Doç. Dr. Ebru KONDOLOT SOLAK

Kimya ve Kimyasal İşleme Teknolojileri, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Tez Savunma Tarihi: 10/01/2018

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....

Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Sinan AYDIN

10/01/2018

ATIK SULARDAN TEKSTİL BOYAR MADDELERİN GİDERİMİ İÇİN
KRİYOJEL-MANTAR KOMPOZİT SİSTEMİ SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU
(Yüksek Lisans Tezi)

Sinan AYDIN

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Ocak 2018

ÖZET

Tekstil endüstrisinde kullanılan boyar maddelerden kaynaklanan çevre kirliliği son yıllarda önemli bir problem oluşturmaktadır. Bu boyar maddelerin sebep olduğu çevre kirliliğini biyolojik arıtım yöntemleriyle azaltmak mümkündür. Bu çalışmada, kriyojel-mantar kompozit sistemi sentezlenerek tekstil endüstrisinde kullanılan Congo Red, Reactive Green 19 ve Remazol Brilliant Orange 3R boyar maddelerinin oda sıcaklığında (25 °C) farklı pH (4,0-9,0) ve boyar madde derişimi (0,01-0,04 mg/mL) kullanılarak kesikli sistemde biyosorpsiyonu incelenmiştir. Biyosorbent olarak bir beyaz çürükçül mantar türü olan *Funalia trogii* kullanılmış ve hazırlanan kriyojel-mantar kompozit sisteminin karakterizasyonu taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalarda üç farklı boyar maddenin biyosorpsiyonu için optimum pH 6,0 olarak belirlenmiştir. Maksimum biyosorpsiyon kapasitesi Congo Red, Reactive Green 19 ve Remazol Brilliant Orange 3R boyar maddeleri için sırasıyla 4,91 mg/g, 0,58 mg/g ve 0,50 mg/g olarak bulunmuştur. Kriyojel-mantar kompozit sistemi kullanılarak pH 6,0'da gerçekleştirilen biyosorpsiyon çalışmaları sonucu derişim miktarı arttıkça adsorplanan boyar madde miktarının arttığı gözlenmiştir. Çalışma sonucunda Congo Red boyar maddesinin pH 6,0 ve 0,04 mg/mL boyar madde derişimin de, 4,91 mg/g biyosorpsiyon kapasitesi ve % 75 giderim oranı ile maksimum değerde giderimin gerçekleştiği tespit edilmiştir. En yüksek giderimin elde edildiği Congo Red boyar maddesinin desorpsiyonu 10 mL 0,1 M HNO₃ çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilmiş, 1 saat içinde desorpsiyon oranı belirlenmiş ve adsorpsiyon ortamının yeniden kullanılabilirliği beş adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü için test edilmiştir. Beş döngüden sonra adsorpsiyon değerleri önemli bir değişime uğramamıştır. Deneyler, sentezlenen kriyojel disklerin verimli bir şekilde tekrar kullanılabilirliğini göstermiştir.

Bilim Kodu : 91202
Anahtar Kelimeler : Congo Red, Reactive Green 19, Remazol Brilliant Orange 3R, Biyosorpsiyon, *Funalia Trogii*, Kriyojel
Sayfa Adedi : 70
Danışman : Yrd. Doç. Dr. Ceren HAKTANIR

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CRYOGEL-FUNGI COMPOSITE
SYSTEM FOR TEXTILE DYE REMOVAL FROM WASTE WATER

(M. Sc. Thesis)

Sinan AYDIN

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

January 2018

ABSTRACT

Environmental pollution caused by dyes used in the textile industry is a serious problem in recent years. It is possible to reduce the environmental pollution caused by these materials by biological treatment methods. In this study, cryogel-fungus composite system was synthesized and biosorption of Congo Red, Reactive Green 19 and Remazol Brilliant Orange 3R, which are dyes used in textile industry, were studied at room temperature (25 ° C) using different pH (4,0-9,0) and dye concentration (0,01-0,04 mg/mL) in a batch system. As a biosorbent, a white rot fungus species, *Funalia trogii*, was used and the characterization of the prepared cryogel-fungus composite system was performed by scanning electron microscopy (SEM). In the studies, the optimum pH for the biosorption of three different dyes was determined to be 6,0. The maximum biosorption capacity was found to be 4,91 mg / g, 0,58 mg / g and 0,50 mg / g, respectively, for the Congo Red, Reactive Green 19 and Remazol Brilliant Orange 3R. In biosorption experiments using a cryogel-fungi composite system at pH 6,0, It was observed that, as the initial dye concentration increased, the amount of dye adsorbed also increased. As a result, the synthesized system was found to have maximum biosorption capacity and rejection rate of 4,91 mg / g and 75 %, respectively, for Congo Red at a pH of 6,0 and a concentration of 0,04 mg / mL. The desorption of Congo Red stain, from which the highest removal was achieved, was carried out using a 10 mL 0,1 M HNO₃ solution, the desorption ratio was determined within 1 hour and the reusability of the adsorption medium was tested for five adsorption-desorption cycles. After five cycles, adsorption values did not change significantly. Experiments have demonstrated the efficient reusability of synthesized cryogel disks.

Science Code : 91202

Key Words : Congo Red, Reactive Green 19, Remazol Brilliant Orange 3R,
Biosorption, *Funalia Trogii*, Cryogel

Page Number : 70

Supervisor : Assist. Prof. Dr. Ceren HAKTANIR

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım boyunca bilgi ve yardımlarıyla bana destek olan değerli hocam, danışmanım Yrd. Doç. Dr. Ceren HAKTANIR'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalar aşamasında laboratuvarından yararlanmamızı sağlayan Sayın Prof. Dr. Adil DENİZLİ' ye, laboratuvar çalışmalarım sırasında bilgi ve tecrübesi ile yardımlarını esirgemeyen Sayın Doç. Dr. Nilay BERELİ' ye teşekkür ederim.



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR	xiii
1. GİRİŞ	1
2. TEMEL BİLGİLER	3
2.1. Boyar Maddeler	3
2.2. Çözünürlüklerine Göre Boyar Maddeler	5
2.2.1. Suda çözünen boyar maddeler	5
2.2.2. Suda çözünmeyen boyar maddeler	6
2.3. Kimyasal Yapılarına Göre Boyar Maddeler	7
2.3.1. Azo boyar maddeler	7
2.3.2. Nitro ve nitrozo boyar maddeler	9
2.3.3. Polimetin boyar maddeler	9
2.3.4. Arilmetin boyar maddeler	9
2.3.5. Aza(18) annulen boyar maddeler	10
2.3.6. Karbonil boyar maddeler	10
2.3.7. Kükürt boyar maddeler	10
2.4. Boyama Özelliklerine Göre Boyar Maddeler	10
2.4.1. Bazik boyar maddeler	10

	Sayfa
2.4.2. Asit boyar maddeler	11
2.4.3. Direkt boyar maddeler	11
2.4.4. Mordan boyar maddeler	11
2.4.5. Reaktif boyar maddeler.....	11
2.4.6. Küpe boyar maddeler	14
2.4.7. İnkişaf boyar maddeler	14
2.4.8. Metal kompleks boyar maddeler	15
2.4.9. Dispersiyon boyar maddeler	15
2.4.10. Pigment boyar maddeler	15
2.5. Boyar Madde İçeren Atık Suların Çevre ve İnsan Sağlığına Etkileri	16
2.6. Tekstil Atık Sularının Özellikleri	16
2.7. Boyar Madde Gideriminde Kullanılan Bazı Yöntemler	18
2.7.1. Kimyasal arıtım yöntemleri	18
2.7.2. Fiziksel arıtım yöntemleri	21
2.7.3. Biyolojik arıtım yöntemleri.....	22
2.8. Beyaz Çürükçül Mantarlar	25
2.9. Kriyojeller	26
3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	31
4. DENEYSEL YÖNTEM	37
4.1. Kimyasal Maddeler	37
4.2. Boyar Maddelerin Hazırlanması.....	39
4.3. Çalışmada Kullanılan Mikroorganizma	39
4.4. PHEMA Kriyojellerin Hazırlanması	39
4.5. PHEMA Kompozit Sistemin Karakterizasyonu.....	41

	Sayfa
4.5.1. Şişme deneyleri	41
4.5.2. Yüzey morfolojisi	41
4.6. Biyosorpsiyon Deneyleri.....	42
4.6.1. Dalga boyu taraması.....	42
4.6.2. Kalibrasyon grafiğinin hazırlanması	42
4.6.3. Boyar madde giderim oranının belirlenmesi	43
4.6.4. Başlangıç pH'ının biyosorpsiyona etkisi.....	43
4.6.5. Başlangıç boyar madde derişiminin biyosorpsiyona etkisi	43
4.7. PHEMA-Mantar Kriyojel Kompozit Sistemin Rejenerasyonu	44
5. DENEYSEL BULGULAR VE DEĞERLENDİRME	45
5.1. PHEMA Kriyojel ve PHEMA-Mantar Kriyojel Kompozit Sistemin Karakterizasyonu.....	45
5.2. Boyar Maddelerin Dalga Boyunun Belirlenmesi	46
5.3. Boyar Maddelerin Kalibrasyon Eğrisinin Çizilmesi.....	46
5.4. pH'ın Biyosorpsiyona Etkisi	48
5.5. Boyar Madde Derişiminin Biyosorpsiyona Etkisi	51
5.6. PHEMA-Mantar Kriyojel Kompozit Sistemin Rejenerasyonu	55
6. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	57
KAYNAKLAR	59
EKLER.....	67
EK-1. Boyar maddelerin kalibrasyon grafiği verileri	68
EK-2. Boyar maddelerin farklı pH değerleri için biyosorpsiyon kapasitesi ve % giderim değerleri.....	69
EK-3. Boyar maddelerin farklı başlangıç boyar madde derişimleri için biyosorpsiyon kapasitesi ve % giderim değerleri	70

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Kromofor gruplar.....	4
Çizelge 2.2. Boyar maddelerin sınıflandırılması	5
Çizelge 2.3. Boyama atık sularının karakteristikleri	17
Çizelge 2.4. Kriyojel sistemlerinin potansiyel uygulamaları.....	29
Çizelge 4.1. Çalışmada kullanılan boyar maddelerin kimyasal özellikleri.....	37
Çizelge 5.1. PHEMA kriyojel ve PHEMA-mantar kriyojelin şişme davranışları.....	46
Çizelge 5.2. Maksimum absorbans değerleri.....	46

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Azo boyar maddelerin kimyasal yapısı	8
Şekil 2.2. Reaktif boyar maddelerin kimyasal yapısı	12
Şekil 2.3. Dünya boyar madde tüketimi	14
Şekil 2.4. Boyar madde içeren tekstil atık sularının arıtım yöntemleri	18
Şekil 2.5. Farklı formlarda hazırlanmış kriyojeller	27
Şekil 2.6. Kriyojel üretiminin şematik gösterimi	28
Şekil 2.7. Kurutulmuş ve şişmiş PHEMA kriyojel.....	28
Şekil 2.8. PHEMA'nın yapısı	30
Şekil 4.1. Congo Red (a), Reactive Green 19 (b) ve Remazol Brilliant Orange 3R (c) boyar maddelerinin kimyasal yapısı.....	38
Şekil 5.1. PHEMA kriyojel (a) ve PHEMA-mantar kriyojelin (b) SEM görüntüleri	45
Şekil 5.2. Congo Red (a), Reactive Green 19 (b) ve Remazol Brilliant Orange 3R (c) boyar maddelerinin kalibrasyon grafikleri.....	47
Şekil 5.3. Congo Red boyar maddesi biyosorpsiyonuna ortam pH değerinin etkisi	48
Şekil 5.4. Reactive Green 19 boyar maddesi biyosorpsiyonuna ortam pH değerinin etkisi	49
Şekil 5.5. Remazol Brilliant Orange 3R boyar maddesi biyosorpsiyonuna ortam pH değerinin etkisi	49
Şekil 5.6. Farklı pH değerlerinde boyar maddelerin biyosorpsiyonu için biyosorpsiyon kapasitesi değerleri	50
Şekil 5.7. Farklı pH değerlerinde boyar maddelerin biyosorpsiyonu için % giderim değerleri	50
Şekil 5.8. Congo Red boyar maddesi biyosorpsiyonuna başlangıç boyar madde derişiminin etkisi	52
Şekil 5.9. Reactive Green 19 boyar maddesi biyosorpsiyonuna başlangıç boyar madde derişiminin etkisi	52

Şekil	Sayfa
Şekil 5.10. Remazol Brilliant Orange 3R boyar maddesi biyosorpsiyonuna başlangıç boyar madde derişiminin etkisi	53
Şekil 5.11. Farklı başlangıç boyar madde derişimlerin de boyar maddelerin biyosorpsiyonu için biyosorpsiyon kapasitesi değerleri	54
Şekil 5.12. Farklı başlangıç boyar madde derişimlerin de boyar maddelerin biyosorpsiyonu için % giderim değerleri	54
Şekil 5.13. PHEMA-mantar kriyojel kompozit sistemin tekrar kullanılabilirliği	55



SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler

Açıklamalar

C	Başlangıç boyar madde derişimi, mg/mL
cm	Santimetre
g	Gram
L	Litre
M	Molarite
mg	Miligram
mL	Mililitre
mM	Milimolar
nm	Nanometre
q	Biyosorpsiyon kapasitesi, mg/g
rpm	Dakikadaki devir sayısı
R²	Korelasyon katsayısı
MΩ	Megaohm
Å	Angstrom
μL	Mikrolitre
μm	Mikrometre

Kısaltmalar

Açıklamalar

ADMI	Amerikan boya imalatçıları enstitüsü renk birimi
AKM	Askıda katı madde
BOİ	Biyolojik oksijen ihtiyacı
ÇKM	Çözünmüş katı madde
KOİ	Kimyasal oksijen ihtiyacı
PHEMA	Polihidroksietil metakrilat
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
TOK	Toplam organik karbon

1. GİRİŞ

Dünyadaki hızlı nüfus artışı ve hızla gelişen endüstrileşme sonucunda oluşan atık maddeler birçok sorunu da beraberinde getirmektedir. Endüstrileşmedeki artış yaşam standartını yükseltirken aynı hızla da canlıların yaşadığı çevreyi olumsuz yönde etkilemektedir. Tekstil atık suları içerdikleri boyar maddeler ve kimyasallardan dolayı çevre ve insan sağlığı üzerine olan etkileri büyük sorunlara yol açmaktadır. Bu nedenle tekstil endüstrisindeki atık suların mutlaka arıtılması gerekmektedir.

Tekstil endüstrisinde çeşitli proseslerde kullanılmakta olan ve atık su olarak nitelendirilen sular alıcı ortamlara verilmektedirler. Alıcı sulara bırakılan boyar madde içeren atık sular, su ortamındaki ışık geçirgenliğini ve fotosentetik aktiviteyi olumsuz yönde etkilemesi önemli çevre sorunlarına yol açmaktadır. Bazı sucul organizmalarda bu boyar maddelerin birikmesi toksik ürünlerin meydana gelmesine sebep olmaktadır. Ayrıca boyar madde içeren atık sular deniz, göl ve akarsulara özellikle yüzey ve yeraltı sularına karışmaları sonucunda içme sularının kirlenmesine neden olabilirler. Bu nedenlerden dolayı boyar madde içeren tekstil endüstrisi atık sularının renk giderimi büyük önem kazanmaktadır [1, 2].

Boyar madde içeren atık suların arıtımında genel olarak pıhtılaşma, flokleşme, oksidasyon, membran filtrasyonu, adsorpsiyon, iyon değişimi gibi çeşitli fiziksel ve kimyasal metodların dışında biyolojik arıtım yöntemleri de uygulanmaktadır [3, 4]. Biyolojik arıtım çalışmalarında en fazla kullanılmakta olan organizmalar beyaz çürükçül mantarlardır [5]. Beyaz çürükçül mantarlar, tekstil endüstrisindeki atık sularda bulunan boyar maddelerin giderilmesinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar [6, 7].

Kriyojeller, kısmen donmuş monomer veya polimerik çözeltilerle hazırlanan jel matrikslerdir. Makro gözeneklere sahip olan bu malzemeler çeşitli büyüklükteki moleküllerin jel boyunca düzgün bir şekilde akışını sağlarlar. Çözeltiler kriyojel boyunca difüzyon veya taşınım ile çok rahat hareket ederler ve nano-mikro ölçek aralığındaki kütle aktarımı etkin bir şekilde gerçekleşmektedir [8, 9].

Bu çalışmada, çevreye zararlı etkileri olan ve tekstil endüstrisinde kullanılan üç farklı boyar madde (Congo Red, Reactive Green 19 ve Remazol Brilliant Orange 3R) kullanılmıştır. Bu boyar maddelerin kriyojel-mantar kompozit sistemi sentezlenerek biyosorpsiyonu araştırılmıştır. Biyosorpsiyon deneyleri sonrasında çözelti ler, UV-VIS Spektrofotometresi kullanılarak analiz edilmiştir. Ayrıca boyar maddelerin giderimi için optimum koşulları belirlemek üzere pH ve boyar madde derişimi gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir.



2. TEMEL BİLGİLER

2.1. Boyar Maddeler

Tekstil liflerinin renklendirilmesinde kullanılan maddelere boyar madde denilmektedir. Bunlar organik yapıda olup, çözelti veya süspansiyon halinde değişik yöntemlerle kimyasal, fiziko kimyasal veya elektriksel etkileşime girerek tekstil lifleriyle birleşirler ve onların yüzeysel yapısında değişikliğe neden olarak renklenmeyi sağlamış olurlar [10].

Boyar maddeler doğal kökenli olanlarının dışında büyük çoğunluğu sentetik boyar maddelerden oluşur. Doğal boyar maddeler genellikle bitkilerin kabuk, kök, tohum gibi kısımlarından veya hayvanların deri ve salgı bezlerinden elde edilirler. Doğal boyar maddelerin az ve pahalı olması sebebiyle araştırmacılar daha ucuz ve kaliteli olan sentetik boyar maddelerin araştırılmasına yönlenmişlerdir [11].

Boyar maddelerin tekstil boyama proseslerinde kullanılabilmesi için gerekli olan temel iki özelliği, elyaf üzerine bağlanabilmesi ve renkliliğidir. Bütün renkli organik bileşikler, rengi oluşturan doymamış kromofor grubu içerirler. Bu grubu taşımakta olan bileşiklere kromojen adı verilmektedir. Bir kromojenin boyar madde olması için molekülde kromofor dışında oksokrom adı verilen amino ($-NH_2$), yer değiştiren amino ($-NHR, -NR_2$), metoksil ($-OCH_3$), hidroksil ($-OH$), karboksil ($-COOH$) ve sülfonik ($-SO_3H$), gruplarının da bulunması gerekir [12].

Oksokromlar, elektron katılımı veya elektron ayrılmasının olduğu yer değiştirmelerdir. Bu yer değiştirmeler elektron sisteminin bütün enerjisini değiştiren kromoforun renginin oluşmasına veya renginin koyulaşmasına sebep olmaktadır [13].

Kromoforlar kimyasal yapılarına göre 7 gruba ayrılırlar. Çizelge 2.1’de başlıca kromofor gruplar görülmektedir [13].

Çizelge 2.1. Kromofor gruplar

Kimyasal Yapı	İçerdiği Bağlar
Nitroso Grubu	-NO veya (=N-OH)
Nitro Grubu	-NO ₂ veya (=NO-OH)
Azo Grubu	-N=N-
Karbonil Grubu	=C=O
Etilen Grubu	=C=C=
Karbon-Azot Grubu	=C=NH ve -CH=N-
Kükürt Grubu	=C=S ve =C-S-S-

Tekstil endüstrisinde kullanılan boyar maddelerin alıcı ortamlara bırakılmasının kontrolsüz anaerobik şartlarda toksik aromatik aminlerin oluşması gibi önemli bir çevresel etkisinin yanında estetik problemlere de sebep olurlar [14].

Tekstil endüstrisinde kullanılan boyar maddeler önemli bir kirletici olması sebebiyle karaya veya nehirlere deşarj edilmeden önce mutlaka atık sudan uzaklaştırmaları gerekir. Atık sularda bulunan boyar maddeler alıcı ortamdaki su ile karıştıkları zaman ışığın yansımaya neden oldukları için ışığın suya girişini engelleyerek sudaki ekolojik dengenin bozulmasına sebep olurlar. Bunun sonucunda fotosentez solunum dengesi bozularak çözünmüş oksijen seviyesi azalır ve aerobik organizmalar olumsuz yönde etkilenir [15].

Tekstil endüstrisinde kullanılan boyar maddeler ışık geçirgenliği, görünüm ve gaz çözünürlüğünü etkilemeleri sebebiyle alıcı ortama bırakılmadan önce renginin mutlaka giderilmesi gerekmektedir [15].

Boyar maddeler Çizelge 2.2’de gösterildiği gibi çözünürlük, kimyasal yapı ve boyama özelliklerine göre 3 gruba ayrılmaktadırlar.

Çizelge 2.2. Boyar maddelerin sınıflandırılması

BOYAR MADDELER		
Çözünürlük	Kimyasal Yapı	Boyama Özellikleri
Suda Çözünen Boyar Maddeler •Anyonik suda çözünen •Katyonik suda çözünen •Zwitter iyon karakterli	•Azo boyar maddeler •Nitro ve nitrozo boyar maddeler •Polimetin boyar maddeler •Arilmetin boyar maddeler •Aza (18) annulen boyar maddeler •Karbonil boyar maddeler •Kükürt boyar maddeler	•Bazik boyar maddeler •Asit boyar maddeler •Direkt boyar maddeler •Mordan boyar maddeler •Reaktif boyar maddeler •Küpe boyar maddeler •İnkişaf boyar maddeler •Metal kompleks boyar maddeler •Dispersiyon boyar maddeler •Pigment boyar maddeler
Suda Çözünmeyen Boyar Maddeler •Substratta çözünen •Organik çözücülerde çözünen •Geçici çözünürlüğü olan •Polikondensasyon •Elyaf içinde oluşturulan •Pigmentler		

2.2. Çözünürlüklerine Göre Boyar Maddeler

2.2.1. Suda çözünen boyar maddeler

Boyar madde molekülü en az bir tane tuz oluşturan grup taşımaktadır. Boyar maddenin sentezi aşamasında kullanılmakta olan başlangıç maddeleri suda çözünen grup içermiyorsa, bu grup boyar madde molekülüne daha sonra eklenerek de çözünürlük sağlanmış olur. Fakat istenilen yöntem, boyar madde sentezinde başlangıç maddelerin iyonik grup içermesidir. Suda çözünen boyar maddeler tuz oluşturabilen grubun karakterine göre üç sınıfa ayrılır.

Anyonik boyar maddeler

Suda çözünen grup olarak en fazla sülfonik ($-\text{SO}_3^-$), kısmen de karboksilik ($-\text{COO}^-$) asitlerin sodyum tuzlarını içermektedirler ($-\text{SO}_3\text{Na}$ ve $-\text{COONa}$). Renk, anyonun mezomerisinden ileri gelmektedir. Boyama özelliklerine göre direkt ve asit boyar maddeler bu sınıfın örnekleridir.

Katyonik boyar maddeler

Moleküldeki çözünürlüğü sağlamakta olan grup olarak bir bazik grup (örneğin $-NH_2$), asitlerle tuz teşkil etmiş durumda bulunmaktadır. Asit olarak anorganik asitler (HCl) veya $(COOH)_2$ gibi organik asitler kullanılmaktadır.

Zwitter iyon karakterli boyar maddeler

Moleküllerinde bazik ve asidik gruplar bulunmasının yanında bir iç tuz oluşturmaktadırlar. Boyama esnasında nötral veya bazik ortamlarda anyonik boyar madde gibi davranırlar [16].

2.2.2. Suda çözünmeyen boyar maddeler

Tekstilde veya başka alanlarda kullanılmakta olan ve suda çözünmeyen boyar maddeler farklı gruplara ayrılmaktadır.

Substratta çözünen boyar maddeler

Suda çok ince süspansiyonları biçiminde dağıtılarak, genellikle sentetik elyaf üzerine uygulanmakta olan dispersiyon boyar maddeleri bu sınıfa girmektedir.

Organik çözücülerde çözünen boyar maddeler

Bu sınıfta bulunan boyar maddeler her çeşit organik çözücüde çözünmektedirler. Solvent boyar maddelerde denilen bu boyar maddeler lak veya sprej biçiminde uygulanabilmektedir. Matbaa mürekkebi, petrol ve vaks gibi ürünlerin renklendirilmesi için kullanılmaktadır.

Geçici çözünürlüğü olan boyar maddeler

Farklı indirgeme maddeleri kullanılarak suda çözünebilir duruma getirilmesinin ardından elyafa uygulanmaktadır. Elyaf içinde olduğu zaman tekrar yükseltgenerek suda çözünmez duruma getirilirler. Kükürt ve küpe boyar maddeleri bu prensibe göre uygulanmaktadırlar.

Polikondensasyon boyar maddeler

Son yıllarda geliştirilmiş olan ve elyaf üzerine uygulandığı zaman veya uygulanmasından sonra birbiri ile veya diğer moleküllerle kondanse olarak büyük moleküller oluşturabilen boyar maddelerdir. Bu boyar maddelerden Inthion boyar maddeleri elyaf üzerinde sodyum sülfür ile polimer yapıda disülfürler oluşturmaktadır.

Elyaf içinde oluşturulan boyar maddeler

Elyaf içinde iki farklı bileşenden kimyasal bir reaksiyon ile oluşturulabilen boyar maddeler bu sınıfa girmektedir. Bunlar suda çözünmeyen pigmentlerdir. Ftalosiyanınlar ve azoik boyar maddeler bu sınıfa girmektedir.

Pigmentler

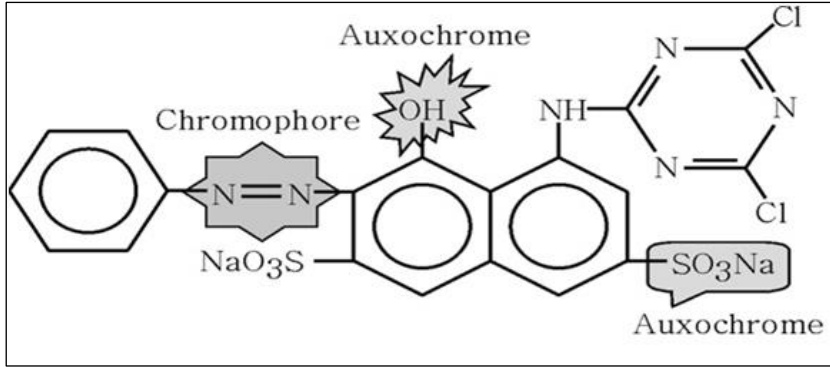
Elyafa ve başka substratlara karşı affinitesi olmayan, boyar maddelerden farklı yapıda olan bileşiklerdir. Pigmentler süspansiyonları halinde kuruyan yağlar ve reçineler içinde uygulanmaktadır [13, 17, 18].

2.3. Kimyasal Yapılarına Göre Boyar Maddeler

2.3.1. Azo boyar maddeler

Azo boyar maddeler organik boyar maddelerin en önemli sınıfını oluşturur ve sayıları oldukça fazladır. Kükürt ve küpe boyar maddeler dışında, diğer tüm boyama yöntemlerinde kullanılan boyar maddelerin yapısında azo grubu mevcuttur. Bunlar, yapılarındaki kromofor grup olan azo ($-N=N-$) grubu ile karakterize edilmektedir. Bu gruptaki azot atomları, sp^2 hibritleşmesi ile karbon atomlarına bağlanmaktadır. Azo grubuna bağlanan karbon atomlarından biri aromatik (benzen, naftalen ve türevleri) veya heterosiklik halka, diğeri ise enolleşebilen alifatik zincire bağlı bir grup olabilir. Bundan dolayı molekülde en az bir aril grubu vardır. Azo boyar maddelerin genel formülü, $Ar-N=N-R$ şeklindedir. Burada R: Aril, heteroaril veya etanolleşebilen alkildir [19-21].

Şekil 2.1’de azo boyar maddelerin genel moleküler formülü görülmektedir [22].



Şekil 2.1. Azo boyar maddelerin kimyasal yapısı

Alifatik grup içeren azo boyar maddelerinin renk şiddetleri düşüktür. Renk tonları ise geniş bir spektruma sahiptir. Azo grubuna doğal boyar maddelerin hiçbirinde rastlanmaz. Bu sınıf da bulunan boyar maddelerin hepsi sentetik olarak elde edilmektedirler. Sentezlenmelerinin basit ve sulu çözelti içinde yapılması dışında, başlangıç maddelerinin sınırsız bir şekilde değiştirilmesi çok sayıda azo boyar maddelerinin elde edilmesini sağlamaktadır [16].

Azo boyar maddeleri kimyasal yapılarına göre en geniş grup içinde bulunur. Azo boyar maddelerinin boyama güçlerinin iyi olması, çok geniş renk aralığını kapsamaları, ucuz çıkış maddelerinden kolayca elde edilebilmeleri ve iyi haslık özellikleri gösterebilmeleri nedeniyle daha fazla tercih edilmektedirler. Azo boyar maddelerinin dezavantajı mavi-mor renk aralığında donuk renkler vermesidir, fakat bu durum heterhalkalı bileşenler yardımı ile daha parlak renkler elde edilmesi sonucunda giderilmiştir [23].

Azo boyar maddeleri, moleküldeki azo grubuna göre mono-, dis-, tris-, azo boyar maddeleri olarak tanımlanmaktadır. Üç veya daha fazla azo grubu içerenlere poliazo boyar maddesi de denilmektedir. Azo grubu boyar maddeler 2 şekilde sınıflandırılabilir.

- Moleküllerinde yer alan azo grubu sayısına göre;

- 1- Monoazo boyar maddeleri
- 2- Disazo boyar maddeleri
- 3- Trisazo boyar maddeleri

- Uygulama için taşıdığı etkin grup ve özelliklerine göre;

- 1- Anyonik azo boyar maddeleri
- 2- Katyonik azo boyar maddeleri
- 3- Azoik azo boyar maddeleri
- 4- Dispersiyon azo boyar maddeleri
- 5- Pigment azo boyar maddeleri
- 6- a) Hidrofob çözücülerde çözünen azo boyar maddeleri
b) Yağlarda çözünen azo boyar maddeleri [23].

2.3.2. Nitro ve nitrozo boyar maddeler

Bu sınıftaki boyar maddeler kimyasal yapılarında nitro veya nitrozo grubu ile birlikte, orto konumunda, hidroksil ya da amin gibi bir elektron verici grup ihtiva ederler. Nitrozo boyar maddelerinde, fenol veya naftoller HNO_2 ile muamele edilirse nitrozolanır. Nitrozo bileşikler diğer boyar maddelerin sentezinde de kullanılırlar. Tek başlarına hiçbir boyar madde özelliği taşımazlar. Orto-nitrozo bileşikler kompleks oluşturmaya eğilimli karaktere sahiptirler. Ağır metal tuzları ile meydana getirmiş oldukları kompleksler boyar madde özelliği göstermektedir [13].

2.3.3. Polimetin boyar maddeler

Polimetin boyar maddeleri renkli bileşikler arasında geniş bir grup oluşturmaktadır. Polimetin boyar maddelerinin optik özellikleri, yapısal farklılıklarının çeşitli olması sebebiyle çok değişiklikler göstermektedir. En önemli kullanım alanı, elektro fotografik film kopya işlemlerinde ışık sensitizörü olarak kullanılmaktadır [17].

2.3.4. Arilmetin boyar maddeler

Arilmetin boyar maddelerinin genel formülleri $\text{Ar}-\text{X}=\text{Ar}$ şeklinde gösterilmektedir. Bu formülde X, $-\text{CH}=\text{}$ veya $-\text{N}=\text{}$ olabilir. X' in $-\text{CH}=\text{}$ olduğu durumlarda bu bileşiklere diaril karbonyum, $-\text{C}(\text{Ar})=\text{}$ şeklindekilere ise triaril karbonyum bileşikler denilmektedir. Bu grup $-\text{N}=\text{}$ ise, azo türevidir. Bütün arilmetin boyar maddelerinde ve bunların azo analoglarında X ile gösterilen bu grup absorpsiyon sisteminin temel parçasıdır. Bu tür

boyar maddelerin sayısız reaksiyonları bu sınıfın elektrofilik özelliğine dayanmaktadır [16].

2.3.5. Aza(18) annulen boyar maddeler

Bu boyar maddeler, 18 π elektronlu ve konjuge durumda çift bağlar bulunduran bir yapıya sahiptirler. En önemli annulen tipi boyar maddeler, ftalosiyanin boyar maddeleri ile kanın ve yeşil yaprakların boyar maddeleri sayılabilmektedir [16].

2.3.6. Karbonil boyar maddeler

Molekül yapısında konjuge çift bağlar ve bunlara konjuge durumda en az iki karbonil grubu bulunduran bileşiklere karbonil boyar maddeleri denilmektedir. Bu boyar maddeler indigo ve antrakinin yapısında olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır [16].

2.3.7. Kükürt boyar maddeler

Fenollerin, aromatik aminlerin, kükürt ve sodyum polisülfür veya sodyum sülfür ile reaksiyonundan oluşan, makro molekül yapılı, suda çözünmeyen, renkli organik bileşikler kükürt boyar maddeleri olarak adlandırılmaktadır. Kükürt boyar maddeleri ilk defa selülozlu organik atık maddelerin (odun talaşı, kepek v.b.) kükürtlü maddeler ile ısıtılması sonucunda elde edilmiştir [16].

2.4. Boyama Özelliklerine Göre Boyar Maddeler

2.4.1. Bazik boyar maddeler

Organik bazların hidroklorürleri biçiminde olup, katyonik grubu renkli kısımlarında taşımaktadırlar. Pozitif yük taşıyıcı olarak S veya N atomu içermektedir. Yapıları sebebiyle bazik olarak etki etmelerinden anyonik grup içermekte olan liflere bağlanırlar. Genelde poliakrilonitril, kısmen de pamuk ve yün elyafların boyanmalarında kullanılırlar. Elyaf-boyar madde ilişkisi iyoniktir; boyar madde katyonu, elyafların anyonik gruplarıyla tuz oluşturur [17].

2.4.2. Asit boyar maddeler

Nitrofenollerin ve sülfonik asitlerin sodyum tuzlarıdır. Hayvansal liflere, özellikle ipek ve yüne uygulanırken bitkisel liflere uygulanmaz. Bu boyar maddelere asit boyar maddeler denilmesinin nedeni, işlemin asidik banyolarda yapılması ve birçoğunun organik asitlerin tuzları olmasıdır. Asit boyar maddelerle elyaf ilişkisi iyonik bağ biçimindedir [17].

2.4.3. Direkt boyar maddeler

Direkt boyar maddeler sülfonik veya karboksilik asitlerin sodyum tuzlarıdır. Yapı olarak asit ve direkt boyar maddeler arasında kesin bir sınır yoktur. Direkt boyar maddeler önceden bir işlem uygulanmadan boyar madde çözeltisinden direkt yüne veya selüloza çekilir. Elyafın iç misellerinde hiçbir kimyasal bağ meydana gelmeden depo edilmektedir. Direkt boyar maddeler renkli kısımda bazik grup içerir, sulu çözeltide zwitter iyon şeklinde bulunurlar [17].

2.4.4. Mordan boyar maddeler

Mordan boyar maddeler, nötraldirler ve yün boyamacılığında kullanılırlar. Bazik boyalar için tannik asit, asidik boyalar için metal hidroksitler mordan olarak kullanılmaktadır. Mordanın rengi kullanılmakta olan metale bağlıdır. Mordan boyar maddelerin özelliği genellikle hidroksil gruplarından ileri gelmektedir [17].

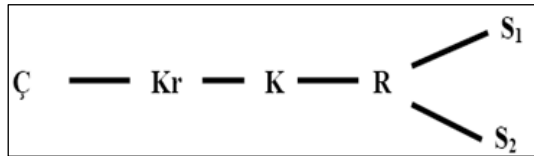
2.4.5. Reaktif boyar maddeler

Reaktif boyar maddeler uygun koşullarda lif ile kimyasal reaksiyona girerek, kovalent bağ özelliği gösteren tek boyar madde sınıfıdır. Bu boyar maddeler basit ve küçük molekül yapısında olup, küçük partikül özelliği sebebiyle life hızlı bir şekilde nüfuz etmelerini sağlar. Reaktif boyar maddeler basit yapılı ve parlak renklere sahip olmaları sebebiyle spektrumlarında çok dar ve şiddetli pikler göstermektedir. En çok mavi, sarı ve kırmızı renklerin elde edilmesinde kullanılmaktadırlar. Tekstil endüstrisinde kullanılmakta olan boyar maddeler arasında en fazla sorun oluşturan reaktif boyar maddelerdir. Bu boyar maddelerin çevreye vermiş olduğu zararlı etkilerden dolayı tam bir arıtımının yapılması gerekir [24, 25]. Reaktif boyar maddeler, suda çözünen boyar maddelerdir. Suda çok iyi

çözündüklerinden dolayı bazı adsorbentlere karşı çok az ilgi göstermektedirler [26]. Boyar madde ile lif arasındaki kovalent bağın oluşumu alkali ortamda olurken, bazen de tersinir olabilmektedir. Kovalent bağın kuvveti, metal koordinasyon bağlarından daha kuvvetlidir. Bundan dolayı, reaktif boyar maddeler çok iyi sürtme, yıkama ve ışık haslığı verirler. Reaktif boyar maddeler, genelde reaktif grubun kimyasal yapısına göre sınıflandırılırlar. Bu boyar maddeler yünün amino ve selülozun —OH grupları ile reaksiyona girmektedir. En çok kullanılmakta olan tipler azalan aktiviteye göre şu şekilde sıralanmaktadır [27].

- a) Diklortriazin
- b) Diflorkloroprimidin
- c) Vinilsülfon
- d) Monoklortriazin
- e) Kloroprimidin
- f) Akriloamino
- g) Monoflortriazin

Bir reaktif boyar maddenin yapısı Şekil 2.2’de gösterildiği gibidir [28].



Şekil 2.2. Reaktif boyar maddelerin kimyasal yapısı

Burada;

Ç: Çözünürlük sağlayan grup,

Kr: Kromofor grup,

K: Köprü grup,

R: Reaktif grup,

S₁: Yer değiştirme reaksiyonu sırasında yer değiştiren grup,

S₂: Diğer gruplardır.

Boyar maddenin banyodan life geçmesini sağlamak için tuz, nüfuziyeti oluşturmak için bir yüzey aktif madde, fiksajı sağlamak için alkali, kumaş ve çözeltinin hareketi sonucu köpük

oluşmasını engellemek için köpük kesici ve suda bulunabilecek iyonların etkilerini engellemek amacıyla iyon tutucu kullanılması boyama reçetelerinde çok yaygındır [29].

Reaktif boyar maddeler reaktivliklerine göre düşük ve yüksek reaktivliğe sahip boyar maddeler olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır.

Düşük reaktivliğe sahip boyar maddeler monoklortriazin veya triklorprimidin grubu içeren reaktif boyar maddelerdir. Boyama sıcaklığı 60-80 °C arasında olup, reaksiyon kabiliyetleri zayıf olması sebebiyle alkali ilavesini arttırmak ve sıcaklığı yükseltmekle aktivite sağlanmış olur. Yüksek sıcaklıklar sonucunda çok düzgün boyamalar elde edilebilir [30].

Düşük reaktivliğe sahip boyar maddelerin avantajları;

- Lifler ile güçlü bir bağ oluşturulur,
- Boyar maddenin hidroliz hızı oldukça düşüktür [15].

Yüksek reaktivliğe sahip olan boyar maddeler, diklorotriazin, vinilsülfon, dikloroprimidin ve difloroprimidin grubu içeren reaktif boyar maddelerdir. Bu boyar maddeler için uygulama sıcaklığı 20-40 °C arasındadır. Reaktivliğin yüksek olması sebebiyle alkali ilavesini arttırmadan ve sıcaklığı yükseltmeden elyaf ile reaksiyona girilmesi çok kolaydır [30].

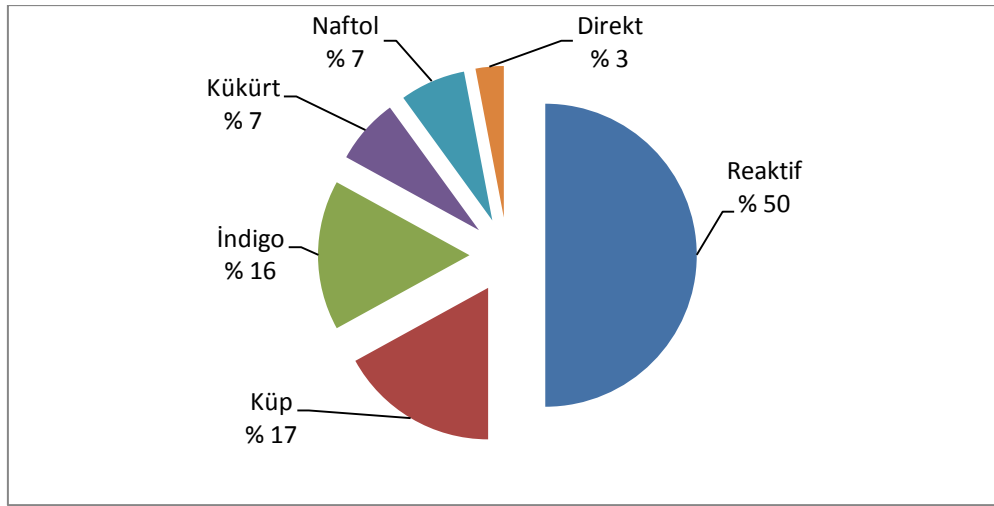
Yüksek reaktivliğe sahip boyar maddelerin avantajları;

- Boyama hızlı ve yüksek verimde gerçekleşir,
- Kimyasal maddeye olan gereksinim düşüktür,
- Boyamada başarılı tekrarlanabilirlik [15, 30].

Reaktif boyar maddeler nemli ortamlarda hidrolize uğramaları sebebiyle tartım sırasında kuru kaşık kullanılmalı ve dikkatli bir şekilde sıkıca kapalı olarak depolanması gerekmektedir. Bu boyar maddeler uygun şartlarda depolandıkları zaman sınırsız bir

depolama ömrüne sahiptir ve 5-10 yıl süresince kullanılırlar. Reaktif boyar maddeler genelde ipek, yün, naylon ve deri boyamada kullanılmaktadır [29].

Şekil 2.3’de görüldüğü gibi reaktif boyar maddeler, selüloz liflerinin ve karışımlarının boyanmasında yaklaşık % 50’lik bir oranla en önemli boyar madde sınıfını oluşturmaktadır [31].



Şekil 2.3. Dünya boyar madde tüketimi

2.4.6. Küpe boyar maddeler

Moleküllerinde en az iki oksijen atomu bulunan renkli bileşiklerdir. Bunlar iri veya çok ince toz halinde bulunurlar. Bu boyar maddeler karbonil grubu içerir ve suda çözünmezler, sadece indirgenme yolu ile suda çözünür hale getirilerek boyamada kullanılmaktadırlar. Bir sonraki aşamada ise oksidasyonla yeniden çözünemez hale getirilir. İndirgenme aracı olarak $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, oksidasyon için ise hava kullanılmaktadır. Bu boyar maddeler yıkamaya, ışığa ve sürtünmeye karşı dayanıklıdırlar [18, 32].

2.4.7. İnkişaf boyar maddeler

Son şekline elyaf üzerinde oluşturularak dönüştürülen bütün boyar maddeler bu grupta bulunmaktadır. Azoik boyar maddeler olarak da ifade edilen Naftol-AS boyar maddeleri ile ftalosiyanın boyar maddeleri bu sınıfa girmektedir. Bunlarda elyaf affinitesi olan bileşen önce elyafa emdirilmekte, diğer aşamada ise ikinci bileşenle reaksiyona girerek suda

çözünmeyen boyar maddeye dönüştürülmektedir. Yapılan bu uygulama ile bütün renk çeşitlemeleri elde edilmektedir [32].

2.4.8. Metal kompleks boyar maddeler

Belirli gruplara sahip bazı azo boyar maddeleri ile metal iyonlarının kompleks oluşturmuş oldukları boyar maddelerdir. Kompleks oluşumunda azo grubu rol oynamaktadır. Metal katyonu olarak Cu, Cr, Co ve Ni iyonları kullanılmaktadır. 1:1 ve 1:2'lik metal kompleks boyar maddeler olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Krom kompleksleri genellikle poliamid ve yün, bakır kompleksleri ise deri ve pamuk boyamada kullanılmaktadır [33].

2.4.9. Dispersiyon boyar maddeler

Suda çok az miktarda çözünebilmeleri sebebiyle elyafa sudaki dispersiyonları şeklinde uygulanmaktadır. Boyar maddeler, boyama işlemleri aşamasında dispersiyon ortamından hidrofob elyaf üzerine difüzyon yolu ile çekilmektedir. Boyama, boyar maddenin elyaf içerisinde çözünmesi biçiminde gerçekleşmektedir. Bu boyar maddeler poliamid, akrilik ve poliester elyafın boyanmasında kullanılırlar [33].

2.4.10. Pigment boyar maddeler

Tekstil elyafı, organik ve anorganik pigmentlerle de boyanabilmektedir. Çoğunlukla organik olanları tercih edilmektedir. Pigmentlerin elyafa karşı affinitesi yoktur. Absorbsiyon ve kimyasal bağ yapmamaktadırlar. Elyaf yüzeyine bağlanmasını sağlayan bağlayıcı madde sentetik reçinelerdir. Suda çözünmedikleri için sudaki yağ ve yağdaki su emülsiyonları biçiminde ince dağılmış olarak kullanılır. Emülsiyon, kumaş veya elyafa emdirilmesinden sonra bozulmaktadır. Pigment ince dağılmış bir şekilde kumaş yüzeyinde kalmaktadır. Sıkılarak kurutulmasından sonra 140-170 °C'de termofiks edilmektedir. Genellikle yıkama haslıkları açık renklerde iyidir. Bu boyar maddelerde koyu renklerin elde edilememesi, sürtünme haslığının yüksek olmaması, bağlayıcının kumaşa sertlik vermesi ve bağlayıcı filmin hava etkisiyle parçalanması bazı dezavantajlardır [16, 17].

2.5. Boyar Madde İçeren Atık Suların Çevre ve İnsan Sağlığına Etkileri

Tekstil atık suları önemli oranlarda organik ve inorganik kirleticiler içermektedir. Bu kirleticiler arasında boyar maddelerin önemli bir yeri vardır. Tekstil endüstrisinde kullanılan boyar madde içeren atık sular karaya veya nehirlere deşarj edilmeden önce arıtılması gerekmektedir. Boyar madde içeren atık sular doğal bir su ortamına karıştıklarında ışığın yansımaya sebep olmaları sonucu ışığın suya girişini engelleyerek sudaki doğal ekolojik denge bozulmuş olur. Bu durum sonucunda fotosentez solunum dengesi bozulur. Fotosentezin olmaması suyun içerisindeki çözünmüş oksijen miktarını azaltır, dolayısıyla aerobik mikroorganizmaların yerini anaerobik mikroorganizmalar alır. Bunun sonucunda anaerobik mikroorganizmalar çoğalarak kötü kokulu bileşikler oluşur. Ayrıca oksijenin azlığı, oksijene gereksinim duyan canlılar için büyük oranda tehlike oluşturmaktadır. Boyar madde içeren bu atık sular, deniz ve göllere özelliklede yüzey ve yeraltı sularına karışmaları sonucunda içme suları kirlenebilmektedir. Boyar maddeler görünüm, gaz çözünürlüğü ve ışık geçirgenliğini etkilemeleri sebebiyle alıcı ortamlara bırakılmadan önce mutlaka renginin giderilmesi gerekmektedir. Boyar maddelerin liflere fikse etmesine aracılık eden ajanların oluşturduğu kirleticiler, toksisite değerleri nedeniyle toplu balık ölümleri gibi doğal ortamlarında yaşayan canlılara etki etmektedirler. Ortamın faunasının ve florasının değişmesine neden olmaktadır [1, 2, 15, 34].

2.6. Tekstil Atık Sularının Özellikleri

Tekstil endüstrisi tarafından oluşturulmakta olan atık suların ana kaynağı, doğal liflerin yıkanması, ağartılması ve boyanması işlemlerinden meydana gelmektedir. Kullanılan liflerin, boyar maddelerin işletim sırasında kullanılmakta olan kimyasalların ve son ürünlerin çok çeşitli olması sonucunda oluşan atık sular kimyasal farklılığa sahiptirler. Bu nedenden dolayı arıtım tesisleri ile bu tür atık sular yeterli oranda arıtılamamaktadır [35].

Tekstil atık suları koyu renk, geniş pH aralığı, kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), yüksek sıcaklık, yüksek alkanite, toplam çözünmüş katı ve yüksek iletkenliğe sahiptir. Atık suların en kötü tarafı kuvvetli renk içeriğine sahip olmalarıdır.

Tekstil atık sularındaki önemli kirleticilerden bazıları;

- Organik maddeler
- Boyar maddeler
- İnhibitör bileşikler
- Klorlu bileşikler
- Toksik maddeler
- pH ve tuzlar

Tekstil endüstrisinde oluşum miktarı veya içerdiği kirleticiler bakımından önemli olan atık suların büyük bir miktarı boyama işlemlerinden kaynaklanır. Boyama işlemleri sonucunda oluşan atık suların en karakteristik kirletici parametrelerinden biri renk olup, başlıca kaynağı ise kullanılan boyar maddelerdir. Tekstil endüstrisinde ürünlerin her kg'ı başına yaklaşık olarak 40-65 L aralığında atık su oluşmaktadır [35, 36, 37].

Çizelge 2.3'de farklı boyar maddelerin kullanıldığı ve farklı elyafların boyandığı boyahane atık sularının karakterizasyonuna ilişkin bazı değerler görülmektedir [38].

Çizelge 2.3. Boyama atık sularının karakteristikleri

Boya türü	Elyaf çeşidi	Renk ADMI	BOİ mg/L	TOK mg/L	AKM mg/L	ÇKM mg/L	pH
Asit	<i>Poliamid</i>	4000	240	315	14	2028	5.1
1:2 Metal Kompleks	<i>Poliamid</i>	370	570	400	5	3945	6.8
Bazik	<i>Akrilik</i>	5600	210	255	13	1469	4.5
Direkt	<i>Viskoz</i>	12500	15	140	26	2669	6.6
Reaktif, kesikli	<i>Pamuklu</i>	3890	0	150	32	12500	11.2
Reaktif, sürekli	<i>Pamuklu</i>	1390	102	230	9	691	9.1
Vat	<i>Pamuklu</i>	1910	294	265	41	3945	11.8
Dispers	<i>Polyester</i>	1245	198	360	76	1700	10.2

2.7. Boyar Madde Gideriminde Kullanılan Bazı Yöntemler

Tekstil endüstrisinde kullanılan boyar maddeler geleneksel olarak fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemlerle arıtılmaktadır. Şekil 2.4’de boyar madde içeren tekstil atık sularının arıtım yöntemleri görülmektedir [39].



Şekil 2.4. Boyar madde içeren tekstil atık sularının arıtım yöntemleri

2.7.1. Kimyasal arıtım yöntemleri

Oksidasyon

Oksidasyon kimyasal yöntemler arasında en çok kullanılmakta olan renk giderme yöntemidir. Bunun temel nedeni uygulamanın basit olmasıdır. Atık sudaki boyar madde, kimyasal oksidasyon sonucunda boya molekülündeki aromatik halka kırılarak giderilmektedir.

H₂O₂-Fe (II) Tuzları (Fenton ayırıcı)

Fenton ayırıcı ile yapılan arıtım işlemi koagülasyon ve ön oksidasyon olarak iki basamakta gerçekleşmektedir. Atık suların fenton ayırıcı ile arıtılması işleminde renk gideriminin yanında adsorbe olabilir maddelerde giderilmektedir. Bunların dışında metal kompleks türündeki boyalardan kaynaklanmış olan ağır metaller, demir oksitlerle birlikte

nötralizasyon aşamasında çöktürülmektedir. Fenton ayırıcı ile arıtma bu bakımdan H_2O_2 kullanılan yöntemlerle karşılaştırdığımızda daha avantajlı durumdadır.

Bu yöntemin KOİ, toksisite ve renk giderimi gibi avantajları bulunurken bazı dezavantajları da vardır. Proses floklaşma işlemini de içerdiği için atık suda bulunan kirleticiler çamura geçmekte ve çamur sorunu ortaya çıkmaktadır.

Ozon

Ozon yöntemi ile gerçekleştirilen çalışmalar 1970'li yılların başlarında başlamıştır. Bu yöntem ile dikkate değer renk giderimi sağlanmaktadır. Ozonlama sonunda renk giderim oranları boya cinslerine göre değişiklik gösterir.

Fotokimyasal yöntem

Bu yöntemde boya molekülleri, hidrojen peroksit varlığında UV radyasyonu yardımıyla su ve karbondioksit dönüşmektedir. Yüksek konsantrasyonlardaki hidroksil radikallerinin oluşması ile parçalanma meydana gelir. Yani, hidrojen peroksiti UV ışığı aktive ederek iki hidroksil radikale parçalanmasını sağlamaktadır. Bu durumda organik maddenin fotokimyasal oksidasyonu gerçekleşir.

Sodyum hipoklorit

Sodyum hipoklorit ($NaOCl$) kullanılarak yapılan renk giderim çalışmalarında klor boya molekülünün amino grubuna etki ederek azo bağının kırılması sağlanmaktadır. Bu metod direkt ve asit boyar maddeler için olumlu sonuçlar vermektedir.

Elektrokimyasal yöntem

Bu yöntem 1990'lı yıllarda geliştirilmiş olan bir yöntemdir. Asidik boyaların gideriminde kullanılmakta olan bu yöntem alüminyum ve demir bileşiklerini oluşturmada bir demir veya alüminyum elektrot kullanılması temeline dayanır. Oluşmuş olan floklar kendiliğinden çökebileceği gibi ortama inorganik maddelerin eklenmesi sonucu elde edilen çökeltmeden daha iyi bir çökeltme verimi sağlanmaktadır.

Bu teknoloji KOİ, renk, askıdaki katı, toplam organik karbon ve ağır metallerin tekstil atık sularından uzaklaştırılmasında kullanılmasının yanında elektrokimyasal arıtım aşamasında oluşmakta olan kloroorganik bileşiklerinin miktarının çok yüksek olması gibi dezavantajları da bulunmaktadır [40].

Kimyasal flokleştirme ve çöktürme

Bu yöntemde çökeltme ve flokleştirme kimyasal maddeler yardımı ile sağlanmaktadır. Atık suya eklenen kimyasal maddeler yardımıyla oluşan flokleştirme ile kolloidler ve çözünmüş maddeler giderilmektedir. En fazla kullanılan kimyasal maddeler arasında $Al_2(SO_4)_3$, $FeSO_4$, $FeCl_3$, ve kireç bulunmaktadır.

Kimyasal çöktürme yönteminde işletme masrafları büyük önem taşımaktadır. Genellikle flokleştirme maddeleri ve meydana gelmiş olan çamurun yok edilmesi, giderlerin büyük bir bölümünü oluşturmaktadır [40].

Cucurbituril ile arıtım

Cucurbituril, glikoluril ve formaldehitten oluşan bir polimerdir. İsimdeki uril, bu bileşiğin üre monomerini de kapsadığını ifade etmektedir. Yapılan araştırmalar bileşiğin çeşitli tekstil boyaları için çok iyi bir sorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu göstermektedir. Cucurbiturilin aromatik bileşiklerle kompleks oluşturduğu bilinmekte olup, reaktif boyaların adsorpsiyonu için bu mekanizmanın geçerli olabileceği düşünülmektedir. Başka bir yaklaşım da ise giderim mekanizmasının çözünemez cucurbituril-boya-kasyon agregatlarının oluşmasına veya hidrofobik etkileşimlere dayanması biçimindedir. Endüstriyel bakımdan uygulanabilir bir işlem için sabit yataklı sorpsiyon filtrelerine ihtiyaç duyulmaktadır. Böylece cucurbiturilin kasyonların varlığıyla bozunması ve adsorbanın fiziksel kuvvetlerle yıkanması engellenmiş olur. Son yıllarda yapılmış olan araştırmalar kimyasal mekanizmaların anlaşılması üzerine yoğunlaşmış ve proses üzerine pH'ın, hidrolizin ve sıcaklığın etkileri incelenmektedir. Bu yöntemin en büyük dezavantajı ise maliyettir [41, 42].

2.7.2. Fiziksel arıtım yöntemleri

Adsorpsiyon

Adsorpsiyon yöntemleri bilinen metodlar için çok kararlı olmuş olan kirleticilerin gideriminde yüksek verimlilik göstermesi nedeniyle son yıllarda ilgi görmektedir. Bu yöntem ekonomik bakımdan uygun bir yöntem olup, kaliteli ürün elde edilmesini sağlamaktadır. Adsorpsiyon prosesi, adsorbanın yüzey alanı, boya/sorbent etkileşimi, tanecik büyüklüğü, pH, temas süresi, ve sıcaklık gibi bir çok fiziko kimyasal faktörün etkisindedir.

Adsorpsiyonla renk gideriminde aktif karbon yöntemi en fazla kullanılan yöntemdir. Aktif karbon yöntemiyle renk giderimin de en çok asit, mordan ve katyonik boyalar için etkilidir. Bu yöntemin performansı atık suyun karakteristiği ve kullanılmakta olan karbonun tipine bağlıdır. Rejenerasyon ve tekrar kullanma performansta düşmeye neden olmaktadır. Fazla oranlarda aktif karbon kullanılmasıyla bu olumsuz durum ortadan kaldırılabilir. Aktif karbon toz veya granül şeklinde olabilir. Genelde aktif karbon kolonlara doldurulur ve atık su bu kolonlardan geçirilerek arıtım gerçekleştirilmiş olur.

Adsorban olarak kullanılan başka bir malzeme ise bataklık kömürüdür. Bu kömür, boya içeren atık sulardaki geçiş metalleri ve polar organik bileşiklerini adsorplayabilmektedir. Bataklık kömürü aktif karbona göre daha ucuzdur fakat toz halindeki aktif karbonun yapısından kaynaklanmış olan geniş yüzey alanı daha yüksek bir adsorpsiyon kapasitesi sağlar. Silika jeller, uçucu kül + kömür karışımı, ağaç kırıntıları, mısır koçanı ve doğal killer gibi malzemeler boya giderimin de kullanılan adsorbanlardır. Bu malzemelerin ucuz ve kolay elde edilmesi boyar madde giderimindeki kullanımını ekonomik yönden olumlu etkilemektedir [33, 42].

Membran filtrasyonu

Bu yöntemle boyanın konsantre edilmesi, devamlı olarak arıtılması ve en önemlisi atık sudan uzaklaştırılması sağlanmaktadır. Sistemin başka yöntemlere göre en önemli avantajları mikrobiyal aktiviteye, sıcaklığa ve beklenmedik bir kimyasal çevreye karşı direnç göstermesidir. Ters osmoz membranları çoğu iyonik türler için yüksek kalitede bir

geçirgenlik ve % 90'nın üzerinde verim sağlamaktadır. Bu yöntemle boya banyolarının çıkış sularındaki yardımcı kimyasallar ve boyalar tek bir aşamada giderilir. Ancak ozmotik basınç farklılığının yüksek olması ters osmoz uygulamalarını sınırlandırır.

Nanofiltrasyon membranları, negatif yüzeysel yükleri sebebiyle iyon seçicidirler. Yani, çok valanslı anyonlar tek valanslı anyonlara göre daha sıkı bir şekilde tutulmaktadır. Membranların bu karakteristiğine bağlı olarak boyalı atık sularda bulunan bazı yardımcı kimyasallar membrandan geçebilir. Membran filtrasyonu ile düşük konsantrasyonlarda boyar madde içeren tekstil atık suları arıtılarak, suyun tesise geri kazandırılması mümkün olmaktadır. Fakat, suyun tekrar kullanımı bakımından önemli bir parametre olan çözünmüş katı madde içeriğini düşürmez. Membran teknolojilerinin, ayırmadan sonra kalan konsantrate atığın uzaklaştırılması sorunu, membranların tıkanması, sermaye giderlerinin yüksekliği, yenilenme gerekliliği gibi bazı dezavantajları vardır [42, 43, 44].

İyon değişimi

İyon değiştiricilerin boya içeren atık suların arıtılması işleminde kullanılması yeterince yaygın değildir. Bunun temel sebebi, iyon değiştiricilerle gerçekleştirilen arıtmada olumlu sonucun alındığı boya gruplarının az miktarda olmasıdır. Bu yöntemde, atık su mevcut değişim bölgeleri doygunluğa ulaşıncaya kadar iyon değiştirici reçineler üzerinden geçmektedir. Böylece boyar madde içeren atık sulardaki anyonik ve katyonik boyalar uzaklaştırılmaktadır. İyon değişimi yönteminin bazı avantajları; çözücünün kullandıktan sonra iyileştirilebilmesi, rejenerasyonla adsorban kaybının bulunmaması ve çözünebilir boyaların etkin bir biçimde giderilmesidir. Dezavantajları ise organik çözücülerin pahalı olması ve bu yöntemin dispers boyalar için etkili olmamasıdır [42].

2.7.3. Biyolojik arıtım yöntemleri

Biyolojik arıtım, endüstriyel proseslerden alıcı sistemlere transfer olan organikler için önemli bir giderim yöntemidir. Tekstil endüstrisi atık suları için kullanılan fiziksel ve kimyasal yöntemlerin yüksek maliyetli ve her boyada kullanılamaması yapılan çalışmalara bir sınırlama getirmiştir. Yapılan araştırmalarda, atık sulardan birçok boya türünün uzaklaştırılabilmesinde çeşitli mikroorganizma türlerinin kullanılabilmesi biyolojik metodları ön plana çıkarmıştır. Yani biyolojik arıtım yöntemleri diğer yöntemlere göre

daha az çamur oluşturması, alıcı ortamlar için zararlı yan ürün oluşturmaması, kurulum maliyetinin düşük olması gibi avantajlardan dolayı tekstil atık sularının arıtımı için daha uygun bir yöntem olarak kabul edilmektedir. Biyolojik arıtım yönteminde mikroorganizmalar büyük bir öneme sahiptir. Biyolojik arıtım yönteminde kullanılan mikroorganizmalar (bakteriler, algler, mantarlar, protozoalar) atık sularda bulunan organik maddeleri besin ve enerji kaynağı olarak kullanmaktadırlar [5, 18].

Aerobik yöntem

Aerobik yöntem 1970'li yıllarda uygulanmaya başlanmıştır. Maliyet düşüklüğü ve işletim kolaylığı gibi avantajları sebebiyle araştırmacılar tarafından ilgi görerek birçok uygulama alanında kullanılmıştır. Bu yöntem özellikle katı atıkların giderilmesinde kullanılarak başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Atık su arıtımında ise toksik etkileri gidermede etkili olmuştur ama atık sulardaki renk giderim çalışmalarında başarılı sonuçlar elde edilememiştir. Aerobik aktif çamur çözünen direkt ve bazik boyaların büyük bir çoğunluğunun rengini gidermekte fakat asit ve reaktif boyar maddeleri ise düşük bir oranda uzaklaştırabilmektedir. Aerobik ortamda, boyaların mikroorganizmalar tarafından parçalanması oldukça zordur.

Aerobik koşullar renk giderimin de uygun koşullar olmasa da, zenginleştirilmiş mikroorganizmalarla aerobik koşullarda renk giderimi sağlanmaktadır. En çok kullanılan mikroorganizma türü ise beyaz çürükçül mantarlardır.

Aerobik yöntem tek başına kullanıldığında zaman suda iyi çözünmekte olan bazik, direkt ve bazı azo boya atıklarının olması durumunda biyolojik olarak mikroorganizmalar bu tür bileşikleri indirgeyememekle birlikte boyanın bir bölümünü adsorbe ederek atık suyun rengini almakta ve renk giderimi sağlanmış olmaktadır. Bundan dolayı aerobik ve anaerobik sistemlerin bir arada kullanılması tercih edilir. Bu sistemlerin birlikte kullanılmasıyla boyar madde içeren atık sularda renk giderimi sağlanmaktadır [40].

Anaerobik yöntem

Anaerobik arıtımın birinci aşamasında asidojenik bakteriler yağlar, proteinler veya karbonhidratlar gibi organikleri düşük moleküler ağırlıklı ara ürünlere

dönüştürmektedirler. Daha sonra asetojenik bakteri tarafından fermentasyon ürünleri kullanılır ve asetat, moleküler hidrojen ve karbondioksit açığa çıkar. Son durumda metanojenik bakteriler asetat ve karbondioksiti metana indirgemektedir. Karbondioksit ve metan içermekte olan biyogaz, anaerobik parçalanma testlerinde parçalanmanın seviyesini belirlemek için kullanılmaktadır. Anaerobik yöntemle yapılan çalışmalar genellikle suda çözünebilir reaktif azo boyar maddeler üzerine yoğunlaşmaktadır. Çift bağlı azot halkasına bağlı olan bu boyaların aerobik yöntemlerle arıtılması mümkün olmadığından, ön arıtma olarak anaerobik yönteminin kullanılmasını gerektirir. Renk gideriminin anaerobik olarak gerçekleşmesi için ilave olarak bir karbon kaynağı gereklidir. İlave karbon karbondioksit ve metana dönüştürülür daha sonra elektronlar açığa çıkar. Bu elektronlar elektron taşıma zincirinden son elektron alıcısına yani azo-reaktif boyaya taşınır ve boyayla reaksiyona girmesi sonucu azo bağının indirgenmesine sebep olmaktadır. Böylece anaerobik parçalanma sonrası azo boyar maddelerdeki renkten sorumlu olan azo bağı kırılarak renk giderimi gerçekleşmiş olur. Bu durum oksijen tarafından inhibe edilmektedir. Bundan dolayı boya atıklarını renksizleştirmek için birinci işlem azo köprüsünün indirgenerek parçalanmış olduğu anaerobik koşullar altında arıtım olmalıdır [42].

Azo bağının kırılmasıyla birlikte, anaerobik olarak parçalanamayan aromatik aminler oluşabilmektedir [45]. Oluşan aromatik aminler arıtma tesislerinde mikroorganizmalar üzerinde toksik etki oluşturmaktadırlar [46].

Aerobik koşullarda oluşmakta olan aromatik bileşikler hidroksil (OH^-) grubunun ayrılması yolu ile parçalanmaktadır. Azo boyar madde içeren atık suların renklerin giderilmesinde, ilk önce azo köprüsünün parçalanmasını sağlayacak olan anaerobik koşulların oluşturulması ve daha sonra ise anaerobik arıtma sonucu oluşmuş olan ve aromatik aminlerin ayrıştırılması için aerobik koşulların sağlanmış olması gerekir [47-49].

Böylece azo boyaların büyük bir kısmında anaerobik-aerobik arıtım prosesleri gerekmektedir. Bunun sonucunda sadece azo boyaların indirgenmesi değil, aynı zamanda onların parçalanma ürünlerinin mineralizasyonunda sağlanmış olur [50].

Tekstil endüstrisindeki atık suların anaerobik-aerobik sistemler kullanılarak arıtılması işleminde KOİ , renk ve aromatik amin giderimi sağlanmaktadır [45, 51, 52].

Anaerobik azo boya indirgenmesinde, işlemi engelleyici basamak elektron alışverişidir. Azo boyalar elektron alıcı olarak görev almaktadırlar. Redoks mediatörleri ilavesi ile elektron transferi hızlandırılmakta ve düşük hidrolik bekleme süresinde biyolojik olarak yüksek oranda renk giderimi sağlanmaktadır. Anaerobik renk gideriminin de başka bir sorun ise oksijene maruz bırakılan anaerobik parçalanma ürünlerinin yeniden renklendirme yapmasıdır. Anaerobik yöntemin aerobik yöntemle göre avantajları; oksijene olan gereksinimin olmaması, metan üretimi ve düşük çamur formasyonudur [50, 53].

Biyosorpsiyon

Kimyasal maddelerin mikrobiyal kütle tarafından adsorpsiyonu veya kütlede olan birikimine biyosorpsiyon denilmektedir. Boyar madde içeren atık suların renginin giderilmesinde mantarlar, ölü bakteriler ve mayalar kullanılmaktadır. Boyar madde atık sularının gideriminde bakterilerin kullanımı toksik olan aromatik aminlerin oluşmasına sebep olabilir. Bakteriler mantarlara göre daha zayıf adaptasyon özelliği gösterirler. Dolayısıyla boyar maddelerin biyosorpsiyonunda bakterilerin kullanımı sınırlıdır [15, 42, 54].

Tekstil boyalarının mikroorganizmalarla olan etkileşimleri, boyar maddenin ve mikrobiyal kütlenin spesifik kimyasına dayanmaktadır. Bundan dolayı kullanılan mikroorganizmanın türüne ve boyaya bağlı olarak farklı bağlanma hızları ve kapasiteleri söz konusudur. Boyar madde içeren atık sular çok toksik olduğundan dolayı biyosorpsiyon avantajlı olmaktadır [42].

Biyosorpsiyonda kullanılan biyokütlede sorbent veya biyosorbent adı verilmektedir. Biyosorpsiyon işlemi diğer yöntemlere göre daha düşük maliyet, yüksek performans, yüksek verimlilik ve uygulanması pratik olduğundan dolayı son yıllarda büyük oranda ilgi görmektedir [13, 55].

2.8. Beyaz Çürükçül Mantarlar

Basidiomycetes sınıfına dahil olan beyaz çürükçül mantarlar, endüstriyel aktiviteye bağlı olarak ortaya çıkan ve çevre kirliliğinin giderilmesinde, başta lakkaz enzimi olmak üzere sentezlemiş oldukları çeşitli enzimler ile moleküler yapıları çok farklı olan organik

bileşiklerin oksidasyonunda rol alırlar. Beyaz çürükçül mantarların sentezlemiş oldukları lignin peroksidaz, lakkaz, NADH peroksidaz (NADH oksidaz) ve Mn-peroksidaz enzimlerinden dolayı biyoteknolojik araştırmalarda kullanılmaktadırlar [56, 57].

Atık ve çevre biyoteknolojisi alanında yapılan arıtım çalışmalarında beyaz çürükçül mantarlar en fazla kullanılan organizmalardır. Biyoteknolojik araştırmalarda kullanılan bu mantarlara *Funalia trogii*, *Trametes versicolor*, *Pleurotus ostreatus*, *Phanerochaete chrysosporium*, *P.sajor-caju* ve *P.eryngii*'yi örnek olarak gösterebiliriz [5, 57].

Beyaz çürükçül mantarlar, ekonomik olması, kolay bulunabilmesi, kurutulduğunda sert bir yapı göstermesi, asidik ve bazik koşullarda kimyasal stabiliteye sahip olmaları sebebiyle biyosorpsiyon çalışmalarında tercih edilmektedirler [58, 59].

Beyaz çürükçül mantarların kullanıldığı pek çok biyoteknolojik çalışma vardır. Bunlardan bazıları;

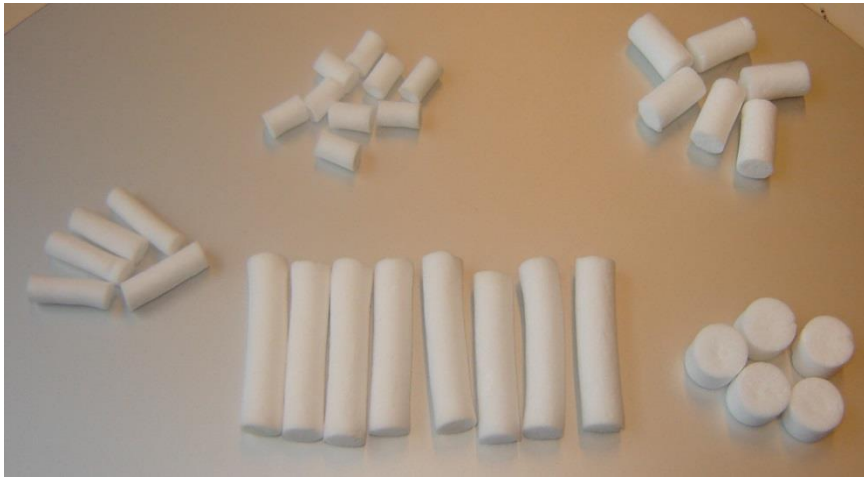
- Tekstil atık sularındaki boyar maddelerin giderimin de kullanımı [60, 61]
- Ağır metallerin biyolojik adsorpsiyonunda kullanımı [62]
- Zeytinyağı fabrikalarındaki atık suların arıtımında [63, 64]
- Nanobiyoteknoloji alanında biyosensör olarak kullanımı [65]
- Tekstil, kağıt ve petrokimya endüstrilerinde alıcı ortamlara bırakılan endüstriyel atıkların toksisitesinin azaltılmasında [66]
- Hormon üretiminde [67]
- Enzim üretiminde [68]
- Şarap ve bira sanayinde [69]
- Kağıt üreten endüstrilerde ligninin parçalanmasında [70]
- Peyniraltı suyunun değerlendirilmesinde kullanılmaktadırlar [71].

2.9. Kriyojeller

Kriyojeller, kısmen donmuş monomer veya polimer çözeltilerinden üretilen jel matrislerdir. Bu polimerik malzemeler hidrofilik yapıda olup birbiriyle bağlantılı makro gözeneklere sahiptirler. Makro gözeneklere ve süngersi bir yapıya sahip olması, çeşitli

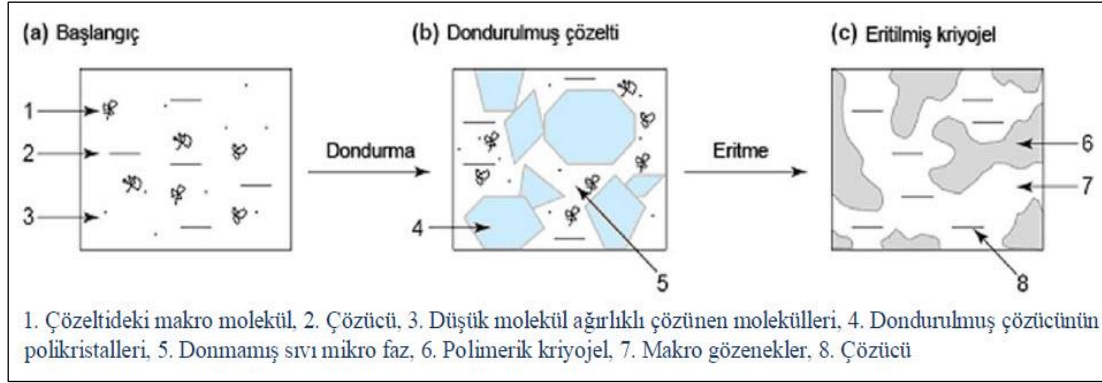
büyüklerdeki moleküllerin jel boyunca düzgün bir şekilde akışını sağlamaktadır. Çözeltiler kriyojel boyunca difüzyon veya taşınım ile çok rahat hareket eder ve nano-mikro ölçek aralığındaki kütle aktarımı çok etkin bir şekilde gerçekleşir [8, 9].

Kriyojeller monolitik kolon, küresel veya disk gibi şekillerde tasarlanıp, doğal veya yapay polimerler ya da bunların birleşiminden üretilebilirler. Bunlar polimer ağlarının fiziksel veya kimyasal çapraz bağlanmasıyla oluşturulabilirler. Şekil 2.5’de farklı formlarda hazırlanmış kriyojeller görülmektedir [9, 72, 73].



Şekil 2.5. Farklı formlarda hazırlanmış kriyojeller

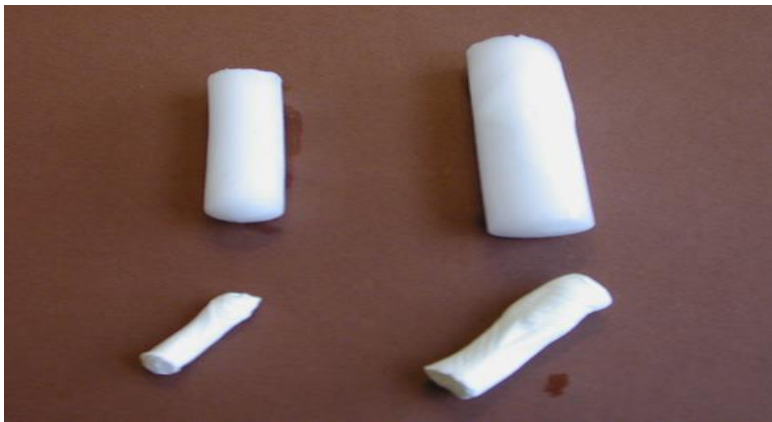
Kriyojellerin üretimi kısmen donmuş reaksiyon sisteminde gerçekleşmektedir. Kriyojellerin oluşumunda ilk önce, öncü çözünen parçacıklar, genelde su gibi uygun bir çözücü içerisinde çözünürler. Sonraki aşamada ise çözücünün büyük bir kısmı donup birbirine bağlı buz kristalleri oluşturur. Bu buz kristalleri gözenek yapıcı olarak davranır ve polimerleşme donmamış olan mikro fazda gerçekleşir. Buz kristallerinin etrafında donmamış olan sıvıdaki polimer öncüleri polimerleşerek, buz kristallerinin çevresinde bir ağ yapı oluşturmaktadır. Polimerizasyon işleminin tamamlanmasından sonra donmuş olan karışım oda sıcaklığına alınarak buz kristallerinin erimesi sağlanır. Erime sonucunda “kriyojel” olarak adlandırdığımız makro gözeneklere sahip polimer ağ yapı elde edilmiş olur. Şekil 2.6’da kriyojellerin üretiminin şematik gösterimi verilmiştir [8, 9].



Şekil 2.6. Kriyojel üretiminin şematik gösterimi

Polimer matriksin gözenek boyutu donma sıcaklığına, monomerin derişim ve türüne bağlı olarak 10 μm ile 200 μm arasında değişmektedir [8, 9]. Donma sıcaklığı ne kadar yüksek ise, buz kristallerinin boyutu da o kadar büyük olur ve buna bağlı olarak daha geniş gözeneklere sahip kriyojeller elde edilir [74]. Konsantrasyonun yüksek olması sonucunda yoğun ve kırılgan matriksler elde edilirken, konsantrasyonun düşük olması halinde ise elastik ve süngerimsi matriksler elde edilir [75].

Kriyojellerin geniş ve birbirine bağlı gözeneklerinden dolayı, yapıya zarar vermeden kurutulup sonrasında ise kısa bir sürede tekrar şişebilirler. Şişebilme kabiliyeti çapraz bağlayıcı oranıyla ilgilidir. Çapraz bağlayıcı oranı ne kadar az ise suda şişebilme oranı o kadar fazla olur [75, 76]. Şekil 2.7’de kuru PHEMA kriyojel ve su alarak şişmiş PHEMA kriyojel görülmektedir.



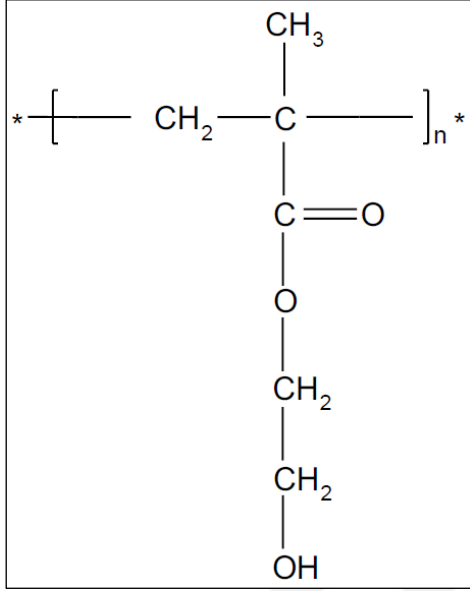
Şekil 2.7. Kurutulmuş ve şişmiş PHEMA kriyojel

Kriyojellerin benzersiz olan yapısı, osmotik, mekanik ve kimyasal kararlılığa sahip olması nedeniyle birçok alanda kullanılmasına olanak sağlamıştır. Bunlar; biyolojik nano partiküllerin (plazmidler, virüsler, hücre organelleri) kromatografisinde, biyomoleküllerin veya hücrelerin immobilizasyonu gibi çeşitli çalışmalarda kullanım alanı bulmaktadır [8]. Makrogözenekli kriyojellerin büyük bir kısmı, vinil ve divinil monomerlerinin, akışkan çözeltilerde serbest radikal aracılı ko-polimerleşmeleri yoluyla üretilir [77]. Kriyojellerin süngersi yapıları polihidroksietilmetakrilat (pHEMA), poliakrilamid (pAAM), polivinilalkol (PVA), polietilenglikol (PEG), dextranmetakrilat temeline dayanmaktadır (Çizelge 2.4) [75, 76].

Çizelge 2.4. Kriyojel sistemlerinin potansiyel uygulamaları

Monomer/Polimer Öncülleri	Gösterim	Gözenek Boyutu(μm)	Morfoloji	Kullanım İşlemleri
Akrilamid	pAAM	1-200	Süngerimsi ve elastik	Küçük parçacık içeren sıvıların kromatografisi, hücre kültürü için kalıplar
Akrilamid	Aşı-pAAM	1-100	Süngerimsi ve elastik	Küçük parçacık içeren sıvıların kromatografisi
Dimetilakrilamid	pDMAA	1-120	Süngerimsi ve elastik	Küçük parçacık içeren sıvıların kromatografisi, hücre kültürü için kalıplar
Polivinilalkol	m-PVA	1-80	Süngerimsi ve elastik	Hücre kültürü için bozulmayan veya monolitik kromatografi ortamı için kalıplar
Polivinilalkol	b-PVA	0.1-1	Elastik	Mekanik olarak kafesleme yoluyla hücrenin immobilizasyonu. Enzimlerin kimyasal olarak immobilizasyonu
Hidroksietilmetakrilat	HEMA	1-200	Süngerimsi ve elastik	Hücre kültürü için kalıplar
Dekstran metakrilat	Dex-MA	1-100	Süngerimsi ve elastik	Hücre kültürü için kalıplar
Hidroksietilmetakrilat LL-asetat-Dekstran	HEMA-LLA-D	1-100	Süngerimsi ve elastik	Hücre kültürü için bozulabilen kalıplar
Dekstran Agaroza	Ags-MG	1-100	Süngerimsi ve elastik	Hücre kültürü için kalıplar
Polietilenglikol	PEG	1-100	Süngerimsi ve elastik	Hücre kültürü için kalıplar
N-izopropil akrilamid	NIPAAM	1-100	Süngerimsi ve elastik	Hücre kültürü için kalıplar

Bu çalışma kapsamında PHEMA kriyojelinin seçilmesindeki temel sebepler; PHEMA'nın hidrofilik karakterde olması, fizyolojik uyumu, mekanik dayanıklılığı, kimyasal kararlılığı ve kolay şekil alabilmesidir. Şekil 2.8'de PHEMA'nın yapısı görülmektedir [78].



Şekil 2.8. PHEMA'nın yapısı

3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Bu çalışmada, kriyojel-mantar kompozit sistemi sentezlenerek boyar maddelerin biyosorpsiyonuna pH ve derişim gibi parametrelerin etkileri incelenmiştir. Yapılan bu çalışma ile ilgili daha önceden yapılmış olan çeşitli çalışmalar incelenerek bu bölümde özeti verilmiştir.

Arıca ve Bayramoğlu tarafından yapılan bir çalışmada, kesikli sistemde tekstil endüstrisinde kullanılmakta olan Reactive Red-120 boyar maddesinin *Lentinus sajor-caju* beyaz çürükçül mantarı kullanılarak giderimi incelenmiştir. Ayrıca derişim, pH ve sıcaklık gibi parametrelerin etkileri araştırılmıştır. Optimum pH değeri 3,0 olarak belirlenmiştir. 800 mg/L boya derişiminde giderim kapasitesi 117,8 mg/L olarak bulunmuştur. Isı, asit ve baz ile ön işlem görmüş olan biyosorbentin giderim kapasiteleri sırası ile 182,9 mg/L, 138,6 mg/L ve 57,2 mg/L olarak bulunmuştur. Isı ve asit ile ön işlem görmüş biyosorbentin giderim kapasitesinde artış gösterdiği görülmüştür [79].

Aksu ve Çağatay tarafından yapılan bir çalışmada, kesikli ve sürekli sistem kullanılarak *Rhizopus arrhizus* ile Gemazol Turquoise Blue-G reaktif boyar maddesinin biyosorpsiyonunu incelemişlerdir. Kesikli sistemde 45 °C sıcaklıkta en yüksek verimin pH 2,0'de, 812,6 mg/L boya derişiminde 773,0 mg/g olarak bulunmuştur. Sürekli sistem ise 25 °C sıcaklık ve pH 2,0' de incelenmiş olup 776,3 mg/L boya derişiminde 823,8 mg/g olarak bulunmuştur. Kesikli ve sürekli sistemde *Rhizopus arrhizus* 'un Gemazol Turquoise Bue-G giderimi için uygun bir biyosorbent olduğu gösterilmiştir [2].

Won ve diğerleri tarafından yapılan bir çalışmada Reactive Orange 16 boyar maddesinin *Corynebacterium glutanium* biyokütlesi ile giderimi incelenmiştir. Yapılan deneylerde pH 2,0'de maksimum boya giderimi 156,6 mg/g olurken pH 4,0'de ise 64,0 mg/g bulunmuştur. Reactive Orange 16 boyar maddesinin asidik koşullardaki giderimi maksimum olup, çözelti pH'ının boyar maddenin giderilmesindeki etkisi görülmüştür [80].

Patel ve Suresh yaptıkları çalışmada izole edilmiş mantar olan *Aspergillus foetidus* ile Reactive Black 5(RB5) giderimini incelemişlerdir. *Aspergillus foetidus* ile 100 mg/L boya derişiminde, asidik pH' larda (pH=2,0-3,0) %99 verimle giderim sağlanmıştır. Isı veya 0,1

M NaOH ile ön işlem görmüş mantarın ön işlem görmemiş biyokütleden daha fazla boya giderim kapasitesine sahip olduğu görülmüştür. 0,1 M NaOH ile ön işlem görmüş biyokütlenin maksimum biyosorpsiyon kapasitesi 50 °C sıcaklıkta 106 mg/g olarak hesaplanmıştır. Boya ve adsorbenti sodyum hidroksit kullanarak geri kazanmak mümkün olduğu görülmüştür. Geri kazanılan biyokütle, 0,1 M NaOH kullanılarak desorplanan boyayı defalarca adsorplayabilmektedir. NaOH ile ön işlem görmüş biyokütlenin boya karışımı halinde bulunan çözeltilerde boya gideriminin etkin olduğu görülmüştür [81].

Aksu ve Dönmez yaptıkları çalışmada farklı türde maya türlerinin (*Schizosaccharomyces pombe*, *Saccharomyces cerevisiae*, *Kluyveromyces marxianus*, *C. tropicalis*, *Candida sp.*, *C. lipolytica*, *C. Quilliermendii*, *C. utilis* ve *C. membranaefaciens*) laboratuvar koşullarında pH'ın ve boya derişimin bir fonksiyonu olarak Remazol Blue reaktif boyasının biyosorpsiyon kapasitelerini ve hızlarını karşılaştırmışlardır. Tüm mayalar için optimum pH değeri 2,0 olarak belirlenmiştir. Tüm maya türleri 100 mg/L boya derişiminde yüksek biyosorpsiyon kapasitesi göstermişlerdir. Denge biyosorpsiyon kapasitesinin *C. tropicalis*, *Candida sp.* ve *C. lipolytica* için boya derişiminin 400 mg/L' ye, *C. utilis* ve *C. quilliermendii* için 300 mg/L'ye, *S. cerevisiae*, *S. pombe*, *K. marxianus* ve *C. Membranaefaciens* ise 200 mg/L'ye kadar artması ile arttığı görülmüştür. Yüzdece giderimin ise tüm maya türleri için boya derişimi arttıkça azaldığı görülmüştür. Dokuz maya türü arasında, *C. lipolytica* en yüksek boya giderim kapasitesine ($q = 250$ mg/g) sahip olduğu gözlenmiştir [82].

Kumari ve Abraham yaptıkları bir çalışmada *Rhizopus arrhizus*, *Rhizopus nigricans*, *Aspergillus japonica*, *Rhizopus arrhizus*, *Aspergillus niger* ve *Saccharomyces cerevisiae* biyosorbentler kullanılarak tekstil boyar maddelerinin biyosorpsiyonu incelenmiştir. Seçilen boyar maddeler C.I. Reactive Green 19, C.I. Reactive Blue 38, C.I. Reactive Black 8, C.I. Reactive Brown 9, ve C.I. Reactive Blue 3. olup deneyler 50, 100, 150 ve 200 mg/L başlangıç boyar madde derişiminde yapılmıştır. Bu çalışmada başlangıç boyar madde derişimi, sıcaklık ve pH gibi parametrelerin adsorpsiyon kinetiğine etkisi incelenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda en etkili biyosorbentin *Rhizopus nigricans* olduğu belirtilmiştir. PH 6,0, 20 °C, 50 mg/L boyar madde derişimi, %1 biyokütle derişimi ve 120 rpm karıştırma hızı ile % 90-96 aralığında en iyi giderimin gerçekleştiği açıklanmıştır [83].

Yeşilada ve diğerleri, tekstil endüstrisinde kullanılan boyar maddelerin (Astrazone Black FDL, Astrazone Blue FGRL, Astrazone Red FBL), bir beyaz çürükçül mantar türü olan *Funalia trogii* peletleri kullanılarak giderimi araştırılmıştır. Başlangıç boyar madde derişimi, pH, sıcaklık, ve karıştırma hızı gibi parametrelerin etkileri test edilmiştir. Yapılan çalışmalarda en uygun sıcaklık 30 °C, karıştırma hızı 150 rpm ve pH (6,0-11,0) aralığında en yüksek verim elde edilmiştir. *Funalia trogii* peletlerin 24 saat içinde kullanılan boyar maddelerin % 75 den fazlasını giderebildiği belirtilmiştir. Düşük boyar madde derişimlerinde (13 mg/L) 5 gün için giderim aktivitesini muhafaza ederken, daha yüksek derişimlerde (264 mg/L) ise sadece 2 gün için giderim performansı göstermiştir. Giderim yüzdesinin kullanılan pelet miktarına bağlı olduğu gözlenmiştir. Yapılan bu çalışmada *Funalia trogii* biyokütlesinin hızlı bir giderim aktivitesi gösterdiği belirtilmiştir [84].

Korhan ve diğerleri, *Saccharomyces cerevisiae* biyokütlesi kullanarak Remazol Navy Blue boyar maddesinin biyosorpsiyonu çalışmasında pH, boyar madde derişimi ve sıcaklığın adsorpsiyon üzerine olan etkilerini incelemişler. Deneylerde pH 3,0-7,67 değerleri kullanılmış ve optimum pH değeri 3,0 olarak belirlenmiştir. pH 3'de en yüksek biyosorpsiyon 30 dk'da % 96,56 olarak gözlenmiştir. En uygun sıcaklık ise 30 °C olarak seçilmiştir. Boyar madde derişimi 10-150 mg/L aralığında kullanılmış olup maksimum biyosorpsiyonun 150 mg/L boyar madde içeren ortamda gerçekleştiği tespit edilmiştir. 150 mg/L boyar madde derişimi için % 97,94 oranında giderimin gerçekleştiği belirtilmiştir [85].

Pitalin ve Kunduhoğlu yaptıkları çalışmada, *Phanerochaete chrysosporium* beyaz çürükçül mantarı kullanarak farklı reaktif tekstil boyar maddelerinin (Orange 13, Blue 49, Red 31, Orange 12, Black 5, RBBR) giderimi incelenmiştir. pH, çalkalama hızı, boyar madde derişimi ve sıcaklığın boyar maddelerin giderimine olan etkileri araştırılmıştır. Boyar maddelerin giderimi için sıcaklık 30 °C, çalkalama hızı 200 rpm, boyar madde derişimi 50 mg/L ve optimum pH değerinin 4,5 olduğu belirtilmiştir. En yüksek giderimin RBBR ve Blue 49 boyar maddelerinde olduğunu rapor etmişlerdir [11].

Demir ve diğerleri yaptıkları bir çalışmada bir beyaz çürükçül mantar türü olan *Phanerochaete chrysosporium* ile azo boyar maddelerinin (Remazol Blue RR Gran, Remazol Red RR Gran, Remazol Yellow RR Gran) giderimi çalışılmıştır. Bu çalışmada farklı derişimlerdeki renk, KOİ, bakır ve aromatik grup giderim verimleri incelenmiştir.

Boyar madde çözeltileri (50mg/L, 25mg/L, 10mg/L) farklı oranlarda hazırlanmış olup karışımda kullanılan boyar madde oranları ise %55 R. Yellow, %33 R. Red ve %12 R. Blue olarak seçilmiştir. Yapılan bu çalışma sonucunda renk giderimi başarılı olmasına rağmen, rengi oluşturan bileşenlerden olan aromatik grubun atıksu içerisinde belli miktarlarda kaldığı belirtilmiştir [86].

Büyükakıllı ve diğerleri yaptıkları bir çalışmada tekstil endüstrisinde kullanılan mono azo, bis azo ve antrakinon yapılarındaki boyar maddelerin *Funalia trogii* kültür filtratı ile renginin giderimi araştırılmıştır. pH, sıcaklık, boyar madde derişimi gibi parametrelerin renk giderimine olan etkileri araştırılmıştır. pH 3,0, 40 °C sıcaklık, 75 mg/L boyar madde derişimi ve 150 µL enzim ile maksimum renk giderimi sağlanmış olup Reactive Blue 19, Reactive Black 5 ve Reactive Blue 15 boyar maddeleri renk kaybına uğramıştır. Çalışma sonucunda yüksek boyar madde derişimlerinde daha yavaş renk giderme hızına neden olduğu belirtilmiş olup boyar maddelerin aynı enzimlerle farklı oranlarda renginin giderilmesi, boyar maddelerin kimyasal yapılarının farklı olmasıyla açıklanmıştır [87].

Çelekli ve diğerleri yaptıkları bir çalışmada, *Spirogyra majuscula* biyosorbenti ile Reactive Yellow 81 boyasının uzaklaştırması araştırılmıştır. Bu çalışmada boyar madde derişimi, etkileşim zamanı ve pH rejiminin etkileri incelenmiştir. pH düzeyindeki değişim RY 81'in adsorpsiyonunu önemli bir şekilde etkilemiş ve en yüksek boyar madde adsorpsiyonuna pH 3,0'de ulaşılmıştır. Etkileşim zamanı ve boyar madde derişiminin artması ile adsorbe edilen boyar madde miktarının arttığı belirtilmiştir [88].

Güngörmedi ve diğerleri, Reaktif Red 198 boyar maddesinin *Trametes versicolor* biyokütlesi kullanılarak biyosorpsiyonu araştırılmış ve en uygun koşullar belirlenmiştir. PH 1,0-10,0 arasında değişen boyar madde çözeltileri kullanılarak çalışılmış ve en uygun pH değeri 2,0 olarak belirlenmiştir. Seçilen diğer koşullar ise biyokütle miktarı 0,4 g, başlangıç boyar madde derişimi 75 mg/l, temas süresi 20 dk, sıcaklık 35°C ve çalkalama hızı 100 rpm olarak seçilmiştir. En yüksek biyosorpsiyon değeri optimum koşullarda %92,57 olarak elde edilmiştir [89].

Roy ve Mondal yaptıkları çalışmada *Eichhornia crassipes* biyokütlesi kullanılarak Congo Red boyar maddesinin biyosorpsiyonunu incelemişlerdir. Yapılan deneylerde pH, derişim ve biyosorbent miktarının biyosorpsiyona olan etkileri araştırılmıştır. pH 5,0-10,0 arasında

değişen boyar madde çözeltileri ile çalışılmış ve optimum pH değeri 7,0 olarak belirlenmiştir. Boyar madde derişimi 3-6 mg/L aralığında kullanılmış olup maksimum biyosorpsiyon 5 mg/L değerinde gerçekleşmiştir. 5 mg/L boyar madde derişimi, pH 7,0 ve 125 mg biyosorbent miktarı ile en yüksek biyosorpsiyon değeri % 94,35 olarak elde edilmiştir [90].

Liu ve diğerleri tarafından yapılan bir çalışmada; kitosan-g-poli(akrilik asit)/vermikülit hidrojel kompozit malzemesi hazırlanarak metilen mavisi (MB) boyar maddesinin sulu çözeltiden giderimi araştırılmıştır. Sentezlenen hidrojel kompozit malzemesinde başlatıcı olarak amonyum persülfat (APS), çapraz bağlayıcı olarak ise N,N'-metilenbisakrilamid (MBA) kullanılmıştır. Bu çalışmada pH değeri, sıcaklık, temas süresi, kompozit malzemedeki vermikülit miktarı, başlangıç boyar madde derişimi gibi parametrelerin adsorpsiyona olan etkileri incelenmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda hazırlanan hidrojel kompozit malzemesinin metilen mavisi (MB) boyar maddesi için yüksek adsorpsiyon kapasitesi gösterdiği belirtilmiştir. Ayrıca başlangıç boyar madde derişimi, temas süresi ve pH değerinin artması ile adsorpsiyon kapasitesinin arttığı gözlenmiş olup atıksulardaki katyonik boyar maddelerin giderilmesinde hazırlanan hidrojel kompozit malzemesinin adsorban olarak kullanılabileceği açıklanmıştır [91].

Aksu ve tezer yaptıkları bir çalışmada *Chlorella vulgaris* biyokütlesi kullanılarak Remazol Red RR (RR), Remazol Black B (RB), ve Remazol Golden Yellow RNL (RGY) boyar maddelerinin biyosorpsiyonu araştırılmıştır. Yapılan bu çalışmada pH, sıcaklık ve başlangıç boyar madde derişimi gibi parametrelerin biyosorpsiyon üzerine olan etkileri incelenmiştir. Kullanılan boyar maddeler için en yüksek giderim pH 2,0'de gerçekleşmiştir. Maksimum biyosorpsiyon kapasitesi 25 °C de RGY (35 mg/g) ve RR (55,2 mg/g) bulunurken, 35 °C de RB (63 mg/g) gözlenmiştir. Biyosorpsiyon kapasitesinin başlangıç boyar madde derişiminin artması ile arttığı belirtilmiş ve kullanılan üç boyar maddeden RB boyar maddesinin en etkili şekilde adsorplandığı açıklanmıştır [92].

Mahony ve diğerleri tarafından yapılan bir çalışmada *Rhizopus arrhizus* biyokütlesi ile Reactive Red, Reactive Blue 19 ve Reactive Orange 16 boyar maddelerinin biyosorpsiyonu araştırılmıştır. Yapılan bu çalışmada reaktif boyar maddelerin anyonik olması ve biyokütlenin asidik pH değerlerinde pozitif yüklü olması sebebiyle maksimum giderimin pH 2,0'de gerçekleştiği belirtilmiştir. Kullanılan boyar maddeler arasında en etkili bir

şekilde adsorplanan boyar maddenin Reactive Orange 16 (200 mg/g) olduğu belirtilmiştir [93].

Aksu tarafından yapılan bir çalışmada *Saccharomyces cerevisiae* mikroorganizmasının üreme, reaktif boya ve biyolojik birikim özelliklerini kesikli sistem içinde boya, başlangıç pH'ı ve başlangıç boyar madde derişimi gibi parametreler için araştırmıştır. Çalışmada üç diazo reaktif boyar madde (Remazol Black B, Remazol Blue, ve Remazol Red RB) kullanılmıştır. Biyobirikim için optimum pH 3,0 olarak belirlenmiştir. *Saccharomyces cerevisiae* için en yüksek biyobirikim kapasitesi Remazol Black B için 88,5 mg/g, Remazol Blue için 84,6 mg/g ve Remazol Red RB için 48,8 mg/g olarak belirlenmiştir. Nispeten düşük boyar madde derişimlerinde daha yüksek biyobirikim yüzdeleri gözlenmiştir. Genelde boyar madde derişimindeki artış maya oluşumunu engellemiş ve gecikme periyoduna neden olmuştur. Çalışılan tüm derişimlerde ve tüm boyar maddeler arasında mikroorganizmanın Remazol Black B biyobirikimi daha yüksektir [94].

4. DENEYSEL YÖNTEM

4.1. Kimyasal Maddeler

Bu çalışmada kullanılan 2-Hidroksietil metakrilat (HEMA) ve N,N,N',N' - tetrametiletilen diamin (TEMED) Fluka (Buchs, İsviçre) firmasından, N,N'-metilen-bisakrilamid (MBAA) ve amonyum persulfat (APS) ise Sigma (St Louis, ABD) firmasından alınmıştır. Kullanılan diğer kimyasal maddelerin tamamı ise analitik saflıkta olup Merck (Darmstadt, Almanya) firmasından temin edilmiştir.

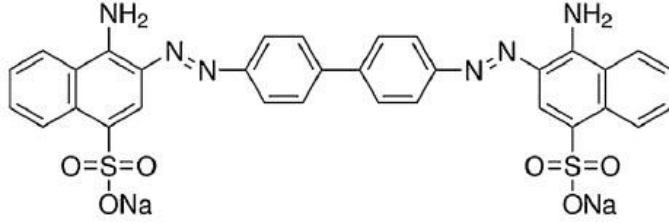
Deneylerde kullanılan su, yüksek akışlı selüloz asetat membran (Barnstead D2731) ile ters ozmoz Barnstead (Dubuque, IA) Ropure LP® birimi ve ardından Barnstead D3804 NANOpure® organik/kolloid uzaklaştırma birimi ve iyon değiştirici dolgulu kolon sistemi kullanılarak saflaştırılmıştır. Elde edilen deiyonize suyun iletkenliği 18 MΩ/cm'dir. Deneylerde kullanılacak olan cam malzemeler bir gece boyunca 4 M nitrik asitte bekletilmiş ve saf sudan geçirilmiştir.

Bu çalışmada; Congo Red, Reactive Green 19 ve Remazol Brilliant Orange 3R olmak üzere üç farklı boyar madde kullanılmıştır. Bu boyar maddeler Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümü Biyokimya Anabilim Dalından temin edilmiş olup özellikleri Çizelge 4.1'de verilmiştir. Boyar madde çözeltilerinin hazırlanmasında tampon çözeltiler kullanılmıştır. Stok çözeltilerden deney çözeltileri hazırlanırken seyreltmeler çalışılan pH'a uygun olan tampon çözeltiler ile yapılmıştır. Boyar maddelerin maksimum absorbanans verdiği dalga boyu UV-VIS spektrofotometre kullanılarak belirlenmiştir.

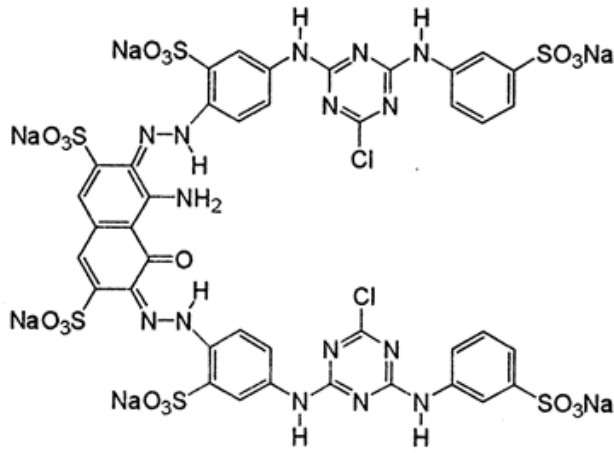
Çizelge 4.1. Çalışmada kullanılan boyar maddelerin kimyasal özellikleri

Boyar Madde	Molekül Formülü	Molekül Ağırlığı (g/mol)
Congo Red	$C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$	696,67
Reactive Green 19	$C_{40}H_{23}Cl_2N_{15}Na_6O_{19}S_6$	1418,94
Remazol Brilliant Orange 3R	$C_{20}H_{17}N_3Na_2O_{11}S_3$	617,54

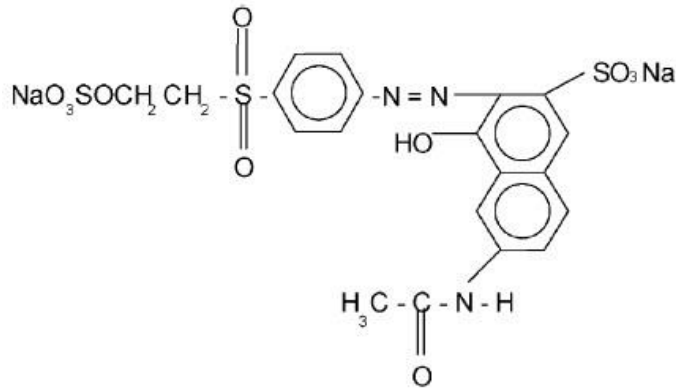
Şekil 4.1’de çalışmada kullanılan boyar maddelerin kimyasal yapıları verilmiştir [95-97].



(a)



(b)



(c)

Şekil 4.1. Congo Red (a), Reactive Green 19 (b) ve Remazol Brilliant Orange 3R (c) boyar maddelerinin kimyasal yapısı

4.2. Boyar Maddelerin Hazırlanması

Çalışmalarda kullanılan boyar maddeler 1000 mL deiyonize suda çözülerek stok çözeltiler hazırlanmıştır. Deneysel çalışmalarda belirtilen derişimler de kullanılan çözeltiler stok çözeltilerden seyreltilerek elde edilmiştir.

4.3. Çalışmada Kullanılan Mikroorganizma

Basidiomycetes sınıfı içerisinde yer alan, bir beyaz çürükçül mantar türü olan *Funalia trogii*, Hacettepe Üniversitesi Biyoloji Bölümü Biyoteknoloji Anabilim Dalında bulunan fungus kültür stokundan temin edilmiştir. Boya moleküllerinin uzaklaştırılmasında, beyaz çürükçül mantar biyokütlesi biyosorbent olarak kullanılmıştır.

4.4. PHEMA Kriyojellerin Hazırlanması

Kriyojellerin hazırlanmasında izlenen yöntem şu şekildedir.

- 1- Monomer 2-hidroksietil metakrilat (HEMA; 1,3 mL) deiyonize suda (3,7 mL) manyetik karıştırıcıda çözünmüştür.
- 2- Çapraz bağlayıcı N,N'-metilen-bisakrilamid (MBAA; 0,283 g) deiyonize suda (10 mL) manyetik karıştırıcıda çözünmüştür.
- 3- Elde edilen iki çözelti homojen hale gelinceye kadar karıştırılmıştır.
- 4- Serbest radikal polimerleşmesi APS ve TEMED çifti ile oluşturulmuştur. Başlatıcı olarak amonyum persülfat (APS; 20 mg), aktive edici (katalizör) olarak ise N,N,N',N'-tetrametil-etilendiamin (TEMED; 25 µL) kullanılmıştır.
- 5- Hazırlanan son karışım spacer ile ayrılmış iki cam plaka arasına aktarılmıştır.
- 6- Polimerizasyon işleminin gerçekleşmesi için cam plakalar dondurucuya kaldırılmış ve burada 24 saat süresince bekletilmiştir.
- 7- Dondurucuda 24 saat boyunca bekletilen kriyojeller dondurucudan alınıp oda sıcaklığına getirilmiştir. Oda sıcaklığında kriyojellerin içerisinde donmuş olarak bulunan suyun erimesiyle, birbiriyle bağlantılı makro gözeneklerin oluşması sağlanmıştır.
- 8- Reaksiyona girmeyen monomer ve başlatıcının yapıdan uzaklaştırılması için ilk önce HCl çözeltisi ve su-etanol karışımı ile sonrasında ise deiyonize su ile kriyojelin temiz

olduğu tespit edilene kadar yıkama işlemine devam edilmiştir. Reaksiyona girmeyen monomer ve başlatıcının yapıdan uzaklaştığından emin olmak için, yıkama çözeltisinin 280 nm’de verdiği absorbans sıfır olana kadar yıkama işlemine devam edilmiştir.

- 9- Yıkama işleminden sonra kriyojeller perforatör yardımı ile kesilerek 2,5 cm çapında diskler elde edilmiştir.
- 10-Disk kriyojeller, % 0,02 sodyum azid (NaN_3) içeren çözeltide 4 °C’de kullanılabilecek kadar saklanmıştır.

Disk şeklindeki kriyojellerin elde edilmesinden sonra kriyojel-mantar kompozit sisteminin hazırlanmasına geçilmiştir. Bu aşamada ise izlenen yöntem şu şekildedir.

- 1- Monomer 2-hidroksietil metakrilat (HEMA; 1,3 mL) deiyonize suda (3,7 mL), manyetik karıştırıcıda çözünmüştür.
- 2- Çapraz bağlayıcı N,N’-metilen-bisakrilamid (MBAA; 0,283 g) deiyonize suda (10 mL) manyetik karıştırıcıda çözünmüştür.
- 3- Elde edilen iki çözelti aynı beherde 5 dakika karıştırıldıktan sonra içerisine 10 mg mantar eklenmiş ve homojen bir süspansiyon elde edilene kadar karıştırılmıştır.
- 4- Serbest radikal polimerleşmesi APS ve TEMED çifti ile oluşturulmuştur. Başlatıcı olarak amonyum persülfat (APS; 20 mg), aktive edici (katalizör) olarak ise N,N,N’,N’,-tetrametil-etilendiamin (TEMED; 25 µL) kullanılmıştır.
- 5- Hazırlanan son karışım spacer ile ayrılmış iki cam plaka arasına aktarılmıştır.
- 6- Polimerizasyon işleminin gerçekleşmesi için cam plakalar dondurucuya kaldırılmış ve burada 24 saat süresince bekletilmiştir.
- 7- Dondurucuda 24 saat boyunca bekletilen kriyojeller dondurucudan alınıp oda sıcaklığına getirilmiştir. Oda sıcaklığında kriyojellerin içerisinde donmuş olarak bulunan suyun erimesiyle, birbiriyle bağlantılı makro gözeneklerin oluşması sağlanmıştır.
- 8- Reaksiyona girmeyen monomer ve başlatıcının yapıdan uzaklaştırılması için ilk önce HCl çözeltisi ve su-etanol karışımı ile sonrasında ise deiyonize su ile kriyojelin temiz olduğu tespit edilene kadar yıkama işlemine devam edilmiştir. Reaksiyona girmeyen monomer ve başlatıcının yapıdan uzaklaştığından emin olmak için, yıkama çözeltisinin 280 nm’de verdiği absorbans sıfır olana kadar yıkama işlemine devam edilmiştir.
- 9- Yıkama işleminden sonra kriyojeller perforatör yardımı ile kesilerek 2,5 cm çapında diskler elde edilmiştir.

10-Disk kriyojeller, % 0,02 sodyum azid (NaN_3) içeren çözeltide 4 °C’de kullanılabilecek kadar saklanmıştır.

4.5. PHEMA Kompozit Sistemin Karakterizasyonu

PHEMA kriyojel ve PHEMA-mantar kriyojel kompozit sisteminin karakterizasyonu taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve şişme deneyi yapılarak gerçekleştirilmiştir.

4.5.1. Şişme deneyleri

PHEMA kriyojelin şişme davranışlarının belirlenmesinde aşağıda verilen yöntem izlenmiştir.

Kriyojel, sabit bir ağırlığa ulaşınca kadar oda sıcaklığında kurutulmuştur. Kuru olan kriyojel tartıldıktan ($\pm 0,0001$ g) sonra 50 mL deiyonize su içeren behere konulmuştur. Behere içerisindeki kriyojel farklı zaman aralıklarında (1-120 dakika) ve 24 saat süresince sabit sıcaklıktaki ($25 \pm 0,5$ °C) su banyosunda bekletilmiştir. 24 saat sonrasında sudan alınan kriyojel, filtre kağıdı yardımı ile yüzeyinde bulunan su uzaklaştırılarak tartılmıştır. Kuru ve ıslak örneklerin ağırlıkları kaydedilerek, aşağıdaki eşitlik yardımı ile PHEMA kriyojelin şişme oranları hesaplanmıştır.

$$\text{Şişme Oranı (\%)} = [(W_s - W_0) / W_0] \times 100 \quad (4.1)$$

Burada W_0 ve W_s sırası ile kriyojelin şişmeden önceki ve sonraki ağırlıklarını (g) ifade etmektedir.

Yukarıda yapılan işlemler PHEMA-mantar kriyojel kompozit sistemi içinde gerçekleştirilmiştir.

4.5.2. Yüzey morfolojisi

Hazırlanan PHEMA kriyojel ve PHEMA-mantar kriyojel kompozit sisteminin yüzey ve yığın yapısı taramalı elektron mikroskobu (SEM) (JEOL, JSM-6400, Tokyo, Japonya) kullanılarak incelenmiştir.

İlk aşamada kurutulmuş olan kriyojel iletken bir yapıştırıcıyla SEM örnek plakasının üzerine tutturulmuştur. Vakum altındaki örneğin yüzeyi 200 Å kalınlığında metalik altın ile kaplanarak yüzey iletken hale getirilmiştir. Daha sonra hazırlanan örnekler SEM örnek yuvasına yerleştirilmiştir ve çeşitli büyütme oranlarında görüntüleri alınmıştır.

4.6. Biyosorpsiyon Deneyleri

PHEMA-mantar kriyojel kompozit sisteminin biyosorpsiyon deneyleri üç farklı boyar madde için, farklı pH (4,0-9,0) ve derişim (0,01-0,04 mg/mL) değerlerinde hazırlanarak 150 rpm'de kesikli sistemde yapılmıştır. Biyosorpsiyon deneyinde kullanılan çözeltiler, boyar madde ve deiyonize su kullanılarak hazırlanmıştır. Boyar maddeler 1000 mL deiyonize suda çözülerek stok çözeltileri hazırlanmış ve deneysel çalışmalar boyunca kullanılan boyar madde çözeltileri bu stok çözeltiden elde edilmiştir. 25 mL'lik numune kaplarına üç adet disk şeklindeki membranlardan konularak çalışılan pH'a uygun tampon çözeltiler ile seyreltilerek 20 mL'lik farklı pH ve derişim değerlerinde boyar madde çözeltileri hazırlanmıştır. Biyosorpsiyon deneylerine başlamadan önce bütün boyar maddeler için dalga boyu taraması yapılmış ve kalibrasyon grafikleri oluşturulmuştur.

4.6.1. Dalga boyu taraması

Biyosorpsiyon deneylerinde kullanılan üç farklı boyar madde çözeltileri için UV-VIS spektrofotometre kullanılarak maksimum absorbans verdiği dalga boyu belirlenmiştir. UV-VIS spektrofotometresi kullanılarak yapılan tüm analizler maksimum absorbans değerinin görüldüğü dalga boyunda yapılmıştır.

4.6.2. Kalibrasyon grafiğinin hazırlanması

Farklı derişimler de (0,01-0,04 mg/mL) hazırlanan çözeltiler UV-VIS spektrofotometre cihazın da üç farklı boyar madde için belirlenmiş olan maksimum dalga boyunda absorbans değerleri okunmuştur. Bu değerler kullanılarak kalibrasyon eğrileri elde edilmiştir.

4.6.3. Boyar madde giderim oranının belirlenmesi

Farklı pH (4,0-9,0) ve derişimler (0,01-0,04 mg/mL) kullanılarak hazırlanan çözeltilerden başlangıçta ve deney sonunda alınan örneklerin UV-VIS spektrofotometresi kullanılarak absorbans değerleri ölçülmüştür. Boyar madde giderim işlemi gerçekleştirilen çözeltilerin absorbans değerleri dikkate alınarak % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi değerleri hesaplanmıştır. % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesi değerleri aşağıda gösterilen eşitliklerden yararlanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Giderim (\%)} = [(C_0 - C_1) / C_0] \times 100 \quad (4.2)$$

$$q = (C_0 - C_1) \times V / m \quad (4.3)$$

Yukarıda verilmiş olan eşitliklerde q birim adsorplayıcı ağırlığı başına adsorplanan boyar madde miktarı (mg/g), C_0 başlangıçtaki boyar madde derişimi (mg/mL), C_1 biyosorpsiyon sonrası çözeltide kalan boyar madde derişimi (mg/mL), V çözelti hacmi (mL), m ise adsorplayıcı miktarını (g) ifade etmektedir.

4.6.4. Başlangıç pH'nın biyosorpsiyona etkisi

pH değerinin biyosorpsiyon üzerine olan etkisini incelemek için pH (4,0-9,0) arasındaki değerlerde çalışılmıştır. Bunun için deneysel çalışmalarda kullanılan üç farklı boyar madde için pH (4,0-9,0) aralığının da ve 20 mL boyar madde içeren çözeltiler hazırlanmıştır. Çözeltilerin pH ayarlamaları uygun tampon çözeltiler kullanılarak yapılmıştır. Yapılan bu deneyde biyokütle derişimi 10 mg, başlangıç boyar madde çözeltisi derişimi 0,02 mg/mL, sıcaklık ise 25 °C seçilmiştir.

4.6.5. Başlangıç boyar madde derişiminin biyosorpsiyona etkisi

Deneysel çalışmalarda kullanılan üç farklı boyar madde çözeltisi derişimi 0,01-0,04 mg/mL aralığında değiştirilerek biyosorpsiyon kapasitesi araştırılmıştır. Yapılan biyosorpsiyon deneyleri 25 °C sıcaklıkta, 10 mg biyokütle derişiminde ve 150 rpm hızında kesikli sistemde gerçekleştirilmiştir. Başlangıç boyar madde çözeltisi derişimi 0,01 mg/mL ve pH 6,0 olarak seçilmiştir. Boyar madde çözeltilerinden alınan numunelerin UV-VIS

spektrofotometresi kullanılarak absorbans değerleri ölçölmüş ve kalibrasyon eğrileri yardımıyla denge derişimleri belirlenmiştir.

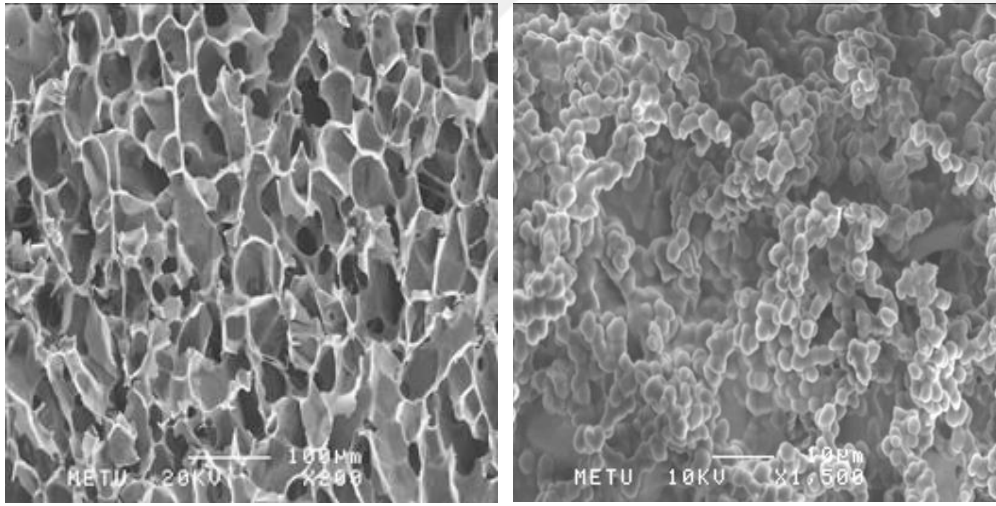
4.7. PHEMA-Mantar Kriyojel Kompozit Sistemin Rejenerasyonu

PHEMA-mantar kriyojel kompozit sistemi ile gerçekleştirilen biyosorpsiyon çalışmalarında kullanılan Congo Red boyar maddesinin desorpsiyonu 10 mL 0,1 M HNO₃ çözeltisi kullanılarak 1 saat süre ile oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. PHEMA-mantar kriyojel kompozit sisteminin tekrar kullanılabilirliğinin belirlenebilmesi için adsorpsiyon-desorpsiyon işlemi aynı kriyojeller kullanılarak 5 döngüde test edilmiştir. Kriyojel diskler adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsünün ardından 50 mM NaOH çözeltisi ve deiyonize su ile yıkanmıştır.

5. DENEYSEL BULGULAR VE DEĞERLENDİRME

5.1. PHEMA Kriyojel ve PHEMA-Mantar Kriyojel Kompozit Sistemin Karakterizasyonu

PHEMA kriyojellerin oluşması sırasında meydana gelen buz kristalleri, polimerizasyon işlemi tamamlandıktan sonra oda sıcaklığına getirilerek erimesi sağlanır. Buz kristallerinin erimesi sonucunda birbiri ile bağlantılı makro gözenekli polimer ağ yapı oluşur. Birbiri ile bağlantılı makro gözeneklere sahip PHEMA ve PHEMA-mantar kompozit kriyojellerin SEM görüntüleri Şekil 5.1’de verilmiştir. PHEMA kriyojellerin gözenek boyutu 10 μm ile 200 μm arasında değişmektedir. Oluşan gözeneklerin şekli ve büyüklüğü buz kristallerine bağlıdır. PHEMA mantar kriyojel sisteminde ise mantarların kriyojel yüzeyine düzenli bir şekilde dağıldığı gözlenmektedir. Makro gözenekli yapı içerisine yerleşmiş olan mantarlar, PHEMA kriyojellere göre daha geniş bir yüzey alanı sağlamıştır. Her iki kriyojel türünde de gözenek dağılımı ve yapıdaki gözenek örgüsünün homojen olduğu görülmektedir.



(a)

(b)

Şekil 5.1. PHEMA kriyojel (a) ve PHEMA-mantar kriyojelin (b) SEM görüntüleri

PHEMA kriyojel çapraz bağlı ve hidrofilik yapıda bir matrikstir. Makro gözeneklere sahip olan PHEMA kriyojeller sulu ortamlarda çözünmezler fakat çapraz bağlı olmasından dolayı yapılarına su alarak şişerler. Çizelge 5.1’de PHEMA kriyojel ve PHEMA-mantar kriyojelin şişme davranışları görülmektedir. PHEMA kriyojeller süngerimsi ve esnek bir yapıya sahip olmalarından dolayı mekanik olarak sıkıldıkları zaman makro gözeneklerdeki

su yapıdan kolayca uzaklaşmakta ve suya atıldığında kısa süre içerisinde tekrar eski şekline dönebilmektedirler.

Çizelge 5.1. PHEMA kriyojel ve PHEMA-mantar kriyojelin şişme davranışları

	Şişme oranı (%)	Şişme derecesi (g H ₂ O/g kriyojel)
PHEMA kriyojel	750	7,5
PHEMA-mantar kriyojel	672	6,72

PHEMA kriyojel ve PHEMA-mantar kriyojellerin şişme oranları karşılaştırıldığında; PHEMA mantar kriyojelinde şişme oranının azaldığı görülmektedir. Bu durum polimerik kriyojelin yapısına mantarın immobilizasyonu sonucu, kriyojelin gözenekliliğini azaltarak denge şişme oranının düşmesine sebep olmuştur.

5.2. Boyar Maddelerin Dalga Boyunun Belirlenmesi

Congo Red, Reactive Green 19 ve Remazol Brilliant Orange 3R boyar maddelerinin maksimum dalga boyu UV-VIS Spektrofotometresi ile spektrum taraması yapılmış ve farklı dalga boylarında okunan absorban değerleri kaydedilmiştir. Üç farklı boyar madde için maksimum absorban değerlerini veren dalga boyları Çizelge 5.2’de gösterildiği gibi belirlenmiştir. UV-VIS spektrofotometresi ile yapılan tüm analizler maksimum dalga boylarında yapılmıştır.

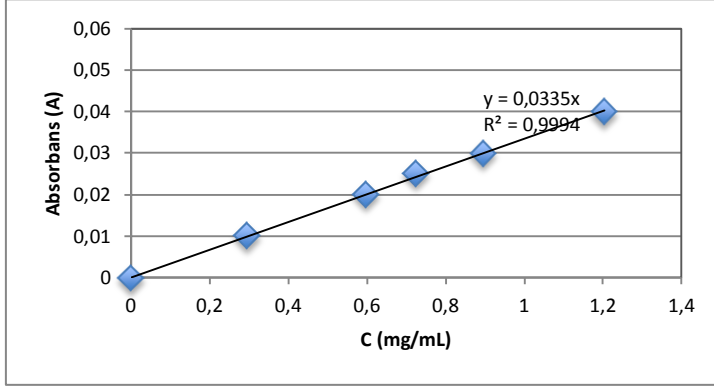
Çizelge 5.2. Maksimum absorban değerleri

	Maksimum Absorban (λ_{Maks})
Congo Red	499
Reactive Green 19	674
Remazol Brilliant Orange 3R	228

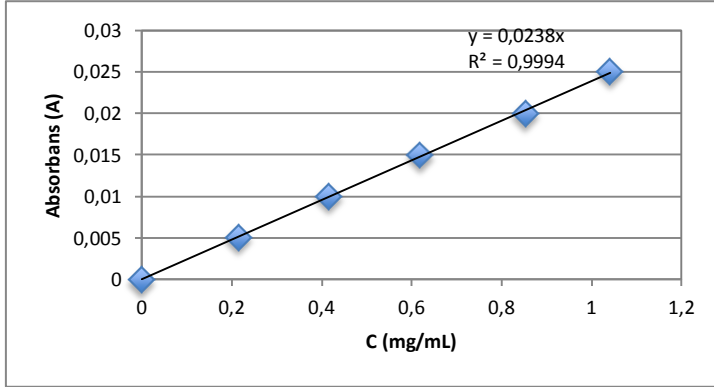
5.3. Boyar Maddelerin Kalibrasyon Eğrisinin Çizilmesi

Biyosorpsiyon deneylerinde kullanılan üç farklı boyar maddelerin derişimleri UV-VIS spektrofotometresinde yapılan absorban ölçümleri ile belirlenmiştir. Deney süresince UV-VIS spektrofotometresi ile farklı derişimlerdeki çözeltilere karşı okunan absorban değerleri elde edilmiş ve okunan absorban değerlerine karşılık boyar madde derişimleri Şekil 5.2’deki gibi grafiğe geçirilerek kalibrasyon eğrisi elde edilmiştir. Bu grafikteki

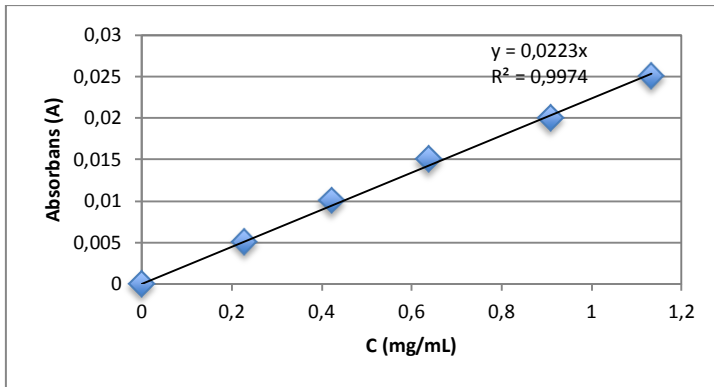
denklem yardımı ile absorbans değerinden derişime geçilebilmektedir. Kalibrasyon grafiklerini oluşturmak için kullanılan veriler Ek-1’de verilmiştir.



(a)



(b)

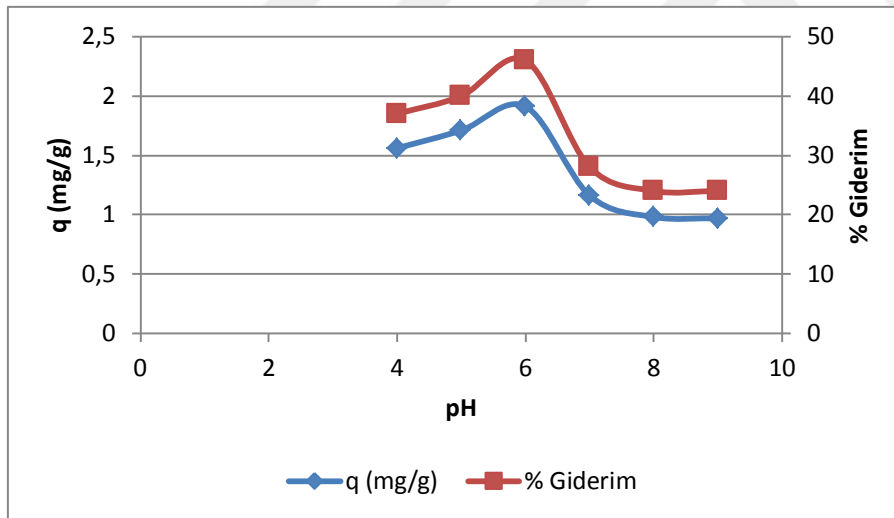


(c)

Şekil 5.2. Congo Red (a), Reactive Green 19 (b) ve Remazol Brilliant Orange 3R (c) boyar maddelerinin kalibrasyon grafikleri

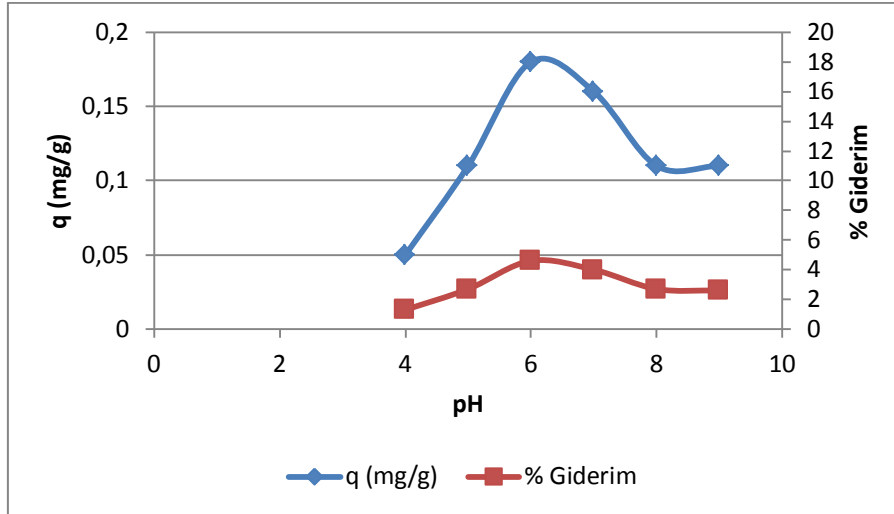
5.4. pH'ın Biyosorpsiyona Etkisi

Biyosorpsiyon çalışmalarında başlangıç pH değeri sadece biyosorpsiyon kapasitesini değil aynı zamanda, boyaların çözünürlüğünü ve boya çözeltisinin rengini etkileyen en önemli parametrelerden biridir. Toksisitesi yüksek kirleticiler arasında yer alan boyar maddelerin uzaklaştırılması, fungal biyokütlenin adsorptif bölgeleri ile boyar madde moleküllerinin sahip olduğu fonksiyonel gruplar arasındaki etkileşime bağlıdır [98]. Üç farklı boyar maddenin biyosorpsiyonunda ortam pH değerinin etkisini incelemek amacıyla pH değerleri 4,0 – 9,0 arasında değişen boyar madde çözeltileri ile çalışılmıştır. Yapılan deneyler; 25 °C sıcaklık, 0,02 mg/mL boyar madde derişimi, 150 rpm karıştırma hızı ve 0,03 g sentezlenen membranlardan 3 adet eklenerek gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılan boyar maddelerin farklı pH değerleri için biyosorpsiyon kapasitesi ve % giderim değerleri Şekil 5.3, Şekil 5.4 ve Şekil 5.5' de gösterilmiştir. Grafikleri oluşturan veriler Ek-2'de verilmiştir.



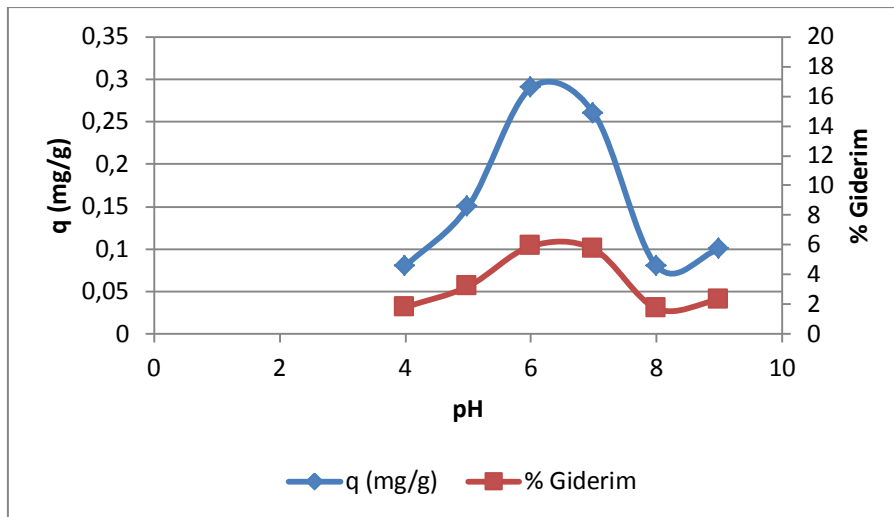
Şekil 5.3. Congo Red boyar maddesi biyosorpsiyonuna ortam pH değerinin etkisi

Şekil 5.3'de gösterilen grafikte görüldüğü gibi Congo Red boyar maddesi için biyosorpsiyonun en yüksek kapasite ile gerçekleştiği pH değeri 6,0 olarak belirlenmiştir. pH 6,0 'nın üzerine çıkıldıkça artan pH değeri ile biyosorpsiyon kapasitesinde büyük bir azalma olduğu görülmüştür. pH 6,0-9,0 aralığında biyosorpsiyon kapasitesi ve % giderim değerlerinin düşük düzeylerde olduğu belirlenmiştir. Optimum pH (6,0) değerinde % 46 oranıyla en yüksek % giderim değerine ulaşıldığı görülmüş ve biyosorpsiyon kapasitesinin ise 1,91 mg/g olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 5.4. Reactive Green 19 boyar maddesi biyosorpsiyonuna ortam pH değerinin etkisi

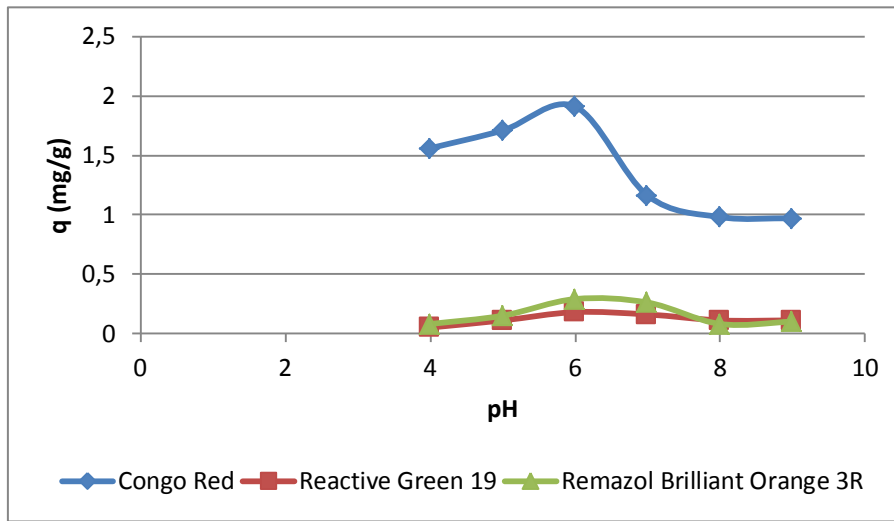
Şekil 5.4' de grafikten görüldüğü üzere Reactive Green 19 boyar maddesinin biyosorpsiyonunda ortam pH değerinin etkisi incelendiğinde, maksimum biyosorpsiyon kapasitesi pH 6 'da görülmüştür. Biyosorpsiyon kapasitesi, pH'ın 4,0 ile 6,0 olduğu aralıkta artış gösterirken pH 6,0 ve 9,0 arasında ise azalma görülmüştür. PH 6,0'da % 4,6 giderim verimiyle en yüksek giderim sağlanmış olup biyosorpsiyon kapasitesinin 0,18 mg/g olduğu tespit edilmiştir.



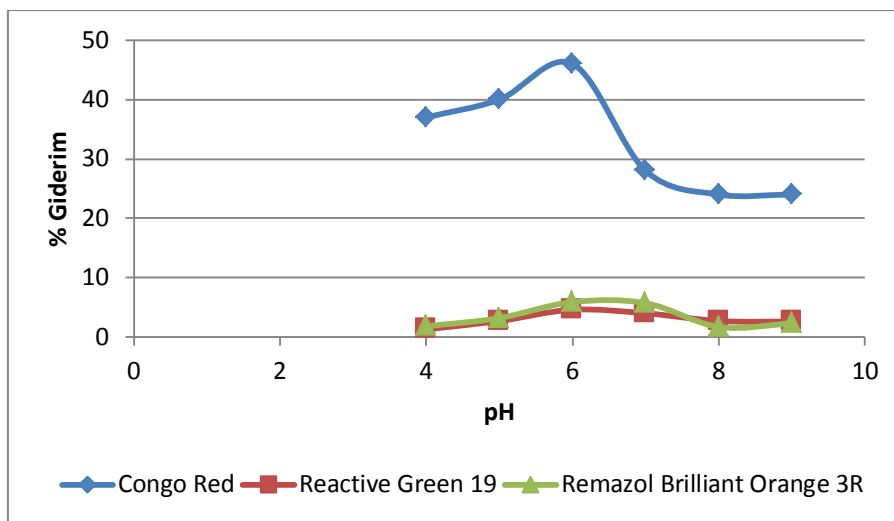
Şekil 5.5. Remazol Brilliant Orange 3R boyar maddesi biyosorpsiyonuna ortam pH değerinin etkisi

Remazol Brilliant Orange 3R boyar maddesinin biyosorpsiyonuna ortam pH değerinin etkisi ise Şekil 5.5'de gösterilmiştir. Grafikte görüldüğü üzere pH 4,0'den 6,0'ya kadar

yükseldikçe Remazol Brilliant Orange 3R boyar maddesinin giderim verimi artış göstermiştir. pH 6'dan daha yüksek değerlerde ise, pH 6,0'da elde edilen giderim verimine göre düşüş gözlenmiştir. pH değerinin 6,0 olduğu durumda % 5,9 oranıyla en yüksek giderimin elde edildiği görülmüş ve biyosorpsiyon kapasitesinin de 0,29 mg/g olduğu belirlenmiştir. Bu çalışmada kullanılan üç farklı boyar maddenin biyosorpsiyonu için pH değerlerinin etkilerini karşılaştırdığımız zaman Şekil 5.6 ve Şekil 5.7'de verilen sonuçlar elde edilmiştir.



Şekil 5.6. Farklı pH değerlerinde boyar maddelerin biyosorpsiyonu için biyosorpsiyon kapasitesi değerleri



Şekil 5.7. Farklı pH değerlerinde boyar maddelerin biyosorpsiyonu için % giderim değerleri

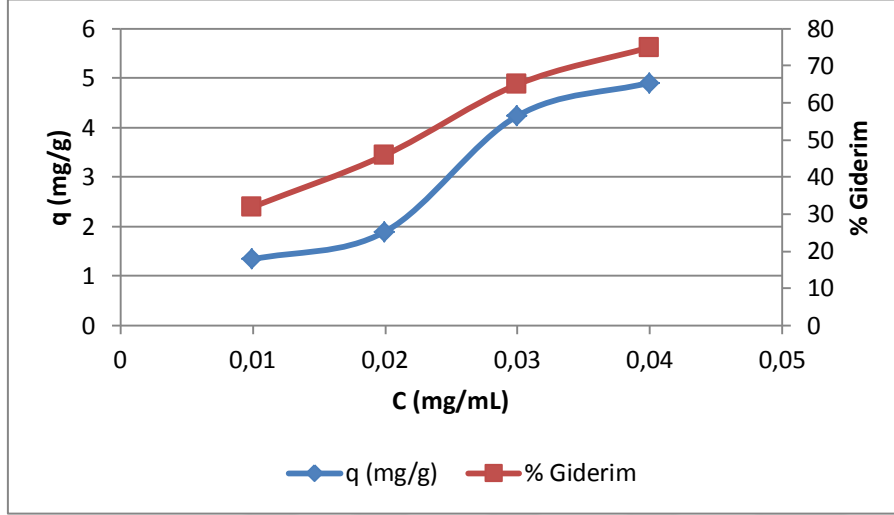
Üç farklı boyar madde için Şekil 5.6 ve Şekil 5.7 incelendiğinde, pH 4,0'den pH 6,0'ya doğru gidildikçe biyosorpsiyon kapasitesi ve % giderim değerleri artış göstermiştir. pH 6,0'dan pH 9,0 değerine doğru gidildikçe ise boyar maddelerin giderim verimlerinde ve biyosorpsiyon kapasitelerinde düşüş gözlenmiştir. Biyosorpsiyon kapasitesi ve % giderim değerleri incelendiğinde en yüksek değerlerin pH 6,0'da elde edildiği görülmüştür. Bu nedenle üç farklı boyar maddenin biyosorpsiyonu için en uygun pH değeri 6,0 olarak belirlenmiştir. Optimum değer olan pH 6,0'da biyosorpsiyon kapasitesi oranları Congo Red 1,91 mg/g, Reactive Green 19 0,18 mg/g ve Remazol Brilliant Orange 3R 0,29 mg/g bulunmuştur. Congo Red, Reactive Green 19 ve Remazol Brilliant Orange 3R boyar maddeleri için sırasıyla % 46, % 4,6 ve % 5,9 giderim verimine ulaşıldığı gözlenmiştir. pH 6,0'da Reactive Green 19 ve Remazol Brilliant Orange 3R boyar maddeleri için düşük bir giderim verimi elde edilirken, en yüksek giderimin % 46'lık bir değerle Congo Red boyar maddesinde gerçekleştiği görülmüştür.

Kumari ve Abraham farklı biyosorbentler kullanılarak yaptıkları boyar maddelerin biyosorpsiyonu çalışmasında optimum pH değeri olarak pH 6,0 değerini belirlemişlerdir [83]. Literatürde farklı boyar maddelerin biyosorpsiyonu için asidik pH değerlerinde maksimum giderime ulaşıldığı vurgulanmıştır. Düşük pH değerlerinde biyosorbent yüzeyleri pozitif yüklenmektedir. Pozitif yüklü biyokütle yüzeyi ile negatif yüklü boyar madde anyonları arasındaki elektrostatik etkileşimden dolayı düşük pH değerlerinde biyosorpsiyon kapasitesinin arttığı açıklanmıştır [99]. Bu çalışmada kullanılan üç farklı boyar madde için optimum pH değeri 6,0 olarak belirlendikten sonra 0,01 – 0,04 mg/mL arasında değişen derişim değerlerinde çalışılmıştır.

5.5. Boyar Madde Derişiminin Biyosorpsiyona Etkisi

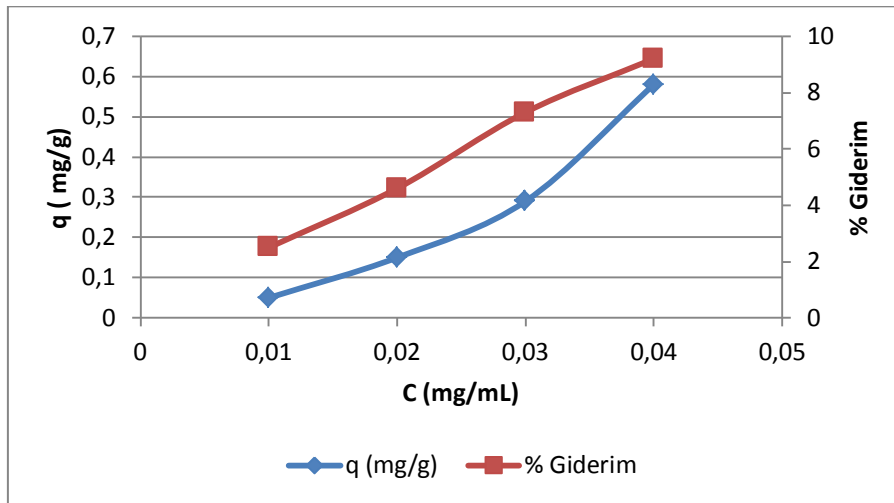
Biyosorpsiyon çalışmalarında başlangıç boyar madde derişimi, biyosorpsiyon verimini etkileyen önemli faktörlerden birisini oluşturmaktadır. Başlangıç boyar madde derişimi, sıvı ve katı faz arasındaki boyanın kütle transfer direncini yenmek için önemli bir itici kuvvet sağlar. Bu nedenle daha yüksek başlangıç boyar madde derişimi, biyosorpsiyon işlemini daha etkin hale getirmektedir [100, 101]. Üç farklı boyar maddenin biyosorpsiyonuna derişimin etkisini incelemek amacıyla 0,01-0,02-0,03-0,04 mg/mL başlangıç boyar madde derişimi değerlerinde çalışılmıştır. Yapılan deneysel çalışmalar; 25 °C sıcaklık, 150 rpm karıştırma hızı, pH 6,0 ve 0,03 g sentezlenen membranlardan 3 adet

eklenerek gerçekleştirilmiştir. Farklı başlangıç boyar madde derişimleri için biyosorpsiyon kapasitesi ve % giderim grafikleri Şekil 5.8, Şekil 5.9 ve Şekil 5.10'da gösterilmiştir. Grafikleri oluşturan veriler Ek-3'de verilmiştir.



Şekil 5.8. Congo Red boyar maddesi biyosorpsiyonuna başlangıç boyar madde derişiminin etkisi

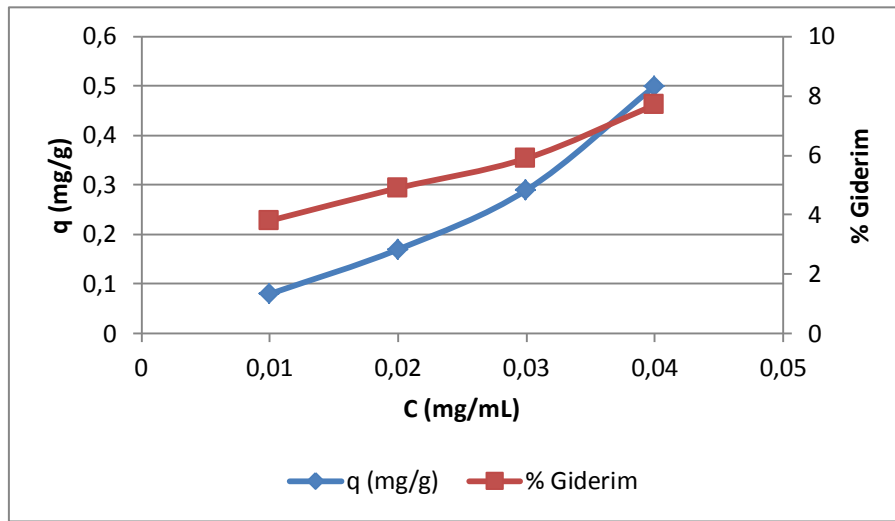
Şekil 5.8'de görüldüğü üzere başlangıç boyar madde derişimi 0,01 mg/mL'den 0,04 mg/mL'ye artış gösterdikçe Congo Red boyar maddesi için % giderim değeri % 32'den % 75'e artarken, biyosorpsiyon kapasitesi miktarının da 1,34 mg/g'dan 4,91 mg/g'a arttığı gözlenmiştir. En yüksek boyar madde derişimin de (0,04 mg/mL) Congo Red boyar maddesinin % 75 oranında giderildiği görülmüştür.



Şekil 5.9. Reactive Green 19 boyar maddesi biyosorpsiyonuna başlangıç boyar madde derişiminin etkisi

Şekil 5.9’da ise Reactive Green 19 boyar maddesinin değerleri görülmektedir. Şekil 5.9’da görüldüğü üzere başlangıç boyar madde derişimi arttıkça biyosorpsiyon kapasitesi miktarının arttığı görülmektedir.

En yüksek boyar madde derişimin de (0,04 mg/mL) Reactive Green 19 boyar maddesi için % 9,2 oranında giderildiği görülmüş ve biyosorpsiyon kapasite değerinin ise 0,58 mg/g olduğu tespit edilmiştir.

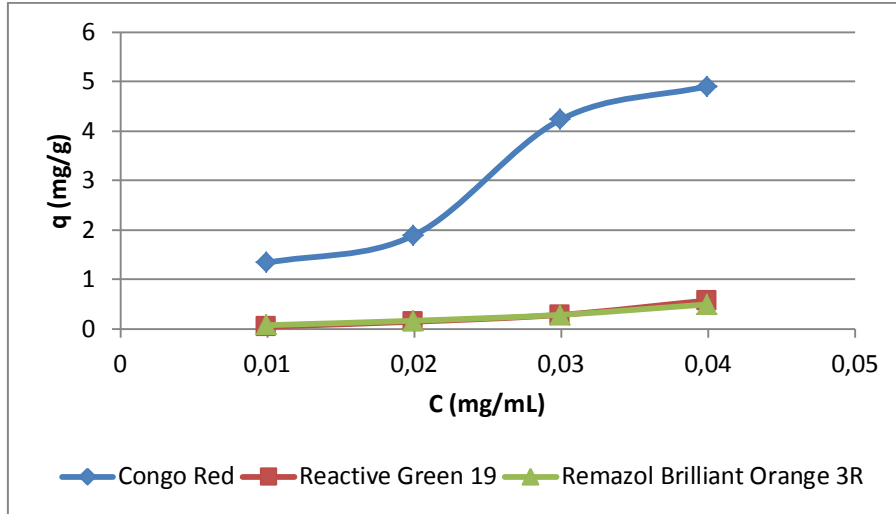


Şekil 5.10. Remazol Brilliant Orange 3R boyar maddesi biyosorpsiyonuna başlangıç boyar madde derişiminin etkisi

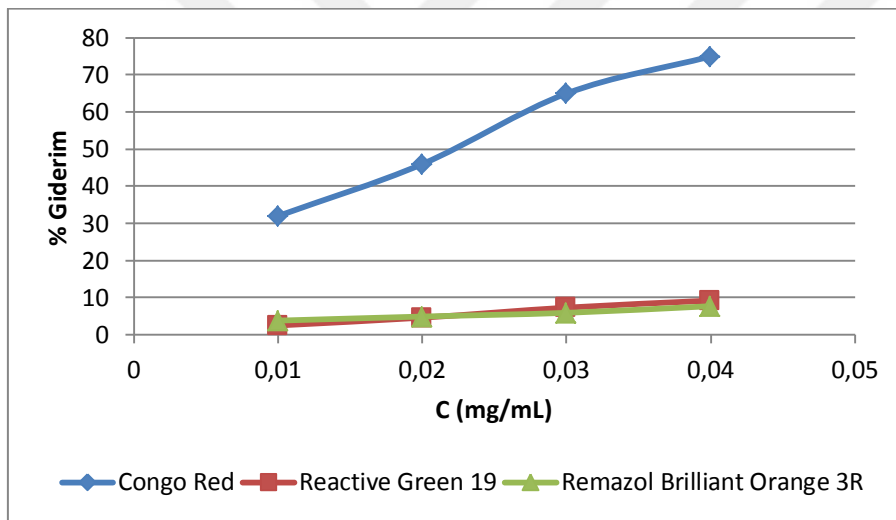
Şekil 5.10’da Remazol Brilliant Orange 3R boyar maddesinin değerleri görülmektedir. Remazol Brilliant Orange 3R boyar maddesi için gösterilen sonuçlara bakıldığında ise diğer boyar maddelerdeki sonuçlarla benzerlik göstermektedir. Boyar madde derişim oranının artması ile % giderim değerlerinin arttığı görülmektedir.

Remazol Brilliant Orange 3R boyar maddesi için 0,04 mg/mL boyar madde derişimin de % 7,7 oranıyla en yüksek giderimin gerçekleştiği görülmüştür. Biyosorpsiyon kapasite değeri ise 0,50 mg/g olarak tespit edilmiştir.

Bu çalışmada kullanılan üç farklı boyar maddenin biyosorpsiyonu için başlangıç boyar madde derişiminin etkisi karşılaştırıldığı zaman Şekil 5.11 ve Şekil 5.12’de verilen sonuçlar elde edilmiştir.



Şekil 5.11. Farklı başlangıç boyar madde derişimlerin de boyar maddelerin biyosorpsiyonu için biyosorpsiyon kapasitesi değerleri



Şekil 5.12. Farklı başlangıç boyar madde derişimlerin de boyar maddelerin biyosorpsiyonu için % giderim değerleri

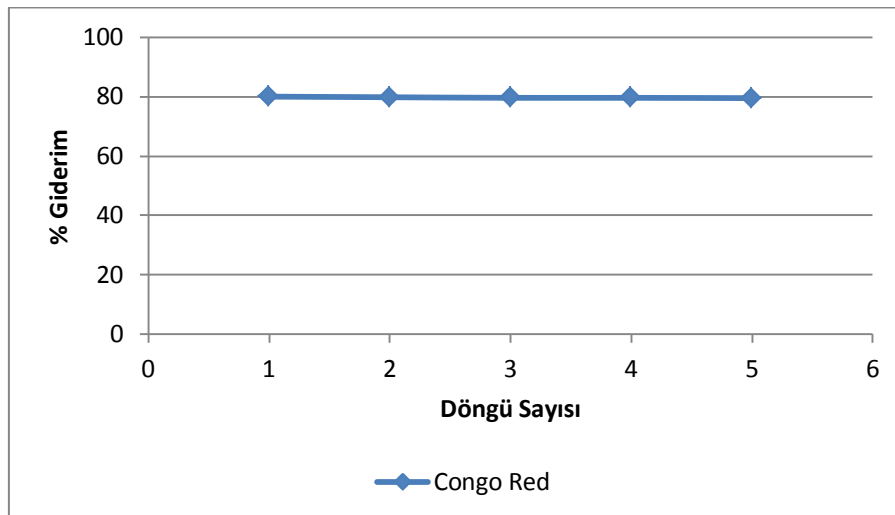
Üç farklı boyar madde için Şekil 5.11 ve Şekil 5.12 incelendiğinde, boyar madde derişim oranı arttıkça biyosorpsiyon kapasitesi ve % giderim değerlerinde artış gözlenmiştir.

Aksu ve Tezer farklı boyar maddeler kullanılarak yaptıkları biyosorpsiyon çalışmasında boyar madde derişiminin artması ile biyosorpsiyon kapasitesinin arttığı belirtilmiştir [92]. Aynı şekilde literatürde yapılan diğer benzer çalışmalarda boyar madde derişimi arttıkça biyosorpsiyon kapasitesinin arttığı görülmektedir. Biyosorpsiyon kapasitesinin artan derişim oranı ile artması, biyosorbentte mevcut olan tüm fonksiyonel grupların kullanılmaya uygun olabileceği ile açıklanmıştır [29].

Üç farklı boyar madde için en yüksek giderim 0,04 mg/mL boyar madde derişimin de elde edilmiştir. En yüksek boyar madde derişimin de (0,04 mg/mL) Congo Red, Reactive Green 19 ve Remazol Brilliant Orange 3R boyar maddeleri için sırası ile % 75, % 9,2 ve % 7,7 giderim verimine ulaşıldığı gözlenmiştir. Biyosorpsiyon kapasitesi miktarları ise Congo Red için en fazla 4,91 mg/g, Reactive Green 19 0,58 mg/g ve Remazol Brilliant Orange 3R 0,50 mg/g bulunmuştur. Biyosorpsiyon kapasitesi ve % giderim değerleri karşılaştırıldığında, Reactive Green 19 ve Remazol Brilliant Orange 3R için benzer sonuçlar elde edilirken en yüksek değerlerin Congo Red boyar maddesinde elde edildiği görülmüştür. 0,04 mg/mL boyar madde derişimin de en yüksek giderimin % 75 oranıyla Congo Red boyar maddesinde gerçekleştiği gözlenmiştir.

5.6. PHEMA-Mantar Kriyojel Kompozit Sistemin Rejenerasyonu

PHEMA-mantar kriyojel kompozit sisteminin tekrar kullanılabilirliği işlem maliyeti açısından önemli bir faktördür. Deneysel çalışmalarda kullanılan Congo Red boyar maddesinin desorpsiyonu kesikli sistemde 1 saat süre ile 0,1 M HNO₃ çözeltisi kullanılarak incelenmiştir. Yapılan işlem sonrası desorbe edilen boyar madde miktarları ölçülmüş ve desorpsiyon verimi yüksek oranda bulunmuştur. PHEMA-mantar kriyojel kompozit sisteminin tekrar kullanılabilirliğini belirlemek için adsorpsiyon-desorpsiyon çalışmaları aynı kriyojeller kullanılarak 5 döngüde gerçekleştirilmiştir. PHEMA-mantar kriyojel kompozit sisteminin tekrar kullanılabilirliği için elde edilen sonuçlar Şekil 5.13'de gösterilmiştir.



Şekil 5.13. PHEMA-mantar kriyojel kompozit sistemin tekrar kullanılabilirliği

Şekil 5.13’de gösterilen sonuçlar incelendiğinde 5 döngüde tekrarlanan adsorpsiyon-desorpsiyon çalışmaları sonucu, PHEMA-mantar kriyojel kompozit sisteminin adsorpsiyon kapasitelerinde önemli bir kayıp olmadığı saptanmıştır. Bu sonuçlar PHEMA-mantar kriyojel kompozit sistemin tekrar kullanılabilirliğine olanak sağladığı söylenebilir.



6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada PHEMA-mantar kriyojel kompozit sistemi kullanılarak Congo Red, Reactive Green 19 ve Remazol Brilliant Orange 3R boyar maddelerinin biyosorpsiyonuna pH ve boyar madde derişiminin etkisi incelenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda şu değerdendirmeler elde edilmiştir.

- Boyar maddelerin biyosorpsiyonu için PHEMA ve PHEMA-mantar kriyojel kompozit sisteminin sentezlenmesi başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir.
- Yapılan karakterizasyon çalışmalarında kriyojellerin yüzey morfolojisi ve şişme özellikleri incelenmiştir. SEM ile elde edilen görüntülerde PHEMA kriyojelin ince polimerik duvarlara ve hareketli fazın kolayca akabildiği birbiri ile bağlantılı makro gözeneklere sahip olduğu görülmüştür. PHEMA-mantar kriyojelinde ise makro gözenekli yapıya yerleşen mantarların PHEMA kriyojel yüzeyine düzenli bir şekilde dağıldığı gözlenmiştir. PHEMA ve PHEMA-mantar kriyojellerin şişme davranışları incelendiğinde PHEMA ve PHEMA-mantar kriyojellerin şişme oranı sırası ile % 750 ve % 672 olarak bulunmuştur. Bu kriyojellerin şişme dereceleri PHEMA için 7,5 g H₂O/g kriyojel ve PHEMA-mantar kriyojel için ise 6,72 g H₂O/g kriyojel olarak bulunmuştur.
- Kriyojellerin karakterizasyon işlemi tamamlandıktan sonra biyosorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.
- Üç farklı boyar maddenin biyosorpsiyonunda pH etkisini belirlemek amacıyla yapılan çalışmalarda pH 4,0-9,0 arasındaki değerdler denenmiş ve üç boyar madde için en yüksek giderimin elde edildiği pH 6,0 optimum değerd olarak kabul edilmiştir. pH değerdinin artırılması sonucunda % giderim ve biyosorpsiyon kapasitesinde azalma gözlenmiştir. Optimum değerd olan pH 6,0'da Congo Red, Reactive Green 19 ve Remazol Brilliant Orange 3R boyar maddeleri için sırası ile % 46, % 4,6 ve % 5,9 giderim verimine ulaşılmıştır. Biyosorpsiyon kapasitesi miktarları ise Congo Red 1,91 mg/g, Reactive Green 19 0,18 mg/g, Remazol Brilliant Orange 3R 0,29 mg/g bulunmuştur. pH ile yapılan bu çalışmalar, pH değerdinin boyar madde giderimi açısından önemli olduğunu ortaya koymaktadır.
- Boyar madde derişimlerinin etkisinin incelendiği deneylerde ise derişimin önemli bir etken olduğu göze çarpmaktadır. Boyar madde derişimi arttıkça, biyosorpsiyon

kapasitesinin ve % giderimin arttığı görülmüştür. Yaptığımız çalışmalarda boyar madde derişimlerinin biyosorpsiyon kapasitesine etkisi pH 6,0'da, 0,01-0,02-0,03-0,04 mg/mL derişim değerlerinde incelenmiştir. Üç boyar madde için en yüksek giderim 0,04 mg/mL derişiminde elde edilmiştir. Üç boyar madde için % giderim verimi Congo Red % 75, Reactive Green 19 % 9,2 ve Remazol Brilliant Orange 3R % 7,2 olarak bulunmuştur. Congo Red, Reactive Green 19 ve Remazol Brilliant Orange 3R boyar maddelerinin biyosorpsiyon kapasitesi değerleri ise sırası ile 4,91 mg/g, 0,58 mg/g ve 0,50 mg/g olarak belirlenmiştir.

- PHEMA-mantar kriyojel kompozit sistemi kullanılarak yapılan biyosorpsiyon çalışmasında, pH ile boyar madde derişiminin önemli olduğu gözlenmiştir. Kompozit sisteminin % giderim ile biyosorpsiyon kapasitesinin boyar madde derişimi ve pH değişiminden çok fazla etkilendiği görülmüştür.
- PHEMA-mantar kriyojel kompozit sisteminin tekrar kullanılabilirliğini belirlemek için tekrarlanan adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü sonucunda, PHEMA-mantar kriyojel kompozit sisteminin adsorpsiyon kapasitesinde önemli bir azalma gözlenmemiştir. Bu durum PHEMA-mantar kriyojel kompozit sistemin tekrar kullanılabilirliği için uygun olduğunu göstermektedir.
- Daha sonra yapılacak çalışmalarda farklı mantar veya maya türleri kullanılarak geliştirilen kompozit malzemenin boyar maddelerin giderimine olan etkileri incelenebilir. Diğer boyar madde çözeltilerinin kesikli veya sürekli sistem kullanılarak biyosorpsiyon çalışmaları yapılabilir. Ayrıca biyosorpsiyonu etkileyen faktörlerden sıcaklık ve çalkalama hızının biyosorpsiyona olan etkileri araştırılabilir.
- Bu çalışmada elde edilen sonuçlara bakıldığında, pH 6,0 ve 0,04 mg/mL boyar madde derişiminde en yüksek giderim (%75) ve biyosorpsiyon kapasitesi (4,91 mg/g) Congo Red boyar maddesinde elde edilmiştir. Çalışma sonucunda PHEMA-mantar kriyojel kompozit sisteminin boyar maddelerin giderilmesinde kullanılmasının yararlı olacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

1. Kumar K. V., Ramamurthi, V., and Sivanesan, S. (2006). Biosorption of malachite green a cationic dye onto pithophora sp. a fresh water algae. *Dyes and Pigments*, 69(1), 102-107.
2. Aksu, Z., and Çağatay Ş. Ş. (2006). Investigation of biosorption of Gemazol Turquoise Blue-G reactive dye by dried *Rhizopus arrhizus* in batch and continuous systems. *Separation and Purification Technology*, 48(1), 24-35.
3. Arami, M., Limaee, N. Y., Mahmoodi, N. M., and Tabrizi, N.S. (2006). Equilibrium and kinetics studies for the adsorption of direct and acid dyes from aqueous solution by soy meal hull. *Journal of Hazardous Materials*, 135(1), 171-179.
4. Gong, R., Jin, Y., Chen, J., Hu, Y., and Sun, J. (2007). Removal of basic dyes from aqueous solution by sorption on phosphoric acid modified rice straw. *Dyes and Pigments*, 73(3), 332-337.
5. Yeşilada, Ö. (1995). Decolorization of crystal violet by fungi. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 11(5), 601-602.
6. Wang, Y., and Yu, J. (1998). Adsorption and degradation of synthetic dyes on the mycelium of *trametes versicolor*. *Water Science and Technology*, 38(4-5), 233-238.
7. Kapdan, I., Kargı, F., and McMullan, G. (2000). Comparison of white rot fungi cultures for decolorization of textile dyestuffs. *Bioprocess Engineering*, 22(4), 347-351.
8. Lozinsky, I. V., Galaev, Y. I., Plieva, M. F., Savina, I. N., Jungvid, H., and Mattiasson, B. (2003). Polymeric cryogels as promising materials of biotechnological interest. *Trends in Biotechnology*, 21(10), 445-451.
9. Denizli, A., ve Küfrevioğlu, Ö. İ. (2010). *Protein Kromatografisi ve Yeni Nesil Polimerik Sistemler* (1. Baskı). Ankara: Pozitif Matbaacılık, 53-59.
10. Gezen, M. C. (2007). Tekstil boyar maddelerinin incelenmesi. *Kimya Mühendisliği Dergisi*, 169, 32-37.
11. Pilatin, S., and Kunduhoğlu, B. (2013). Decolorization and detoxification of some reactive textile dyes by *phanerochaete chrysosporium*. *Biological Diversity and Conservation*, 6(3), 26-34.
12. Kırılanoğlu M. (2008). *Tekstil Atıksularının Farklı Güç Kaynakları Kullanılarak Elektrokimyasal Arıtımında Optimum Şartların Araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, 9-10.

13. Cebecioğlu F. N. (2010). *Reaktif Orange 14 ve Reaktif Blue 2 Tekstil Boyalarının Beyaz Çürükçül Fungus Lentinus Concinnus ile Giderimi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 7-28.
14. Karapınar, K. K., ve Kargı, F. (2000). Removal of textile dyestufes from wastewater by adsorptive biodegradation. *Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences*, 24(3), 161-169.
15. Banat, I. M., Nigam, P., Singh, D., and Marchant, R. (1996). Microbial decolorization of textil-dye containing effluents a review. *Bioresource Technology*, 58(3), 217-227.
16. Başer, İ., İnanıcı, Y. (1990). *Boyar madde Kimyası*. İstanbul: Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Yayınları, 47-197.
17. Uçar B. (2009). *Tekstil Atık Sularındaki Reaktif Boyaların Farklı Katı Atıklar Kullanılarak Adsorpsiyonla Giderimi*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 7-11.
18. Akyol A. (2004). *Boyar Maddeler ve Tekstil Atık Sularının Fotokimyasal Yöntemlerle Arıtılabilirliğinin Araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, 7-28.
19. Koçak G. (2011). *Bacillus Subtilis İle Reaktif Black 5 Boyar Maddesinin Renk Giderim Kinetiğinin Araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 9-11.
20. Tutak M. (2006). *Reaktif Tekstil Boyalarında Alternatif Reaktif Grupların Denenmesi*, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 14-17.
21. Demirci Ö. (2006). *Phanerochaete Chrysosporium'un Antioksidatif Sistemi Üzerine Astrazon Kırmızı FBL Tekstil Boyasının Etkisi*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya, 7-8.
22. Santos, A. B., Cervantes, F. J., and Lier J. B. (2007). Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters. *Bioresource Technology*, 98(12), 2369-2385.
23. Temoçin H. (2006). *Tekstil Atık Sularının Renginin Giderilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 5-6.
24. Aytaç E. (2011). *Elektrokoagülasyon Yöntemi Kullanılarak Tekstil Atık Sularının Arıtımı*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 24.
25. Karcher, S., Kornmüller, A., and Jekel, M. (2001). Screening of commercial sorbents for the removal of reactive dyes. *Dyes and Pigments*, 51(2), 111-125.
26. Arslan, I., Balcioğlu, I. A., and Bahneman, D. W. (2000). Advanced chemical oxidation of reactive dyes in simulated dyehouse effluents by ferrioxalate-fenton/UV-A and TiO₂/UV-A processes. *Dyes and Pigments*, 47(3), 207-218.

27. Çoban Ç. (2011). *Saccharomyces Cerevisiae* Mayasıyla *Reactive Blue 222* Biyosorpsiyonunun Kinetik ve Termodinamiği, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 5-7.
28. Eren, Z., ve Acar F. N. (2004). Uçucu kül adsorpsiyonu ile reaktif boya giderimi. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Mühendislik Bilimler Dergisi*, 10(2), 253-258.
29. Bağcı G. (2012). *Atık Sulardan Reactive Red 239'un Biyosorpsiyonunun Kinetik ve Termodinamiği*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 17-74.
30. Kodal S. P. (2010). *Değişik Biyosorbentlerle Tekli ve İkili Yüzey Aktif Madde ve Boyar madde Biyosorpsiyonunun İncelenmesi ve Yüzey Aktif Maddenin Boyar madde Biyosorpsiyonu Üzerine Etkilerinin Araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 4-6.
31. Yurdakul A. (2002). Reaktif boyar maddelerle boyalı örgü kumaşların yaş sürtme haslığını etkileyen parametrelerin incelenmesi. *Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu*, 156, 2-3.
32. Seydioğlu G. (2009). *Bitkisel Atıkların Granül Aktif Karbon Üretiminde Değerlendirilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 8-9.
33. Cing S. (2001). *Tekstil Boyalarının Renginin Giderimin de Mikroorganizma Kullanımı*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya, 12-13.
34. Şencan, A. (2011). Tekstil atık suyunda kimyasal yöntemle renk giderimi. *Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 5(1), 48-53.
35. Mercimek H.A. (2007). *Trametes Versicolor'un Tekstil Boyalarının Giderimin de Kullanım Olanakları*, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 1-8.
36. Aulia F. (2010). *Çöktürme Yönteminin Kullanıldığı Boya Atıksu Arıtma Sisteminin Kendinden Ayarlamalı PID Kontrol İle pH Kontrolü*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 11-13.
37. Başbuğ M. (2008). *Bentonit ve Ponza İle Sulu Çözeltiden ve Tekstik Atık Suyundan Boya Adsorpsiyonunun İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, 5-9.
38. Correia, V. M., Stephenson, T., and Judd, S. J. (1994). Characterisation of textile wastewaters-a review. *Environmental Technology*, 15(10), 917-929.
39. Erdem B. (2004). *Na-Bentonit ve Organo-Bentonit Üzerine Boya Adsorpsiyonunun İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 4-12.

40. Yaşar S. (2009). *Azo Boyar Madde İçeren Tekstil Atık Sularının Aerobik/Anaerobik Ardışık Kesikli Reaktörde Membran Filtreyle Arıtımı*, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Üniversitesi, Kahramanmaraş, 9-11.
41. Karcher, S., Kornmüller, A., and Jekel, M. (1999). Removal of reactive dyes by sorption/complexation with cucurbituril. *Water Science and Technology*, 40(4-5), 425-433.
42. Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., and Nigam, P. (2001). Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*, 77(3), 247-255.
43. Machenbach, I. (1998). Membrane technology for dyehouse effluent treatment. *Membrane Technology*, 96, 7-10.
44. Rozzi, A., Antonelli, M., and Arcari, M. (1999). Membrane treatment of secondary textile effluents for direct reuse. *Water Science and Technology*, 40(4-5), 409-416.
45. O'Neill, C., Lopez, A., Esteves, S., Hawkes, F. R., Hawkes, D. L., and Wilcox, S. (2000). Azo dye degradation in an anaerobic-aerobic treatment system operating on simulated textile effluent. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 53(2), 249-254.
46. Chung, K. T., and Stevens, S. E. (1993). Degradation of azo dyes by environmental microorganisms and helminths. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 12(11), 2121-2132.
47. Haug, W., Schmidt, A., Nörtemann, B., Hempel, D. C., Stolz, A., and Knackmuss, H. J. (1991). Mineralization of the sulfonated azo dye Mordant Yellow 3 by a 6-aminonaphthalene-2-sulfonate-degrading bacterial consortium. *Applied and Environmental Microbiology*, 57(11), 3144-3149.
48. Zaoyan, Y., Ke, S., Guangliang, S., Fan, Y., Jinshan, D., and Huanian, M. (1992). Anaerobic-aerobic treatment of a dye wastewater by combination of RBC with activated sludge. *Water Science and Technology*, 26(9-11), 2093-2096.
49. Işık, M., and Sponza, D.T. (2003). Effect of oxygen on decolorization of azo dyes by *Escherichia coli* and *Pseudomonas* sp. and fate of aromatic amines. *Process Biochemistry*, 38(8), 1183-1192.
50. Santos, A., Bisschops, I. A. E., and Cervantes, F.J. (2004). Effect of different redox mediators during thermophilic azo dye reduction by anaerobic granular sludge and comparative study between mesophilic (30 °C) and thermophilic (55 °C) treatments for decolourisation of textile wastewaters. *Chemosphere*, 55(9), 1149-1157.
51. O'Neill, C., Hawkes, F. R., Esteves, S. R. R., Hawkes, D. L., and Wilcox, S. J. (1999). Anaerobic and aerobic treatment of a simulated textile effluent. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 74(10), 993-999.

52. Shaw, C. B., Carliell, C. M., and Wheatley, A. D. (2002). Anaerobic-aerobic treatment of coloured textile effluents using sequencing batch reactors. *Water Research*, 36(8), 1993-2001.
53. Kapdan İ. K., and Öztekin R. (2003). Decolorization of textile dyestuff reactive orange 16 in fedbatch reactor under anaerobic condition. *Enzyme and Microbial Technology*, 33(2), 231-235.
54. Kulla, H. G., Klausener, F., and Meyer U. (1983). Interference of aromatic sulfo groups in the microbial degradation of azo dyes orange 1 and orange 2. *Archives of Microbiology*, 135(1), 1-7.
55. Tunalı, S., Özcan, A., and Kaynak, Z. (2007). Utilization of the phaseoulus vulgaris waste biomass for decolorization of the textile dye acid red 57 determination of equilibrium kinetic and thermodynamic parameters. *Journal of Environmental Science and Health*, 42(5), 591-600.
56. Kunamneni, A., Ghazi, I., Camarero, S., Ballesteros, A., Plou, F. J., and Alcalde, M. (2008). Decolorization of synthetic dyes by laccase immobilized on epoxyactivatedcarriers. *Process Biochemistry*, 43(2), 169-178.
57. Wesenberg, D., Buchon, F., and Agathos, S. N. (2002). Degradation of dye containing textile effluent by agaric white-rot fungus clitocybula dusenii. *Biotechnology Letters*, 24(12), 989-993.
58. Maurya, N. S., Mittal, A. K., and Cornel, P. (2006). Biosorption of dyes using dead macro-fungi effect of dye structure ionic strength and pH. *Bioresour Technology*, 97(3), 512-521.
59. Matheickal, J. T., and Yu, Q. (1997). Biosorption of lead (II) from aqueous solutions by Phellinus badius. *Minerals Engineering*, 10(9), 947-957.
60. Nyanhango, G. S., Gomes, J., Gübitz, G. M., Zvauya, R., Read, J., and Steiner, W. (2002). Decolorization of textile dyes by laccase from a newly isolated strain of trametes modesta. *Water Research*, 36(6), 1449-1465.
61. Swamy, J., and Ramsay, J. A. (1999). The evaluation of white-rot fungi in the decolorization of textile dyes. *Enzyme and Microbial Technology*, 24(3), 130-137.
62. Yetiş, Ü., Özcengiz, G., Dilek F. B., Ergen, N., Erbay, A., and Dölek, A. (1998). Heavy metal biosorption by white-rot fungi. *Water Science and Technology*, 38(4-5), 323-330.
63. Kahraman, S., and Yeşilada, Ö. (2001). Industrial and agricultural wastes as substrates for laccase production by white-rot fungi. *Folia Microbiology*, 46(2), 133-136.
64. Yeşilada, S., Şık, M., and Şam, M. (1999). Treatment of olive mill wastewater with fungi. *Turkish Journal of Biology*, 23(2), 231-240.

65. Ferry, Y., and Leech, D. (2015). Amperometric detection of catecholamine neurotransmitters using electrocatalytic substrate recycling at a laccase electrode. *Electroanalysis*, 17(2), 113-119.
66. Couto, S. R., and Herrera, J. L. T. (2006). Industrial and biotechnological applications of laccase a review. *Biotechnology Advances*, 24(5), 500-513.
67. Yürekli, F., Yeşilada, Ö., Yürekli, M., and Topçuoğlu, S. F. (1999). Plant growth hormone production from olive oil mill and alcohol factory wastewaters by white rot fungi. *World Journal of Microbiology Biotechnology*, 15(4), 503-505.
68. Rogalski, J., Lundell, T., Leonowicz, A., and Hatakka, A. (1991). Production of laccase lignin peroxidase by various strains of *Trametes versicolor* depending on culture condition. *Acta Microbiologica Polonica*, 40(3-4), 221-234.
69. Minussi, G., Pastore, M., and Duran N. (2002). Potential applications of laccase in the food industry. *Trends in Food Science and Technology*, 13(6), 205-216.
70. Reid, D. I., and Paice G. M. (1994). Biological bleaching of kraft pulps by white-rot fungi and their enzymes. *FEMS Microbiology Reviews*, 13(2-3), 369-375.
71. Feijoo, G., Moreira, M. T., Roca, E., and Lema, J. M. (1999). Use of cheese whey as a substrate to produce manganase peroxidase by *Bjerkandera* sp. *Journal of Industrial Microbiology Biotechnology*, 23(2), 86-90.
72. Biçen Ö. (2009). *Moleküler Baskılanmış Polimer Tabanlı Kriyojel Ayırma Sistemleri ve Biyo-Ayırma Uygulamaları*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 5-17.
73. Tripathi, A., and Kumar, A. (2011). Multi featured macroporous agarose alginate cryogel synthesis and characterization for bioengineering applications. *Macromolecular Bioscience*, 11(1), 22-35.
74. Plieva, F. M., Karlsson, M., Aguilar, M. R., Gomez, D., Mikhlovsky, S., Galaev, I. Y., and Mattiasson, B. (2006). Pore structure of macroporous monolithic cryogels prepared from polyvinyl alcohol. *Journal of Applied Polymer Science*, 100(2), 1057-1066.
75. Ardvissan, P., Plieva, F., Lozinsky, V., Galaev I. Y., and Mattiasson B. (2003). Direct chromatographic capture of enzyme from crude homogenate using immobilized metal affinity chromatography on a continuous supermacroporous adsorbent. *Journal of Chromatography A*, 986(2), 275-290.
76. Plieva, F. M., Galaev, I. Y., and Mattiasson, B. (2007). Macroporous gels prepared at subzero temperatures as novel materials for chromatography of particulate containing fluids and cell culture applications. *Journal of Separation Science*, 30(11), 1657-1671.
77. Tutkun L. (2010). *Biyobozunur Kompozit Kemik Doku İskeleleri Polimerik Fiber Malzeme Destekli Kriyojeller*, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 14-17.

78. Denizli, A. (2002). Preparation of immuno affinity membranes for cholesterol removal from human plasma. *Journal of Chromatography B*, 772(2), 357-367.
79. Arica, M. Y., and Bayramoğlu, G. (2007). Biosorption of Reactive Red-120 dye from aqueous solution by native and modified fungus biomass preparations of *lentinus sajorcaju*. *Journal of Hazardous Materials*, 149(2), 499-507.
80. Won, S. W., Yun, H. J. Y., and Yeoung-San, Y. (2009). Effect of pH on the binding mechanisms in biosorption of Reactive Orange 16 by *corynebacterium glutamicum*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 331(1), 83-89.
81. Patel, R., and Suresh, S. (2008). Kinetic and equilibrium studies on the biosorption of Reactive Black 5 dye by *aspergillus foetidus*. *Bioresource Technology*, 99(1), 51-58.
82. Aksu, Z., and Dönmez, G. (2003). A comparative study on the biosorption characteristics of some yeasts for Remazol Blue reactive dye. *Chemosphere*, 50(8), 1075-1083.
83. Kumari, K., and Abraham, E. T. (2007). Biosorption of anionic textile dyes by nonviable biomass of fungi and yeast. *Bioresource Technology*, 98(9), 1704-1710.
84. Yeşilada, O., Asma, D., and Cing, S. (2003). Decolorization of textile dyes by fungal pellets. *Process Biochemistry*, 38(6), 933-938.
85. Korhan, H., Halipçi, H. N., Kertmen, M., ve Dığrak, M. (2012). *Saccharomyces cerevisiae* biyokütlesi ile Remazol Navy Blue boyar maddesinin biyosorpsiyonu. *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Doğa Bilimleri Dergisi*, 15(3), 23-29.
86. Demir, G., Özcan H. N., Elmaslar, E., ve Borat, M. (2006). Decolorization of azo dyes by the rot fungus *Phanerochaete chrysosporium*. *Sigma Journal of Engineering and Natural Sciences*, 24(3), 74-85.
87. Büyükakıllı, K., Ünyayar, A., ve Mazmancı, M. A. (2004). Tekstil endüstrisinde kullanılan Everzol Brilliant Blue R/SP boyar maddesinin *Funalia trogii* kültür filtratı ile renginin giderilmesi. *Tekstil ve Konfeksiyon*, 14, 1-5.
88. Çelekli, A., Yavuzatmaca, M., ve Bozkurt, H. (2009). Reaktif Sarı 81 boyasının sulu ortamdan *Spirogya majuscula* ile uzaklaştırılması; kinetik ve denge modellemesi. *Biyoloji Bilimleri Araştırma Dergisi*, 2, 59-69.
89. Güngörmedi, G., Şaşmaz, S., Aytar, P., Gedikli, S., Ünal, A., Çubuk, A., ve Kolankaya, N. (2009). *Trametes versicolor* biyokütlesi ile Reaktif Red 198 boyar maddesinin biyosorpsiyonu. *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 2, 247-264.
90. Roy, T. K., and Mondal, N. K. (2017). Biosorption of Congo Red from aqueous solution onto burned root of *Eichhornia crassipes* biomass. *Applied Water Science*, 7(4), 1841-1854.

91. Liu, Y., Zheng, Y., and Wang, A. (2009). Enhanced adsorption of Methylene Blue from aqueous solution by chitosan-g-poly (acrylic acid)/vermiculite hydrogel composites. *Journal of Environmental Sciences*, 22(4), 486-493.
92. Aksu, Z., and Tezer, S. (2005). Biosorption of reactive dyes on the green alga *Chlorella vulgaris*. *Process Biochemistry*, 40(3), 1347-1361.
93. Mahony, T., Guibal, E., and Tobin, J. M. (2002). Reactive dye biosorption by *Rhizopus arrhizus* biomass. *Enzyme and Microbial Technology*, 31(4), 456-463.
94. Aksu, Z. (2003). Reactive dye bioaccumulation by *Saccharomyces cerevisiae*. *Process Biochemistry*, 38(10), 1437-1444.
95. Ong, C. B., Mohammad, A. W., Rohani, R., Baabdad, M. M., and Hairom, H. H. (2016). Solar photocatalytic degradation of hazardous Congo red using low temperature synthesis of zinc oxide nanoparticles. *Process Safety and Environmental Protection*, 738(9), 1-9.
96. Zuurro, A., Fidaleo, M., and Lavecchia, R. (2012). Response surface methodology analysis of photodegradation of sulfonated diazo dye Reactive Green 19 by UV/H₂O₂ process. *Journal of Environmental Management*, 127, 28-35.
97. Ahmad, M. A., and Rahman N. K. (2011). Equilibrium kinetics and thermodynamic of Remazol Brilliant Orange 3R dye adsorption on coffee husk based activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, 170(1), 154-161.
98. Tarım, Y. (2005). *Organik Kökenli Tekstil Boyalarının Sulu Ortamlardan Uzaklaştırılmasında Trametes Trogii'nin Kullanılması*, Yüksek Lisans Tezi, Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırıkkale, 48-52.
99. Chiou, M. S., and Chuang, G. S. (2006). Competitive adsorption of dye metanil yellow and RB15 in acidic solutions on chemically cross-linked chitosan beads. *Chemosphere*, 62(5), 731-740
100. Özer, A., Özer, D., and Ekiz, H. I. (1999). Application of freundlich and langmuir models to multistage purification process to remove heavy metal ions by using *Schizomeris leibleinii*. *Process Biochemistry*, 34(9), 919-927.
101. Shukla, A., Zhang, Y., and Dubey, P. (2002). The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water. *Journal of Hazardous Materials*, 95(1), 137-152.



EKLER

EK-1. Boyar maddelerin kalibrasyon grafiği verileri

Çizelge 1.1. Congo Red boyar maddesi için kalibrasyon grafiği verileri

Absorbans (A)	C (mg/mL)
1,205	0,04
0,898	0,03
0,727	0,025
0,6	0,02
0,297	0,01
0	0

Çizelge 1.2. Reactive Green 19 boyar maddesi için kalibrasyon grafiği verileri

Absorbans (A)	C (mg/mL)
1,042	0,025
0,854	0,02
0,619	0,015
0,416	0,01
0,216	0,005
0	0

Çizelge 1.3. Remazol Brilliant Orange 3R boyar maddesi için kalibrasyon grafiği verileri

Absorbans (A)	C (mg/mL)
1,134	0,025
0,911	0,02
0,638	0,015
0,422	0,01
0,228	0,005
0	0

EK-2. Boyar maddelerin farklı pH değerleri için biyosorpsiyon kapasitesi ve % giderim değerleri

Çizelge 2.1. Congo Red boyar maddesi için farklı pH değerlerindeki biyosorpsiyon kapasitesi ve % giderim değerleri

pH	q (mg /g)	% Giderim
4	1,56	37
5	1,71	40
6	1,91	46
7	1,16	28
8	0,98	24
9	0,97	24

Çizelge 2.2. Reactive Green 19 boyar maddesi için farklı pH değerlerindeki biyosorpsiyon kapasitesi ve % giderim değerleri

pH	q (mg /g)	% Giderim
4	0,05	1,3
5	0,11	2,7
6	0,18	4,6
7	0,16	4,0
8	0,11	2,7
9	0,11	2,6

Çizelge 2.3. Remazol Brilliant Orange 3R boyar maddesi için farklı pH değerlerindeki biyosorpsiyon kapasitesi ve % giderim değerleri

pH	q (mg /g)	% Giderim
4	0,08	1,8
5	0,15	3,2
6	0,29	5,9
7	0,26	5,7
8	0,08	1,7
9	0,10	2,3

EK-3. Boyar maddelerin farklı başlangıç boyar madde derişimleri için biyosorpsiyon kapasitesi ve % giderim değerleri

Çizelge 3.1. Congo Red boyar maddesi için farklı başlangıç boyar madde derişimi verileri

C (mg/mL)	q (mg/g)	% Giderim
0,01	1,34	32
0,02	1,90	46
0,03	4,24	65
0,04	4,91	75

Çizelge 3.2. Reactive Green 19 boyar maddesi için farklı başlangıç boyar madde derişimi verileri

C (mg/mL)	q (mg/g)	% Giderim
0,01	0,05	2,5
0,02	0,15	4,6
0,03	0,29	7,3
0,04	0,58	9,2

Çizelge 3.3. Remazol Brilliant Orange 3R boyar maddesi için farklı başlangıç boyar madde derişimi verileri

C (mg/mL)	q (mg/g)	% Giderim
0,01	0,08	3,8
0,02	0,17	4,9
0,03	0,29	5,9
0,04	0,50	7,7





GAZİ GELECEKTİR..